

06

Влияние индуцированной нагрузкой поглощения кислорода $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ на механические свойства системы „Полиимид— $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ “

© А.Д. Мурадов, А.А. Кырыкбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040 Алматы, Казахстан
e-mail: abyl.muradov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 26 июля 2017 г.)

Исследовано влияние процессов поглощения кислорода наполнителями из дисперсного порошка высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) концентрациями 0.05, 0.1, 0.5 mass.% на механические свойства полиимидных композиционных материалов (ПКМ) в виде пленок. Установлено, что между частицами наполнителя и матрицей образуется адсорбционно- граничный слой, состоящий из совокупности нескольких переходных слоев с изменяющейся структурой. Обнаружено резкое возрастание относительного удлинения ($\Delta\epsilon_c$) у ПКМ с YBCO наполнителями в виде скачка ($\Delta\epsilon_c$) в области нагрузок 40–47 МПа, которое связано с тем, что связи между макромолекулами матрицы и молекулами, находящимися вблизи верхнего граничного слоя разрываются, приводя к скачку удлинения. Увеличение концентрации наполнителя приводит к повышению жесткости связи между макромолекулами в граничных слоях и ведет к смещению $\Delta\epsilon_c$ в область низких напряжений и к уменьшению его величины.

DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45904.2457

В полимерных композитных материалах, к которым относится и система „Полиимид— $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ “ (ПИ—YBCO), интенсивность процессов деформирования, вязкого течения и разрушения имеют резкую зависимость в виде экспоненты или скачка от температуры, от давления, от дозы радиационного облучения, или от других параметров.

Указанные процессы представляют собой последовательность элементарных актов за счет локальных флуктуаций тепловой энергии достаточных для преодоления энергетического потенциального барьера U_i . Механизм этих элементарных актов основывается на фундаментальные положения флуктуационной динамики [1].

В работах [2–4] определены значения U_i для полимеров в области их стеклования, которые достигают 5–10 eV и более. По сравнению с энергиями межмолекулярного (межмолекулярного) взаимодействия в конденсированных средах, которые не превышают ~ 1 eV, эти значения U_i значительно выше.

Такое значительное различие между этими энергиями связано с тем, что скооперированные между собой элементарные акты образуют сложную группу и значение U_i является суммой барьеров, входящих в такое объединение. С другой стороны, это можно объяснить тем, что помимо потенциального барьера учитывается и энтропийная составляющая.

Известно, что в полимерных композитах усиливающий элемент вводится в матрицу в виде макроскопических волокон или зерен, которые равномерно распределяются по объему. Тем самым материал представляет собой молекулярный раствор элементов в гибкой матрице [5]. В работах [6,7] показано, что механические свойства таких материалов существенно зависят от содержания и состава наполнителей.

Такие полиимидные композиционные материалы (ПКМ) могут обладать уникальными свойствами, сочетая преимущества высокотемпературных сверхпроводящих проводников (ВТСП) и полимеров: структурное совершенство поликристаллитов и механическая прочность и пластичность полимеров, химическая стойкость к воздействию агрессивных сред и др. [8].

Известно, что образец $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) уменьшает объем при поглощении кислорода [9]. Поэтому, согласно принципа Ле-Шателье, такое уменьшение объема образцом под действием внешней нагрузки должно сопровождаться не выделением, а поглощением кислорода из окружающей среды.

Равновесное давление кислорода в полимерной матрице над образцом YBCO на несколько порядков превосходит равновесные давления иттрия, бария и меди. Изменения в достаточно широком диапазоне параметров системы образец—растворенная газовая фаза в полимере практически меняет содержание одного кислорода в образце. Тогда релаксация системы образец YBCO—растворенная газовая фаза в матрице связана только с кислородным обменом и условием равновесия является равенство химических потенциалов атомов кислорода газовой фазы и образца.

Приращение химического потенциала атома кислорода, связанное с действием нагрузки к изолированному изотропному образцу при постоянной температуре, согласно термодинамике, определяется выражением

$$\Delta\mu_0 = v \cdot \Delta\sigma, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma$ всесторонняя нагрузка (давление), v — уменьшение объема образца при удалении из него одной частицы (зависимостью v от деформации пренебрегаем).

Для простого вещества величина v поддается простому вычислению. Для сложного вещества это не так, что ограничивает возможность использования выражения (1). Поэтому введем другое определение v — это работа, которую производит нагрузка при удалении частицы из образца, т.е. величина v приобретает физический смысл изменения (точнее уменьшение) объема образца при удалении одной частицы. Это утверждение справедливо, когда выражение $\Delta\mu_0$ определено при постоянной нагрузке (в виде дифференцирования по числу частиц приращения свободной энергии Гельмгольца). Значения v , определенные при постоянном объеме и постоянной нагрузке, практически совпадают и поэтому этим можно пренебречь.

„Уменьшение“ объема элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при удалении из нее атома кислорода по разным источникам составляет $-(3-9) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Отрицательный знак связан с тем, что удаление атома кислорода вызывает не уменьшение, а увеличение объема образца наполнителя.

В работе [10] произведена оценка величины $\Delta\mu_0$ с учетом указанного значения v для случая воздействия одноосной нагрузки $\Delta\sigma = 10^7 \text{ Па}$, приложенной к основанию цилиндрического либо призматического изотропного образца. Удаление кислорода приводит к одинаковому изменению размеров образца по всем трем направлениям. В этом случае приращение химического потенциала атома кислорода в образце составит $\Delta\mu_0 = -(0.1-0.3) \text{ меВ}$. Приложение нагрузки к образцу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ практически мгновенно выведет систему образец–газовая фаза в полимере из равновесия, которое восстанавливается за счет поглощения кислорода образцом. Равновесное приращение химического потенциала атомов кислорода в образце составит $\Delta\mu$, для которого, исходя из условия равновесия системы, можно записать выражение

$$\mu + \Delta\mu = \mu + \Delta\mu_0 + (d\mu/dx), \quad (2)$$

где $d\mu/dx$ — скорость изменения химического потенциала атомов кислорода в YBCO в зависимости от содержания в нем кислорода.

Величину $d\mu/dx$ можно определить из известных экспериментальных зависимостей $p(x)$ [11].

Состояние ненагруженного образца характеризуется параметрами (μ, x) . Приложение нагрузки мгновенно изменит параметры состояния образца на $(\mu + \Delta\mu_0, x)$. Образец становится неравновесным по отношению к газовой фазе в полимерной матрице, химический потенциал которой μ , а содержание кислорода x .

Восстановление равновесия сопровождается изменением параметров до $(\mu + \Delta\mu, x + \Delta x)$, которые соответствуют равновесию в нагруженной системе. Такое изменение состояния образца сопровождается уменьшением кислорода в газовой фазе матрицы и соответствующим его увеличением в образце.

В работе [10] определено выражение для равновесного значения приращения химического потенциала атомов

кислорода:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 \left(\frac{V^*}{V^{\text{eff}}} + 1 \right)^{-1}, \quad V^{\text{eff}} = \frac{mkRT^2}{4Mp \left(\frac{d\mu}{dx} \right)}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, p и V^* — парциальное давление кислорода и объем газа над образцом, m и M — масса и молекулярная масса образца, $d\mu/dx$ — наклон экспериментальной кривой $\mu(x)$, равный при 1000 К и $x = 0.455$ примерно 1 еВ.

При $V^* \ll V^{\text{eff}}$, когда содержание кислорода в образце YBCO не может существенно измениться, определяемая величина $\Delta\mu$ практически совпадает с $\Delta\mu_0$.

Многочисленные исследования изучения свойств таких материалов в настоящее время еще не дали общепринятой физической и математической теории. На прочность таких полимерных композитных материалов при их разрыве существенно влияет плотность поперечных связей и способность их к кристаллизации, действие наполнителя и исходный молекулярный вес [12–15].

Различные наполнители не одинаково действуют на полимерную матрицу. Вид используемых наполнителей и их концентрации существенно влияют на прочностные и пластические свойства полимерных композитов. Целью настоящей работы является установление закономерностей взаимодействия матрицы и наполнителя в системе полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в результате физических воздействий, которые представляют как научный, так и практический интерес для понимания его физико-механического поведения.

Методика эксперимента

Полиимид, являющийся представителем циклоцепных гетероциклических полимеров, был выбран в качестве матрицы. Макромолекулы полиимидов имеют периодически повторяющиеся массивные полярные группы $(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-)$, которые приводят к сильным межмолекулярным взаимодействиям типа жесткоцепного. Они входят в состав структурного звена макромолекулы (рис. 1).

Полиимид обладает наиболее высокой среди всех полимеров температурной устойчивостью, выдерживая температурные воздействия до 673 К, и не теряет гибкости при температурах жидкого азота, что связано с

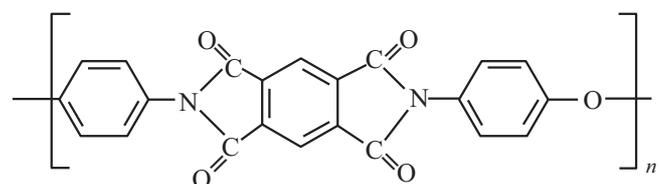


Рис. 1. Структурная формула макромолекулы полиимида.

наличием неопределенной пары электронов у гетероатома в цикле (у азота) и атомов с высокой электроотрицательностью (кислород в карбонильных группах) [16]. Для него характерны: высокая прочность на разрыв (150–180 МПа), при этом относительное удлинение составляет 70–90%, отличные электроизоляционные свойства, химическая стойкость и несгораемость [17]. Он относится к среднечастотным диэлектрикам. Диэлектрическая проницаемость его лежит в области 3–3.5 и мало зависит от частоты и температуры. У него характерный низкий коэффициент трения (0.05–0.17 по стали) и весьма высокая для органических полимеров теплопроводность [17].

Механические свойства ПКМ зависят как от выбора наполнителя, так и его концентрации (C) [16]. На этих положениях и основывается принцип выбора используемого в работе вида наполнителя и его концентрации.

Введение небольшого количества ($C < 10\%$) дисперсного наполнителя в полимер способствует некоторому повышению его прочности прямо пропорционально концентрации введенного инграндиента [17]. Дальнейшее же увеличение концентрации ($C > 10\%$) снижает прочность композиционных материалов, т.е. введение в небольших количествах таких наполнителей приводит к изменению физико-химических взаимодействий в полимере–матрице, вызывая изменение его механических свойств.

Учитывая вышеуказанные особенности изменения прочности этого композитного материала, мы выбрали наполнитель дисперсного типа — мелкокристаллический порошок высокотемпературного сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, полученного диспергированием, с концентрациями: 0.05, 0.1 и 0.5 mass.%.

Гранулометрический анализ этого порошка показал, что на ~ 80 mass.% он состоял из частиц размерами 1–10 μm . Образцы ВТСП испытывали переход в сверхпроводящее состояние при $T_c = 90$ К с шириной перехода $\Delta T_c = 1.5$ К.

Выбор данного ВТСП материала в качестве наполнителя был обусловлен тем обстоятельством, что у него подавляющее большинство локальных состояний связаны с заряженными дефектами. Концентрацию же дефектов у него можно контролировать путем введения атомов кислорода. Они будут проявляться в виде заряженных центров, которые существенно отражаются на электронно-структурном состоянии ПКМ.

С другой стороны, в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в позициях O4 и O5 содержание лабильного кислорода может меняться в максимально широких пределах: от $x = 0$ до $x = 1$. При $x = 1$ образуется орторомбическая структура O–I данного соединения в виде металлической фазы, представляющая собой сверхпроводник с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 90$ К. В этом состоянии у него вдоль оси b кислородные позиции O4 в цепочках $\dots-Cu1-O4-Cu1-\dots$ почти все заполнены, а вдоль оси a позиции O5 в цепочках $\dots-Cu1-O5-Cu1-\dots$ почти

все вакантны. ВТСП обладает тетрагональной структурой T , при $x = 0$, и он является диэлектриком. В этом состоянии для него характерно то, что кислородные позиции O4 и O5 вакантны, включая орторомбическую O–II–фазу ($x \sim 6, 5$) с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 60$ К.

Композитные пленки с гомогенной структурой были получены следующим образом: определялась масса навески YBCO, исходя из выбранных концентраций второго компонента ПКМ. Смесь полиимидного лака с полиэфирной смолой заданной пропорции помещалась в трехгорлую колбу и заливалась м-крезолом. Смесь перемешивалась с равномерным нагревом до 170°C. После получения вязкого раствора его разбавляли до 7% и добавляли рассчитанную навеску наполнителя. Полученный раствор перемешивался в течение 2 h при температуре 170°C. Далее полученную смесь выливали на стеклянную подложку и выкатывали из нее пленку заданного размера, которую сушили при 100°C в муфельной печи.

Полученные образцы представляли собой пленки ПКМ с различными концентрациями наполнителя и толщинами (d): а) $C = 0.05$ mass.%, $d = 75 \mu\text{m}$; б) $C = 0.1$ mass.%, $d = 85 \mu\text{m}$; в) $C = 0.5$ mass.%, $d = 82 \mu\text{m}$. Чистый полиимид брался в качестве контрольного образца с $d = 40 \mu\text{m}$. Образцы в виде параллелепипедальных пленок имели рабочую область длиной 50 mm, шириной 5 mm.

Механические испытания проводились на испытательной разрывной машине INSTRON 5982 со скоростью раздвижения зажимов 0.05 mm/min.

Исследуемые пленки специальными зажимами прикреплялись к раздвижным механизмам разрывной машины. Испытания материалов проводились в виде одноосного растяжения при постоянной нагрузке и температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительной влажности воздуха $(45 \pm 5)\%$. Воздействие механической нагрузки осуществлялась до полного разрыва образцов. Погрешности измерения нагрузки и деформации составляли $\pm 0.5\%$ от измеряемой величины [18].

Управление испытательной машиной осуществлялось посредством программного обеспечения Instron Bluehill 3, которое поставлялось совместно с универсальной испытательной машиной Instron 5982. Оно предназначалось для проведения испытания материалов и обладает интуитивно-понятным web-оформлением. С помощью данного программного обеспечения задавались параметры испытания, управление системой, сбор и анализ данных, полученных в ходе испытания.

Эксперименты по исследованию механических свойств композитных материалов были проведены согласно ГОСТ Р 50583-93 и американскому стандарту D 3039/D 3039M–00.

Спектральные исследования методом рамановской спектроскопии были выполнены при комнатной температуре на спектрометре NT-MDT NTEGRA Spectra в конфигурации Inverted. Источником излучения являлся

лазер с длиной волны 630 nm. Материалы устанавливались и закреплялись на оптической подложке. Сканирование производилось методом накопления, для снижения уровня шумов, со временем экспозиции 30 и 100 s и периодом 1 s. Количество точек сканирования вдоль каждой оси составляло 600×600 .

ИК-спектры были сняты по стандартной методике при комнатной температуре на спектрофотометре „Jasco IR-810“ (Япония) в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Измерение вязкости растворов полимеров осуществляли в м-крезоле на вискозиметре Убеллоде при 20°C , концентрация раствора составляла 0.5 dl/g.

Результаты эксперимента

На рис. 2 представлены результаты испытаний на растяжение полиимидной пленки, при комнатной температуре. На первой стадии приложения нагрузки ($\sigma = 0\text{--}1\text{ MPa}$) наблюдалось резкое возрастание относительного удлинения (ε) пленки примерно на $\sim 3\%$. Такое поведение образца связано с тем, что в нем развивается вынужденная эластичность, связанная с разворотом глобул и макромолекул в длинные цепи вдоль направления действия приложенной нагрузки [19].

На второй стадии действия нагрузки ($\sigma = 1\text{--}40\text{ MPa}$) наблюдалось медленное равномерное возрастание относительного удлинения пленки. Такое изменение удлинения вызвано постепенным выпрямлением макромолекул и их растяжением в виде волокон в направлении течения полимера и оно подчиняется линейному закону [19].

На третьей стадии ($\sigma > 40\text{ MPa}$) нагрузка приводит к разрыву молекулярных связей между бензолными кольцами макромолекул, и полимер деструктурируется. Этим и объясняется резкий быстрый рост относительного удлинения материала, который завершился разры-

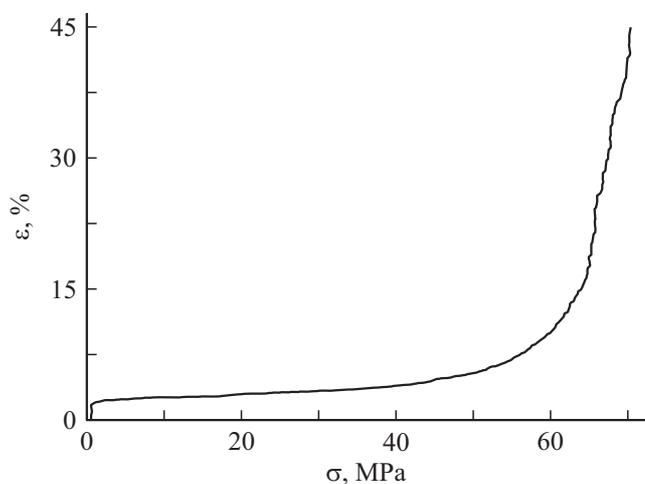


Рис. 2. Влияние нагрузки σ , приложенной к полиимидной пленке, на ее относительное удлинение ε при комнатной температуре.

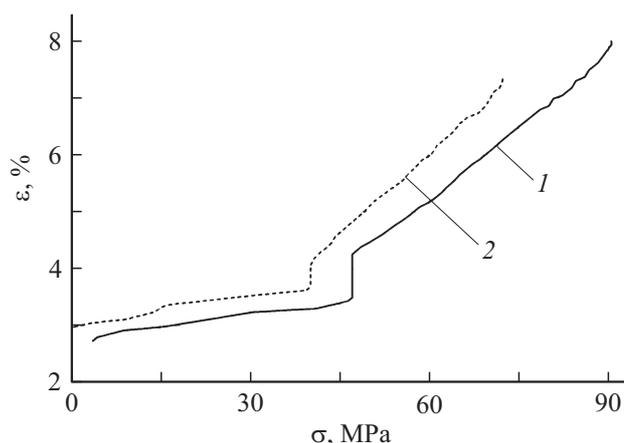


Рис. 3. Влияние нагрузки σ , приложенной к полиимидным композитным материалам с различным содержанием УВСО, на их относительное удлинение ε при комнатной температуре: 1 — $C = 0.1\text{ mass.}\%$, 2 — $0.5\text{ mass.}\%$.

вом пленки, при значении приложенного напряжения $\sigma \approx 70\text{ MPa}$ и относительном удлинении $\varepsilon \approx 45\%$.

Результаты механических испытаний полиимидного композитного материала с ВТСП наполнителем при комнатной температуре представлены на рис. 3.

Сравнение зависимостей $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$ данного композитного материала и чистой полиимидной пленки (рис. 2) показывает, что введение УВСО наполнителя в полиимид вызывает у него резкое изменение пластических и прочностных свойств. Пластические свойства ПКМ ухудшаются на 37 и на 37.7% (соответственно кривые 1 и 2 на рис. 2), и одновременно увеличивается прочность на 20 МПа для малых концентраций наполнителя ($C = 0.1\text{ mass.}\%$), а для $C = 0.5\text{ mass.}\%$ уменьшается на 2 МПа по сравнению с полиимидной пленкой.

Видно влияние концентрации ВТСП наполнителя на физико-механические свойства ПКМ. Увеличение концентрации наполнителя от 0.1 до 0.5 mass.% приводит к уменьшению предела прочности ПКМ с $\sigma \approx 90\text{ MPa}$ до $\approx 68\text{ MPa}$. При этом ухудшаются и пластические свойства материала, так, относительное удлинение уменьшается с $\varepsilon \approx 8$ до $\approx 7.3\%$.

Обнаружено резкое возрастание относительного удлинения ($\Delta\varepsilon_c$) в виде скачка в области нагрузок 40–47 МПа, для образцов ПКМ с УВСО наполнителями (рис. 3). С увеличением концентрации наполнителя $\Delta\varepsilon_c$ смещается в область низких напряжений и ведет к уменьшению его величины. Так, для $C = 0.1\text{ mass.}\%$ $\Delta\varepsilon_c$ составляет 0.75%, а для $C = 0.5\text{ mass.}\%$ $\Delta\varepsilon_c = 0.5\%$.

Влияние изменения строения макромолекул полимера–матрицы с введением ВТСП наполнителя и на его механические свойства нами были изучены путем сравнительного анализа рамановских и ИК-спектров исходного полиимида и композитного материала с УВСО наполнителем, представленные на рис. 4–6.

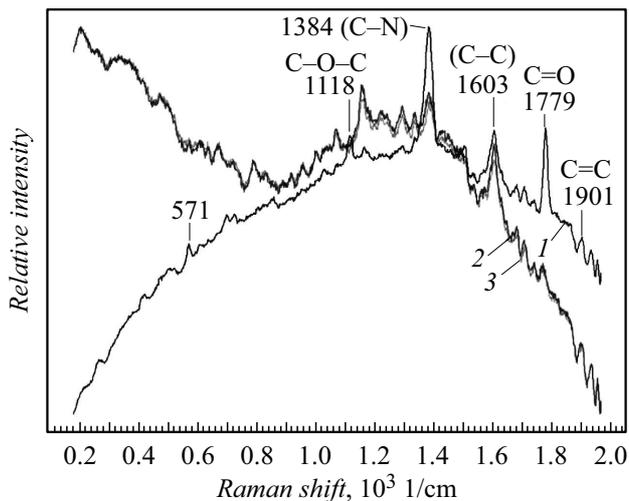


Рис. 4. Рамановские спектры полиимида (1) и системы полиимид–YBCO с различным содержанием YBCO (2, 3): 2 — $C = 0.1$, 3 — $0.5 \text{ mass.}\%$.

Введение в полиимид YBCO наполнителя вызывает образование новых спектральных линий в его рамановском спектре с сильным изменением интенсивностей имевшихся линий (рис. 4).

В области $300\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ появляются новые спектральные линии, присущие YBCO, соответствующие их деформационным колебаниям, которые подтверждаются результатами работы [20]. Так, в области $300\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ возникшие спектральные линии принадлежат деформационным колебаниям связей C–N и C=O в YBCO, а линии в области $450\text{--}470 \text{ cm}^{-1}$ характерны ионам кислорода O^{2+} и O^{3-} в YBCO. Такие полученные результаты подтверждаются результатами работ [21,22].

Необходимо отметить, что значительное уменьшение амплитуды деформационных колебаний цепочек C–N и C=O связано с тем, что атомы кислорода в них активно участвуют во взаимодействиях с ВТСП наполнителем, образуя граничный слой между матрицей и наполнителем. Это подтверждается результатами работы [20]. В то же время образующийся развитый поверхностный слой обладает особыми свойствами и тем самым существенно влияет на свойства самого ПКМ из-за структурной активности наполнителя [23]. Этот граничный слой обладает свойствами отличными от свойств полимера в объеме [23]. В целом изменение физических свойств ПКМ осуществляется не только за счет увеличения концентрации наполнителя, но и за счет изменения концентрации полиимида в граничных слоях. В итоге данные процессы и отражаются на резком изменении прочности и пластичности ПКМ [20].

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [21,22]. Возникшие пики при $450\text{--}470 \text{ cm}^{-1}$ характерны ионам кислорода в YBCO [21,22].

Сильное изменение интенсивностей спектральных линий, присущих полиимиду, происходит начиная с

концентрации наполнителя $0.1 \text{ mass.}\%$. Интенсивности спектральных линий уменьшаются в областях: $1880\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ (C=C) на $\sim 50\%$; $1760\text{--}1780 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) на $\sim 45\%$; 1380 cm^{-1} (C–N) на $\sim 18\%$. В то же время в области 570 cm^{-1} наблюдается увеличение интенсивности спектральных полос на $\sim 55\%$.

Увеличение концентрации наполнителя от $0.1 \text{ mass.}\%$ до $0.5 \text{ mass.}\%$ не вызывает существенных изменений в линиях Рамановского спектра (рис. 4).

В работах [24,25] показано, что в пленках из полиимида амплитуды колебаний цепочек C–N в области 1380 cm^{-1} и цепочек C=O в области $1760\text{--}1780 \text{ cm}^{-1}$ существенно зависит от содержания в них кислорода и ее изменение связано с изменением доли кислорода в полимере–матрице. Основываясь на полученных данных и результатах работ [24,25], можно заключить, что атомы кислорода активно взаимодействуют с высокотемпературным наполнителем посредством образования граничного слоя между матрицей и наполнителем.

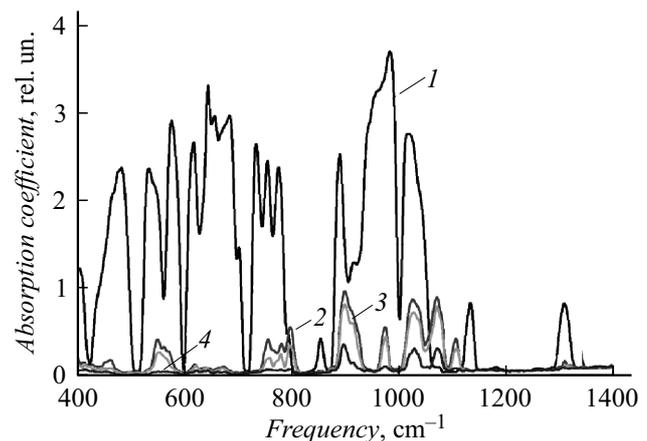


Рис. 5. ИК спектры полиимида (1) и системы полиимид–YBCO с различным содержанием YBCO (2–4): 2 — $C = 0.05$, 3 — 0.1 , 4 — $0.5 \text{ mass.}\%$.

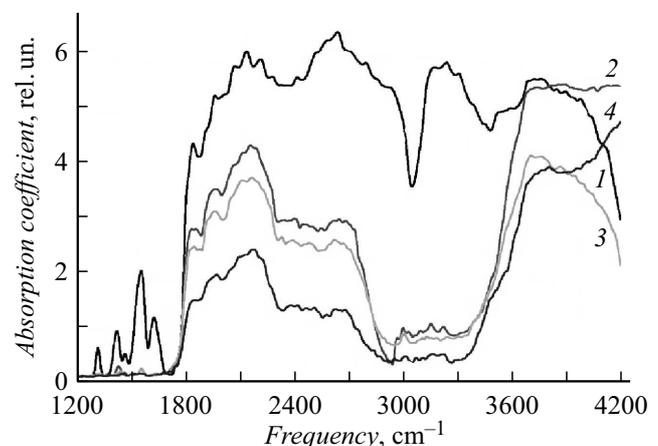


Рис. 6. ИК спектры полиимида (1) и системы полиимид–YBCO с различным содержанием YBCO (2–4): 2 — $C = 0.05$, 3 — 0.1 , 4 — $0.5 \text{ mass.}\%$.

Вязкостные характеристики полиимида в присутствии различных добавок

Добавка	$\eta_{\text{пр}}, 0, 5\%, \text{dl/g}$ ПИ _{AD+DADFE(DMFA)} , 25°С
–	0.70
MgO	0.88
CaO	1.22
BaO	0.67
CuO	0.95
PbO	0.70
ZnO	0.85

Проведенные исследования по изучению изменения приведенной вязкости полиимида с введением оксидов металлов второй группы подтвердило существование активного взаимодействия между полимером и наполнителем. Вязкость полиимида с введением оксидов возрастает (см. таблицу). Это указывает на то, что оксиды металлов оказывают каталитическое воздействие на ход реакции имидизации по механизму основного катализа.

На рис. 4 и 5 представлены ИК спектры поглощения полиимида и системы полиимид–YBCO. В спектре полиимидной пленки имеются максимумы в областях 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238 и 3304 cm^{-1} и широкая полоса минимума в области 2900–3170 cm^{-1} .

Полосы 2634, 3238, 3304 cm^{-1} обусловлены связанными валентными колебаниями ОН-групп, имеющими водородную связь. Наличие в макромолекуле гидроксильной группы подтверждается также тем, что в области 600–900 cm^{-1} наблюдаются полосы деформационных колебаний связи $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ ароматического кольца при 689, 738, 760, 780, 861 cm^{-1} . По данным [26], эти полосы характерны для колебаний связи $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ в аренах. Пик при 1324 cm^{-1} относится к вторичным слабым деформационным колебаниям ОН-группы. Полосы при 620, 647 cm^{-1} по типу относятся к алкинам и соответствуют деформационным колебаниям связи $\equiv\text{C}-\text{H}$. Полосы при 897, 992 cm^{-1} относятся к соединениям алкенов и вызваны деформационными колебаниями связи $=\text{C}-\text{H}$. Полосы при 1128, 1146 cm^{-1} связаны с валентными асимметричными колебаниями связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, относящиеся к простым алифатическим эфирам. Пик при 1421 cm^{-1} вызван валентными симметричными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ -связи, а при 1555 cm^{-1} — средними деформационными колебаниями $\text{N}-\text{H}$ -связи.

Введение в полиимид ВТСП наполнителя приводит к существенному уменьшению интенсивности ИК спектра (рис. 5, 6).

В то же время в области частот 400–1400 cm^{-1} не наблюдается значительного отличия между спектрами ПКМ с концентрациями YBCO 0.05 и 0.1 mass.% (рис. 6). Увеличение же концентрации YBCO в ПКМ вызывает соответствующее уменьшение интенсивности спектра, а

в диапазоне частот 2300–3300 cm^{-1} , пики характерные для алкинов и ассоциированных групп $\text{O}-\text{H}$, вообще исчезают (рис. 5). У всех образцов ПКМ с ВТСП наполнителем характерно появление широкой полосы поглощения 2850–3350 cm^{-1} , обусловленной наличием кристаллогидратов Cu , Y , Ba , которое наблюдалось и в работе [27].

У ПКМ с малыми концентрациями YBCO (0.05 и 0.1 mass.%) пики полиимидной пленки в интервале от 484 до 861, 992, 1146, 1324 cm^{-1} , связанные с замещенными бензольными кольцами, частично сохраняются. Увеличение же концентрации до 0.5 mass.% приводит к полному их исчезновению. Это указывает на изменения в структуре макромолекулы, вызванные введением YBCO наполнителя. В результате происходят соответствующие изменения механических свойств у ПКМ, представленные на рис. 3.

Обсуждение результатов

В высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ существует аномально высокая окислительная способность пары $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, действие которой усиливается в условиях повышенных температур во время формирования композита. Наличие подобного химического взаимодействия в комплексах было доказано в работе [28]. Поэтому появление пиков при 450–470 cm^{-1} в рамановском спектре обусловлено взаимодействием этих пар, находящихся на поверхности кристаллов YBCO, с ионами кислорода, взятыми из полимера–матрицы.

Рамановские спектры пленок полиимида рассматривались в работах [29,30] и было показано, что амплитуды колебаний цепочек ($\text{C}-\text{N}$) (при 1380 cm^{-1}) и ($\text{C}=\text{O}$) (при 1760–1780 cm^{-1}) существенно зависят от содержания кислорода в их структуре и изменения их связаны с изменением доли кислорода в полимере. Основываясь на полученных данных и результатах работ [29,30], можно заключить, что атомы кислорода активно участвуют во взаимодействии с ВТСП наполнителем посредством образования граничного слоя между матрицей и наполнителем.

Структурная активность дисперсного наполнителя по отношению к полимеру–матрице приводит к образованию вокруг частицы наполнителя развитого поверхностного слоя полимера с особыми свойствами [25]. Свойства композитных материалов существенно зависят от особенностей поведения этого слоя [25].

Содержание кислорода в структуре полиимида оказывает существенное влияние на механические свойства пленок из них [29]. Установленное нами значительное ухудшение пластических свойств ПКМ образцов вызвано воздействием YBCO наполнителя на структуру макромолекул полиимида путем увеличения содержания в нем кислорода (рис. 2, 3).

В диапазоне $2300\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ИК спектров ПКМ пики характерные для алкинов и ассоциированных групп О–Н полиимида, исчезают с введением наполнителя. Аномально высокая окислительная способность пары Cu^{3+}/Cu^{2+} , находящейся на поверхности кристаллов $YBCO$, и обуславливает такое поведение этих пиков, что вызвано взаимодействием этих пар с ионами кислорода, взятыми из граничного слоя полимера. Вышеуказанные особенности изменения рамановского и ИК спектров подтверждают наши утверждения об особых свойствах и структуре граничного слоя.

Увеличение концентрации наполнителя в ПКМ ведет к росту доли граничного слоя вокруг кристаллов $YBCO$. Количественные изменения граничного слоя приводят к повышению кристалличности полимерного материала, сопровождающиеся значительным понижением его пластических свойств (рис. 2, 3). Такие изменения механических свойств ПКМ связаны с ростом сорбционного взаимодействия звеньев макромолекул полиимида с поверхностью наполнителя $YBCO$ в адсорбционно-граничном слое.

Согласно [17], граничный слой дисперсных наполнителей оказывает существенное влияние на когезионное и адгезионное разрушение полимерных композитных материалов в объеме и на границе раздела, а также и на характер и величины напряжений, возникающих в матрице. Одним из основных факторов упрочнения таких материалов является изменение свойств полимера в тонких прослойках между частицами наполнителя. В результате сорбционного (или хемосорбционного) взаимодействия звеньев макромолекул полимера с поверхностью наполнителя они частично утрачивают сегментальную подвижность — полимер в пограничных слоях становится более жестким и меняется спектр времен релаксации.

Проведенные нами исследования механических свойств и анализ рамановских и ИК спектров системы полиимид– $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ показывают, что описанная в работе [17] трехэлементная структурная модель дисперсно-наполненных полимеров с кубической упаковкой частиц в нашем случае не полностью описывает свойства изменения системы и ее надо дополнить. Изменения механических свойств системы полиимид– $YBCO$ при $C < 0.1\text{ mass.}\%$, показывают, что объемное деформирование обеспечивается наполнителем, полимер–матрицей и граничным слоем полимера. Это полностью совпадает с трехэлементной моделью дисперсно-наполненной полимерной системы описанной в работе [17]. Увеличение концентрации наполнителя от 0.1 до $0.5\text{ mass.}\%$ приводит объем полимер–матрицы, находящийся в несвязанном с ВТСП состоянии, к постепенному переходу в состояние граничного слоя и при $C \sim 0.5\text{ mass.}\%$, он становится равным нулю.

Свойства граничного слоя отличаются от свойств полимера в объеме. Поэтому изменение физико-механических свойств композитного материала в области $0.1 \leq C \leq 0.5\text{ mass.}\%$ осуществляется не только за счет увеличения концентрации наполнителя, но и за счет

относительного увеличения количества полиимида, находящегося в граничных с частицами ВТСП слоях.

Это значит, что граничный слой между наполнителем и полимером–матрицей должен состоять из нескольких переходных слоев, имеющих сложную структуру, и различные физико-механические свойства на различном удалении от поверхности наполнителя. Такой поверхностный слой обладает определенной толщиной δ и состоит из нескольких малоподвижных слоев макромолекул, которые могут быть упакованы более или менее плотно, чем в остальной массе полимера. В пределах такого граничного слоя осуществляются изменения по составу переходных слоев макромолекул от фазы, прилегающей к поверхности наполнителя, к неизменному под его влиянием объему полимера–матрицы.

В работе [30], учитывая особенности поведения системы полиимид– $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, была предложена четырехэлементная структура модели дисперсно-наполненных полимеров. Общая объемная доля полимерной матрицы в граничном слое представляется в виде суммы следующих элементов: 1) доли свободной полимерной части связующего, идущей на раздвижку частиц; 2) доли недоступной полимерной части связующего, заключенной между частицами; 3) доли полимерной части, находящейся в адсорбционно-граничном слое, толщиной $\Delta\delta < \delta$; 4) доли полимерной части связующего, находящейся в наружном граничном слое толщиной δ .

Граничный слой представляет собой тонкий адсорбционно-граничный слой с особыми свойствами ($\sim 100\text{ \AA}$), плотно прилегающий к частице наполнителя, и суммы слоев различной структуры (наружный граничный слой) со свойствами, отличными от структуры и свойств полиимида в объеме. В целом граничный слой представляет собой совокупность нескольких переходных слоев, с изменяющейся структурой по мере удаления от поверхности наполнителя. С удалением от наполнителя слой с модифицированной надмолекулярной структурой обладают физическими параметрами полимера, близкими к их объемным значениям. Переходные слои представляют собой переменный ряд энергетических потенциальных барьеров U_i , меняющийся в следующей последовательности: $U_1 < U_2 < \dots < U_n$, где U_1 — величина потенциального барьера адсорбционно-граничного слоя, а U_n — величина потенциального барьера слоя, соответствующего по параметрам объемным значениям полимера. Фактически вокруг наполнителя образуется не четырехэлементный граничный слой, а n -элементный.

Согласно [25], радиус взаимодействия структурно-активных наполнителей может достигать $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$. Связь наполнителя с полимер–матрицей осуществляется наружным граничным слоем, физико-химические свойства которого зависят от свойств адсорбционно-граничного слоя. В граничном слое макромолекулы полиимида могут стать более плотноупакованными вследствие взаимодействия с наполнителем. Поэтому пористость его может быть меньше, чем пористость полимера–матрицы в объеме.

С приложением нагрузки порядка 40–47 МПа в зависимостях $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$ появляется резкий скачок относительного удлинения (рис. 3). Это связано с тем, что связи между макромолекулами матрицы и молекулами, находящимися вблизи верхнего граничного слоя, разрываются, приводя к скачку удлинения. По мере увеличения концентрации наполнителя связи между макромолекулами в граничных слоях становятся более жесткими. Такое поведение молекул полиимида вызовет перемещение скачка относительного удлинения в область низких нагрузок с уменьшением величины скачка относительного удлинения ($\Delta\varepsilon_c$).

Механические свойства образца системы полиимид–YBCO при приложении нагрузок свыше 47 МПа полностью зависят только от измененных свойств полимера матрицы в недоступной полимерной части связующего, вызванных взаимодействием макромолекул с дисперсными частицами, а также приложенной нагрузки (рис. 3).

Приложение нагрузки к образцу вызывает уменьшение парциального давления кислорода в газовой фазе матрицы, а снятие нагрузки возвращает его к исходному значению, т.е. приложение нагрузки к образцу приводит к поглощению кислорода частицами наполнителя. Поглощение кислорода образцом происходит из адсорбционно-граничного слоя, изменения в составе которого автоматически отражаются на всем граничном слое, а в итоге на изменении свойств в целом системы полиимид–YBCO.

В YBCO электроны и дырки локализируются на элементах решетки, которые являются источником электронов, участвующих в образовании ионов кислорода. Здесь важным становится определение элемента решетки.

Анализ спектров электронных потерь [31] показал, что поглощение атомов кислорода образцом $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, состав которого меняется $0 < x < 0.5$, сопровождается уменьшением числа ионов Cu^{1+} и увеличением числа ионов Cu^{2+} . Поэтому в области $0 < x < 0.5$ источником электронов, участвующих в образовании ионов кислорода, являются ионы Cu^{1+} . В работе [10] показано, что кислородный обмен между газовой фазой и образцом наполнителя описывается квазихимической реакцией $O + 2Cu^{1+} \leftrightarrow O^{2-} + 2Cu^{2+}$, с учетом того, что $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{1+} - e$, то выражение можно представить в виде $O \leftrightarrow O^{2-} - 2e$, а условие равновесия записывается как

$$\mu = \mu_i - 2\mu_e, \quad (4)$$

где μ , μ_i и μ_e — химические потенциалы атомов кислорода, ионов кислорода и электронов соответственно.

Выражение (1) с учетом (4) приводит к выражению

$$\Delta\mu = v_a \cdot \Delta\sigma = v_i \cdot \Delta\sigma - 2v_e \Delta\sigma,$$

из которого уменьшение объема образца v_a можно представить в виде суммы ионного и электронного вкладов, т.е.

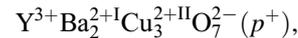
$$v_a = v_i - 2v_e. \quad (5)$$

Здесь v_i и v_e — уменьшение объема образца при удалении из него иона кислорода и электрона соответственно.

Величина v_e представляет собой изменение объема элементарной ячейки наполнителя при перемене валентности иона меди от 1+ до 2+, которое связано с изменением его диаметра. В работе [10] определена величина электронного вклада на изменение объема элементарной ячейки $v_a = 1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$.

Достижение содержания кислорода в YBCO $x = 0.5$ приведет ионы меди в слое CuO к валентности 2+ [34] и они не могут выполнять функцию источника электронов. Источником электронов становится сама кислородная подсистема.

В соединении $^{II}Cu - ^{III}O - ^{II}Cu$ присутствие иона $^{III}O^{2-}$ приводит к изменению валентности иона ^{II}Cu на двухвалентный. Происходит захват электрона ионом $^{III}O^{2-}$ на свободную валентную связь. В этом случае ион ^{III}O будет выступать в качестве акцептора. Тем не менее все связи иона $^{III}O^{2-}$ не достигают насыщения. Распределение валентностей в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ имеет следующий вид:



где p^+ — обозначение дырки, возникающая в валентной зоне кристалла. При этом можно считать $YBa_2Cu_3O_7$ собственным дырочным проводником. Такой вывод подтверждается расчетами энергетических зонных диаграмм работ [34,35]. Следовательно, концентрация дырок, приходящаяся на ячейку, по расчетам имеет значение $p = (abc)^{-1} = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Это также подтверждается в работах [34,35] измерениями электропроводности и эффекта Холла (при $T > T_c$).

Поглощение кислорода образцом сопровождается рождением дырок, согласно квазихимической реакции $O \leftrightarrow O^{2-} + 2p$ которой, уменьшение объема образца v_a определится выражением

$$v_a = v_i + 2v_p, \quad (6)$$

где v_p — уменьшение объема образца при исчезновении дырки.

Достижение содержания кислорода в YBCO $x = 0.55$ приведет переход образца из тетрагональной фазы в орторомбическую.

В работе [10] показано, что влияние этого перехода в области $0.5 < x < 0.8$ доминирует, а при $x > 0.8$ — отсутствует. При $x > 0.8$ наблюдается $v_a = 0$. Согласно (6), это происходит при условии $v_i = v_p = 0$.

Равенство нулю v_i и v_p , наблюдаемое при $x > 0.8$, означает, что эффективные локальные нагрузки, действующие непосредственно на ион кислорода и дырку, равны нулю ($\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_p = 0$). Поскольку уменьшение x сопровождается увеличением объема образца, по видимому, эти локальные нагрузки и, следовательно, величины v_i и v_p остаются близкими к нулю и при $x < 0.8$ [10].

Объяснение экспериментальной зависимости $v_a(x)$ в области $0.5 < x < 0.8$ дано в [10], где учитывается влияние фазового перехода без учета дырочного вклада. Этот фазовый переход связан со скачком энтропии при переходе атомов кислорода в слое CuO из разупорядоченного состояния в упорядоченное.

Энтропия и химический потенциал атомов кислорода разупорядоченного состояния (при $x < x_0$) определяются выражениями

$$s(x) = n^{-1}k \cdot \ln C_N^n, \quad \mu(x) = T \cdot s(x). \quad (7)$$

а для упорядоченного состояния (при $x > x_0$)

$$s(x) = \mu(x) = 0. \quad (8)$$

Здесь $x_0 = 0.55$ — точка фазового перехода, $s = S/n$ — энтропия, приходящаяся на одну частицу, $n = 0.5Nx$ — число частиц, N — число мест, на которые эти частицы могут размещаться.

Выражения (7) и (8) описывают модель фазового перехода YBCO, для которой зависимость энтропии от нагрузки может быть связана с зависимостью от нагрузки числа частиц, числа возможных мест размещения, а также точки фазового перехода. В нашем случае выполняется условие $V^* \ll V^{\text{eff}}$ и поэтому образец YBCO можно считать замкнутой системой.

Энтропийный вклад в приращение химического потенциала, связанный с действием нагрузки при постоянной температуре, согласно термодинамике, описывается выражением

$$\Delta\mu_s = v_s \cdot \sigma = T \cdot \frac{ds}{d\sigma} \Delta\sigma,$$

где $v_s = T \cdot ds/d\sigma$ — уменьшение объема образца при переходе атома кислорода из системы упорядоченных атомов в систему разупорядоченных атомов кислорода в слое CuO.

Заключение

На основе полученных результатов исследования процессов, сопровождающих механическую деформацию композитного материала полиимид— $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, можно сделать следующие выводы.

1. Между наполнителем и полимером—матрицей образуется адсорбционно-граничный слой состоящий из совокупности нескольких переходных слоев с изменяющейся структурой по мере удаления от поверхности наполнителя и имеющих различные физико-механические свойства, которые представляют собой переменный ряд энергетических потенциальных барьеров U_i , меняющийся в следующей последовательности: $U_1 < U_2 < \dots < U_n$.

2. Появление резкого скачка относительного удлинения $\Delta\epsilon_c$ при приложении нагрузки порядка 40–47 МПа связано с тем, что связи между макромолекулами матрицы и молекулами находящимися вблизи верхнего граничного слоя, разрываются, приводя к скачку удлинения.

3. Увеличение концентрации наполнителя приводит к тому, что связи между макромолекулами в граничных слоях становятся более жесткими и тем самым вызывают перемещение скачка относительного удлинения $\Delta\epsilon_c$ в область низких нагрузок с уменьшением его величины.

4. Поглощение атомов кислорода образцом $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, состав которого меняется $0 < x < 0.5$, сопровождается уменьшением числа ионов Cu^{1+} и увеличением числа ионов Cu^{2+} , во время которого, уменьшение объема элементарной ячейки v_a определяется суммой ионного и электронного вкладов. Причем, величина электронного вклада на изменение v_a составляет $1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ и все изменения объема определяются в основном ионным вкладом.

5. В области $0.5 < x < 0.8$ происходит доминирующий переход образца $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ из тетрагональной фазы в орторомбическую, который связан со скачком энтропии при переходе атомов кислорода в слое CuO из разупорядоченного состояния в упорядоченное. При $x > 0.8$ такой переход отсутствует.

6. Содержание кислорода $x = 0.55$ — точка фазового перехода образца YBCO из тетрагональной фазы в орторомбическую.

Список литературы

- [1] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 460 с.
- [2] Иржак В.И. // Успехи химии. 2000. Вып. 3. № 69. С. 283–301.
- [3] Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия и физикохимия полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- [4] Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
- [5] Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Батырбеков Г., Умерзакова М.Б., Курбатов А.П., Ахметов Т.З., Абади М., Жубанов Б.А. Полимеры специального назначения. Алматы: ТОО „Ргип-С“, 2006. 310 с.
- [6] Воронова Н.А., Дробышев А.С., Купчишин А.И., Искаков Р.М., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г. // Известия вузов. Физика. 2009. № 8/2. С. 493–496.
- [7] Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Искаков Р.М. // Электроника. 2008. № 8. С. 51–53.
- [8] Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паныматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 248 с.
- [9] Murphy D.W., Sunshine S.A., Gallagher P.K., O'Bryan H.M., Gava R.J., Batlog B., van Dover R.B., Schneemeyer L.F., Lahurak S.M. // ACS symposium Ser.351. Chemistry of High-Temperature Superconductors (David L. Nelson, ed. at al.), American Chemical Society, Washington, 1987. ? P. 181–191.
- [10] Гербштейн Ю.М., Тимошенко Н.Е., Мурадов А.Д., Рахимбеков А.Ж. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 599–605. (Gerbshtein Yu.M., Timoshchenko N.E., Muradov A.D., Rakhimbekov A.Zh. // Phys. Solid State 1997. Vol. 39. N 4. P. 521–527.)

- [11] *Tetenbaum M., Curtiss L.A., Czech B., Blander M.* / Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors, Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands, 1990. P. 279–296.
- [12] *Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Синани А.Б.* // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 4. С. 681–683.
- [13] *Песчанская Н.Н.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1418–1422.
- [14] *Иванькова Е.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Песчанская Н.И., Якушев П.Н.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 10. С. 1788–1791.
- [15] *Лаврентьев В.В., Цой Б.* // Пластические массы. 2004. № 11. С. 6–9.
- [16] *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- [17] *Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
- [18] Instron®. Напольные двухколонные испытательные машины Instron модель 5982. Справочное руководство M10-16250-RU. Редакция D. Instron, 2002.
- [19] *Мурадов А.Д.* // Известия НАН РК Сер. Физмат. 2008. № 6 (262). С. 16–21.
- [20] *Мурадов А.Д., Ким М.И., Купчишин А.И.* // Матер. 9-ой Междунар. конф. „Взаимодействие излучений с твердым телом“ 2011. Минск. Беларусь. С. 150–153.
- [21] *Lee E., Yoon S., Um Y.M., Jo W., Seo C.W., Cheong H., Kim B.J., Lee H.G., Hong G.W.* // Physica C. Vol. 463–465. 2007. P. 732–735.
- [22] *Maroni V.A., Reeves J.L., Schwab G.* // Appl. Spect. 2007. Vol. 61. N 4. P. 1–8.
- [23] *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев.: Наукова думка, 1980. 263 с.
- [24] Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. HORIBA Jobin Yvon. France: P. 2. www.jobinyvon.fr
- [25] Evaluating Polymer Cure Using Raman Spectroscopy. // Analyt. Sol. BioTechnol. 2007. P. 1. May 9 (Version 2.0). BN 1394. www.eaglabs.com
- [26] Органическая химия: учебник для вузов. Кн. 1: Основной курс. / Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: Дрофа, 2003. 639 с.
- [27] *Rothman S.J., Roubort J., Backer J.E.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 8852–8860.
- [28] *Бучаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.Ф.* Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [29] *Мокульский М.А., Лазуркин Ю.С., Фивейский М.Б.* // Высокомолекулярные соединения. А. 1960. Т. 2. № 1. С. 110–117.
- [30] *Комаров Ф.Ф., Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Ким М.И., Леонтьев А.В.* // ЖПС. 2012. Т. 79. № 6. С. 902–912. (Komarov F.F., Kupchishin A.I., Muradov A.D., Kim M.I., Leontyev A.V. // J. App. Spect. Vol. 79. N 6. 2013. P. 896–900.
- [31] *Nucker N.N., Romberg H., Xi X.X., Fink J., Gegenheimer B., Zhas Z.X.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10-A. P. 6619–6629.
- [32] *Mattheis L.F., Hamann D.R.* // Sol. St. Comm. 1987. Vol. 65. N 5. P. 395–399.
- [33] *Абрикосов А.А.* // УФН. 1998. Т. 168, No 6. С. 689–695.
- [34] *Анисимов В.И., Коротин М.А., Афанасьев И.В.* // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 1031–1033.
- [35] *Головашкин А.И., Красносвободуев С.И., Кучеренко И.В., Печень Е.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 1. С. 27–29.