ПЯТЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ СИМПОЗИУМ

ФИЗИКА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОАКТИВНЫХ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Анализ современного состояния и перспективы развития)

PHYSICS OF LEAD-FREE PIEZOACTIVE AND RELATIVE MATERIALS

(Analysis of current state and prospects of development)

12-15 СЕНТЯБРЯ 2016

ПЬЕМ

Том I

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
"Южный федеральный университет"
Южный научный центр РАН
Научно исследовательский институт физики Южного федерального
университета
Молодежный физико-технический научно-инновационный центр ЮФУ–
ЮНЦ РАН,
Совместный студенческий научно-исследовательский институт
физического материаловедения ЮНЦ РАН – НИИ физики ЮФУ
Исследовательско-технологический центр ООО «Роберт Бош»

ФИЗИКА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОАКТИВНЫХ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ (АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ) (LFPM-2016)

Труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного
симпозиума

г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 12–15 сентября 2016 года

Том 1

Ростов-на-Дону
2016

УДК. 621.315.612
ББК 22.3
Ф50

Редакционная коллегия:
Резниченко Л. А. – д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Вербенко И. А. – к. ф.-м. н., и.о. директора по НИР НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Павелко А. А. – к. ф.-м. н., директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ–ЮНЦ РАН, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Андрюшина И. Н.– к. ф.-м. н., старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ

Ф50 Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития). Труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума. Вып. 5. : в 2 т. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016.
ISBN 978-5-9275-2044-2
Т. 1 : 2016. – 404 с. : ил.
ISBN 978-5-9275-2045-9 (Т. 1)

Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Relative Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development)» (LFPM-2016).

В сборнике представлены труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», посвященного проблемам разработки, создания, исследования и перспективам практического применения бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов, проходившего в г. Туапсе 12–15 сентября 2016 г.

Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов и прочих интересующихся современной наукой людей.

Подготовка и проведение симпозиума LFPM-2016, а также выпуск сборника трудов симпозиума осуществлены прифинансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-32-10126), Министерства образования и науки РФ в рамках реализации базовой и проектной частей гос. задания, темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К).

Публикуется в авторской редакции.

© Южный федеральный университет, 2016

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. Резниченко Лариса Андреевна, д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – председатель.
2. Вербенко Илья Александрович, к. ф.-м. н., и.о. директора НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – сопредседатель.
3. Гуфан Юрий Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом теоретической физики НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – сопредседатель.
4. Павленко Анатолий Владимирович, к. ф.-м. н., докторант, зав. Лабораторией магнитоэлектрических взаимодействий НИИ физики ЮФУ, директор совместного студенческого НИИ физического материаловедения НИИ физики ЮФУ – ЮНЦ РАН, и. о. зав. отделением физики и астрономии ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону – зам. председателя.
5. Павелко Алексей Александрович, к. ф.-м. н., докторант, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений НИИ физики ЮФУ, директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ-ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону – зам. председателя.
6. Абубакаров Абу Геланиевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
7. Антонов Сергей Владиславович, к. т. н., ведущий инженер научно-технологического центра отдела корпоративных исследований ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия – г. Санкт-Петербург, Россия.
8. Лунин Леонид Сергеевич, д.ф.-м.н., профессор, засл. деятель науки РФ, академик Международной академии наук Высшей школы (МАНВШ), зав. отделом нанотехнологий и солнечной энергетики ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.
9. Панич Анатолий Евгеньевич д.т.н., профессор, директор института высоких технологий и пьезотехники, академик Российской инженерной академии (РИА), г. Ростов-на-Дону.
10. Паринов Иван Анатольевич, д.т.н., чл. - корр. Рос. Инженерной академии, главный научный сотрудник института математики, механики и компьютерных наук им. Воровича И.И. г. Ростов-на-Дону.
11. Солдатов Александр Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, директор Международного центра «Интеллектуальные материалы», зав. кафедрой физики наносистем и спектроскопии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
12. Таланов Михаил Валерьевич, к.ф.-м.н., докторант, зав. учебно-научной студенческой лабораторией, научный руководитель студенческого научного общества «Физическое материаловедение» НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону.
13. Чеботарёв Сергей Николаевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» ЮНЦ РАН, доцент кафедры нанотехнологий в электронике ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.
14. Шавров Владимир Григорьевич, д. ф.-м. н., профессор, руководитель лаборатории магнитных явлений Института радиотехники и электроники им. Котельникова РАН, г. Москва.
15. Юзюк Юрий Иванович, д. ф.-м. н., зав. кафедрой нанотехнологий ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
16. Юрасов Юрий Игоревич, к.т.н., докторант, зав. учебно-научной студенческой лабораторией, научный руководитель студенческого научного общества «Компьютерное моделирование физического эксперимента и датчиковой аппаратуры» НИИ физики ЮФУ, старший научный сотрудник ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.
17. Беккер Вячеслав Владимирович, к.т.н., руководитель Научно-исследовательского Центра ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
18. Боков Алексей Алексеевич, Dr, Department of Chamistry and 4D LABS Simon Fraser University, Vancouver, Canada.
19. Виноградов Николай Викторович, научный сотрудник Института фундаментальных наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызстан.
20. Picht G., специалист Отдела корпоративных исследований ООО «Роберт Бош», Штутгарт, Германия.
21. Кудрявцев Юрий Алексеевич, Dr., Dep. Ingenieria Electrica-SEES, México DF, México.
22. Morozov M., Dr., Department of Material Science and Engineering, Norvegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway.
23. Pleschinger T., PhD, руководитель отдела корпоративных исследований, Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
24. Baudry S., PhD, специалист Отдела корпоративных исследований, Российского Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
25. Toledano Pierre, Dr., Prof., Professor of Physics in Universite de Picardie-Jules Verne, Picardie, France.
26. Штернберг Андрис, д. ф.-м. н., профессор, директор Института физики твёрдого тела Латвийского университета, г. Рига, Латвия.

КООРДИНАТОРЫ – УЧЁНЫЕ СЕКРЕТАРИ СИМПОЗИУМА

1. Абубакаров Абу Геланиевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
2. Гуфан Марина Александровна, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
3. Андрюшина Инна Николаевна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

ЛОКАЛЬНЫЙ МОЛОДЁЖНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. Абубакаров Абу Геланиевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
2. Андрюшина Инна Николаевна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
3. Болдырев Никита Анатольевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
4. Зубарев Ярослав Юрьевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
5. Хасбулатов Сидек Вахаевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

1. Резниченко Лариса Андреевна, д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону - сопредседатель.
2. Метелица Анатолий Викторович, д.х.н., профессор, проректор по развитию естественнонаучного и физико-математического направления ЮФУ, г. Ростов-на-Дону - сопредседатель.
3. Сигов Александр Сергеевич, академик РАН, Президент МГТУ МИРЭА, г. Москва- сопредседатель.
4. Гуфан Юрий Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом теоретической физики НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону- сопредседатель.
5. Беккер Вячеслав Владимирович, к.т.н., руководитель Научно-исследовательского Центра ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
6. Боков Алексей Алексеевич, Dr, Department of Chamistry and 4D LABS Simon Fraser University, Vancouver, Canada.
7. Верхотуров Анатолий Демьянович, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Института водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск.
8. Виноградов Николай Викторович, научный сотрудник Института фундаментальных наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызстан.
9. Picht G., специалист Отдела корпоративных исследований ООО «Роберт Бош», Штутгарт, Германия.
10. Гуфан Александр Юрьевич, д. ф.-м. н, доцент, НИИ физики ЮФУ, зав. лабораторией телекоммуникационных технологий НИИ «Спецвузавтоматика», г. Ростов-на-Дону.
11. Калинчук Валерий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, зам. председателя ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.
12. Кудрявцев Юрий Алексеевич, Dr., Dep. Ingenieria Electrica-SEES, México DF, México.
13. Кубрин Станислав Петрович, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории мессбауэровской спектроскопии НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
14. Малышкина Ольга Витальевна, д.ф.-м.н., профессор, зав. учебно-научной лабораторией физико-химии твердотельной электроники Тверского государственного университета, г. Тверь.
15. Малышевский Вячеслав Сергеевич, д.ф.-м.н. профессор физического факультета ЮФУ.
16. Morozov M., Dr., Department of Material Science and Engineering, Norvegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway.
17. Pleschinger T., PhD, руководитель отдела корпоративных исследований, Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
18. Baudry S., PhD, специалист Отдела корпоративных исследований, Российского Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
19. Toledano Pierre, Dr., Prof., Professor of Physics in Universite de Picardie-Jules Verne, Picardie, France.
20. Штернберг Андрис, д. ф.-м. н., профессор, директор Института физики твёрдого тела Латвийского университета, г. Рига, Латвия.
21. Шур Владимир Яковлевич, д. ф.-м. н., профессор, директор Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института естественных наук Уральского федерального университета, г. Екатеринбург.
22. Таланов Валерий Михайлович, д.х.н., профессор кафедры "Общая химия и технология силикатов" Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова

ЖЮРИ ПОЛУФИНАЛА КОНКУРСА «У.М.Н.И.К. - 2016»

1. Пушенко Анна Витальевна, заместитель главы Представительства в Ростовской области Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.
2. Кубрин Станислав Петрович, куратор программы У.М.Н.И.К. физического факультета, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории мессбауэровской спектроскопии НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
3. Вербенко Илья Александрович, к. ф.-м. н., и. о. директора НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – председатель.
4. Краснякова Татьяна Вадимовна, к.х.н., доцент, заведующая кафедрой физики и нанотехнологий Луганского университета имени Тараса Шевченко – зам. председателя.
5. Павелко Алексей Александрович, к. ф.-м. н., докторант, директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ-ЮНЦ РАН, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону
6. Константинов Георгий Михайлович, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону
7. Митченко Сергей Анатольевич, д.х.н., зав. отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк.

Приветственное слово Проректора по развитию естественнонаучного и физико-математического направления

Метелицы Анатолия Викторовича



Научно-технический прогресс в целом и развитие научно-образовательной системы Южного федерального университета в частности трудно представить без материаловедческого направления. Создание новых материалов требует привлечения специалистов самого широкого профиля – химиков, физиков, математиков и инженеров, а на этапе внедрения – медиков, биологов, экономистов, а, значит, и образования междисциплинарных исследовательских коллективов, в рамках которых возможно формирование принципиально новых решений и целых научных направлений. В настоящее время материаловедение является одной из наиболее активно развивающихся отраслей науки: Каждые 20 лет более 90% используемых материалов заменяются на новые. Это определяет необходимость привлечения к исследованиям самых передовых технологических приемов и теоретических представлений. Междисциплинарность и актуальность используемых подходов, а также богатейший потенциал наработок, созданный в ЮФУ, делают науки о материалах одним из приоритетных направлений и в образовательной сфере нашего Университета.

В связи с вышесказанным считаю организуемый и проводимый физиками молодежный материаловедческий симпозиум актуальным и значимым для Университета и науки.

Рад приветствовать всех участников Симпозиума! Надеюсь на возникновение и развитие долговременных научных связей, совместных проектов и дальнейшее плодотворное сотрудничество.

Метелица А.В.

Приветственное слово исполняющего обязанности директора НИИ физики ЮФУ

Вербенко Ильи Александровича



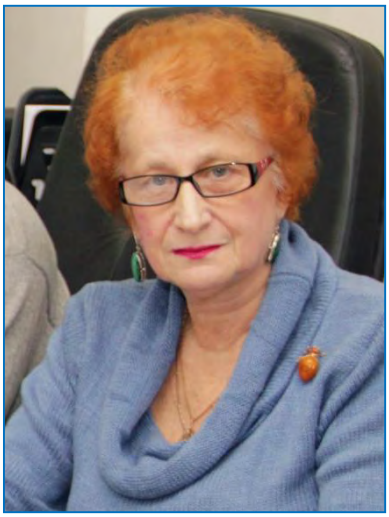
На протяжении уже 5 лет мы проводим симпозиум, посвященный бессвинцовым и родственным функциональным материалам. Принимая во внимании то, что с момента создания НИИ физики, материаловедческое направление выступало в качестве основного, возникновение подобного мероприятия было сколь естественным, столь и трудоемким процессом. А именно результатом усилий группы энтузиастов-бессеребряников, направленных не только на организацию максимально интересного и представительного мероприятия, но и на обеспечение его доступности, прежде всего, для молодых участников.

Симпозиум изначально задумывался и осуществляется сейчас как мероприятие молодежное, на котором начинающие ученые могут попробовать свои силы, выступить с докладами и приобрести опыт общения с более опытными коллегами. Сегодня «бессвинцовый симпозиум», наряду с другими сентябрьскими мероприятиями, является важной и неотъемлемой частью научной жизни НИИ физики, позволяющей оценить реальное состояние исследований и рост кадрового потенциала нашего сообщества.

Желаю участникам Симпозиума интересно провести время, возможно, открыть для себя новые горизонты и, как минимум, хорошо отдохнуть.

Вербенко И.А.

ПРИВЕТСТВУЕМ УЧАСТНИКОВ "LFPM-2016"!



В пятый раз (первый юбилей!) мы проводим Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2016). Наш симпозиум – составная часть ежегодно проводимых в течение более двадцати лет по инициативе профессора Гуфана Юрия Михайловича Конгрессов по физике конденсированного состояния.

Программа симпозиума соответствует:

−Перечню критических технологий Российской Федерации– п. 17. Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов;

−Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации – п. 2. Индустрия наносистем; – п. 6. Рациональное природопользование;– п. 7. Транспортные и космические системы.– п. 8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика;

−Приоритетным направлениям модернизации и технологического развития экономики России –п. 3. Космические технологии, прежде всего связанные с телекоммуникациями, включая ГЛОНАСС, и программу развития наземной инфраструктуры;

−Направлению «технологии» – п. 2. Новые материалы – в Национальной технологической инициативе;

−Приоритетным направлениям научных исследований, вытекающих из поручений Президента Российской Федерации и поручений Правительства Российской Федерации – п. 3. Новые материалы и методы производства (в том числе, …. материалы с принципиально новыми свойствами на основе методов атомарно-молекулярного конструирования).

Нынешний состав участников симпозиума: **23 страны** (*Россия, Белоруссия, Германия, Грузия, ДНР, Замбия, Израиль, Индия, Индонезия, Канада, Китай, Кыргызстан, Латвия, ЛНР, Марокко, Португалия, Словения, США, Тайвань, Украина, Франция, Хорватия, Чешская республика*); **40 городов**, в том числе, **21 из России** (*Апатиты, Волгоград, Грозный, Екатеринбург, Зеленоград, Калининград, Красноярск, Махачкала, Москва, Нальчик, Новочеркасск, Раменское, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург, Саров, Сыктывкар, Таганрог, Томск, Уфа, Хабаровск, Челябинск*); **20 зарубежных** (*Aveiro, Bandar-Lampung, Gardanne, Kyiv, Ljubljana, Lusaka, Macau, Maharashtra, Marrakech, Minsk, Pennsylvania, Prague, Rehovot, Riga, Taipei, Tbilisi, Zagreb, Гренобль, Донецк, Луганск*); **Вуз´ов – 29** , в том числе, **российских** – **14** (*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону; Чеченский государственный университет, г. Грозный; Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, г. Волгоград; Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск; Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик; Волгоградский государственный социально-педагогический университет, г. Волгоград; Волгоградский институт бизнеса, г. Волгоград; Сибирский федеральный университет, Красноярск; Сибирский государственный аэрокосмический университет, Красноярск; Балтийский федеральный университет, г. Калининград; Санкт-Петербургский* государственный *политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург;* Башкирский государственный университет, г. Уфа; Башкирский государственный аграрный университет, г. Уфа); **зарубежных – 15** (*Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China; National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan; Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, Burnaby, Canada; Technische Universitat Ilmenau, Ilmenau, Germany; Луганский университет имени Тараса Шевченко, г. Луганск; Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек; University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb; Aix-Marseille Université, Gardanne, France; Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro; Department of Physics, School of Physical Sciences, North Maharashtra University; LMCN, F.S.T.G. Universite Cadi Ayyad, Marrakech; University of Lampung, Bandar-Lampung; Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot; University of Zambia, Lusaka; Gruzinsky Technical University Tbilisi);* **30 НИИ и Центров**, в том числе, Российской академии наук −**российских – 20** (*Южный Научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; Институт физики ДНЦ РАН им. Х.И. Амирханова, г. Махачкала; Институт водных ресурсов и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН, г Хабаровск; Институт материаловедения Хабаровского Научного центра Дальневосточного отделения РАН, г.*

Хабаровск; Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск; *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты; Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва; Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Республика Коми, г. Сыктывкар; Институт физики СО РАН, Красноярск; Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики им. И.И. Воровича ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Всероссийский Научно-исследовательский институт межотраслевой информации – Федеральный информационно-аналитический центр оборонной промышленности, г. Москва;* Институт спектроскопии Российской Академии наук, г. Москва; *Академия биологии и биотехнологии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Институт наук о Земле ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Robert Bosch OOO Corporate Sector Research and Advance Engineering Research & Technology Center, S.-Petersburg, Russia;* Саровский физико-технический институт НИЯУ МИФИ, г. Саров; РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики, г. Саров; Раменский региональный экологический центр, г. Раменское; Институт нанотехнологий, электроники и приборостроений ИТА ЮФУ, г. Таганрог; Научно-исследовательский институт «Элпа» г. Москва, г. Зеленоград*);* **зарубежных – 10** (Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga*; Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан; Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына, Бишкек, Кыргызстан; Department of Microelectronic Engineering, National Kaohsiung Marine University, Taiwan; Swiss-Norwegian Beam Lines, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; Institute of Physics, AS CR, Prague, Czech Republic; Institute for Problems of Materials Science NASU, Kiev, Ukraine; Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry named A.N. Sokolovsky, Kharkiv; Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк; Materials Research Institute, Pennsylvania State University, PA, USA;Electronic Ceramic Department, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia; Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal;* Scientific–Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk *).*

Авторов докладов –280 человек, докладов – более 150.

Проведение симпозиума финансово поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-32-10126) и Южным федеральным университетом.

Огромная благодарность ректору ЮФУ **Марине Александровне Боровской** и проректору по организации научной и проектно - инновационной деятельности **Инне Константиновне Шевченко**, изыскавшии средства для целевой поддержки этого Международного научного форума, проводимого Южным федеральным университетом в рамках реализации Программы развития университета на период до 2021 года.

Рады приветствовать всех участников Симпозиума, благодарны за отклик и надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

И.о. директора Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, сопредседатель организационного комитета Пятого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2016»).



Вербенко И.А.

Председатель организационного комитета Пятого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2016»),

д.ф.-м.н., проф.



Резниченко Л.А.

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК В БЕССВИНЦОВОЙ КЕРАМИКЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Абрамов А.С.[1], Аликин Д.О.[1], Турыгин А.П.[1], Walker J.B.[2, 3], Rojac T.[3], Malic B.[3], Холкин А.Л.[1, 4], Шур В.Я.[1]

[1]*Институт Естественных Наук, Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия*

[2]*Materials Research Institute, Pennsylvania State University, PA, USA*

[3]*Electronic Ceramic Department, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia*

[4]*Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal*

E-mail: Alexander.Abramov@labfer.usu.ru

В данной работе методами сканирующей зондовой микроскопии исследовался индуцированный электрическим полем зонда фазовый переход из антиполярной (P_{bam}) в полярную фазу (*R3c*) в бессвинцовой керамике феррита висмута. Показано, что воздействие электрического поля приводит к фазовому превращению в поляризованной области. Область создаваемой полярной фазы остаётся стабильной в течении длительного времени. Измерение локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса позволили оценить пороговые поля возникновения фазового перехода и величину деформации, возникающей вследствие фазового перехода. Полученные результаты интерпретируются вместе с данными макроскопических измерений.

ELECTRIC FIELD INDUCED PHASE TRANSITION ANTI-FERROELECTRIC-FERROELECTRIC IN LEAD-FREE BISMUTH FERRITE CERAMICS

Abramov A.S.[1], Alikin D.O.[1], Turygin A.P.[1], Malic B.[3], Walker J.B.[2, 3], Rojac T.[3], Kholkin A.L.[1, 4], Shur V.Ya.[1]

[1]*Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

[2]*Materials Research Institute, Pennsylvania State University, PA, USA*

[3]*Electronic Ceramic Department, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia*

[4]*Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal*

E-mail: Alexander.Abramov@labfer.usu.ru

Here we studied electric field induced anti-polar (P_{bam}) to polar (*R3C*) phase transition in lead free bismuth ferrite ceramics. We demonstrated that application of the electric field by scanning probe microcopy tip allow to transform polarized area in polar region. Polar state becomes stable for hours. Local hysteresis loops permit to estimate threshold field of phase transition and value of resulting strain induced by phase transition. Obtained results are discussed with data of macroscopical measurements.

Современные требования экологии и безопасности окружающей среды приводят к необходимости перехода к бессвинцовым материалам, которые менее опасны для человека при производстве, использовании и переработке. В последнее десятилетие феррит висмута (BFO) интенсивно исследуется, как бессвинцовый мультиферроик, который при комнатной температуре обладает магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями [1]. В тонких плёнках феррита висмута наблюдается аномально высокие значения диэлектрической проницаемости и электромеханических коэффициентов [2,3]. Одна из принципиальных задач – это получение керамик феррита висмута с теми же величинами полезных коэффициентов, что и в тонких плёнках. В объёмных керамиках, однако, получению высоких значений пьезоэлектрических коэффициентов препятствует наличие точек утечки, а также фазовая нестабильность керамики вблизи температуры синтеза. Для решения этих проблем используют легирование редкоземельными элементами [4].

Особый интерес представляет BFO, легированый Sm (BSFO), благодаря возможности синтеза керамики со структурным состоянием вблизи границы перехода полярная-неполярная фаза [1,2]. Известно, что в тонких плёнках феррита висмута при легировании 10-15% Sm возникают последовательные фазовые превращения: полярная фаза (R3C) → антиполярная фаза (Pbam) → неполярная фаза (Pnma/Pbnm). В керамиках со степенью легирования вблизи морфотропной фазовой границы наблюдается сосуществование этих фаз в отдельных зёрнах [1].

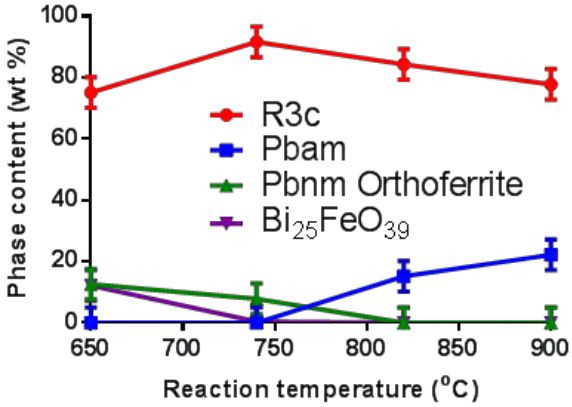


Рис. 1. Зависимость фазового состава от температуры синтеза BFO керамик [1]

Нами было показано, что было для BFO в области сосуществования полярной и антиполярной фазы электрическое поле вызывает фазовый переход из анти-полярной в полярную фазу, сопровождающийся возникновением «дополнительного» вклада в электромеханическую деформацию. Исследование особенностей этого перехода играет важную роль для понимания причин резкого возрастания значений электромеханических коэффициентов вблизи морфотропной фазовой границы в легированных керамиках BFO [5].

В этой работе мы исследовали фазовый переход сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик в керамике BSFO, легированной 15.5% Sm при помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) локально в отдельных зёрнах керамики.

Образцы были изготовлены при помощи традиционного твердофазного синтеза с последующим применением механохимической активации в Институте Йозефа Стефана (Любляна, Словения). Исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе Asylum MFP 3D (Asylum Research, США) и зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura. Пространственное распределение фазового состава измерялось методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Образование и релаксация объемного заряда в области приложения поля исследовалась методом микроскопии зонда Кельвина.

Показано, что воздействие электрического поля приводит к переходу из антиполярной в полярную фазу. Полученная структура представляла собой область полярной фазы с направлением спонтанной поляризации, соответствующим приложенному полю. Индуцированная электрическим полем область полярной фазы оставалась стабильной в течение десятков часов, в то время как величина поверхностного заряда спадала экспоненциально за время около 2.5 часов.

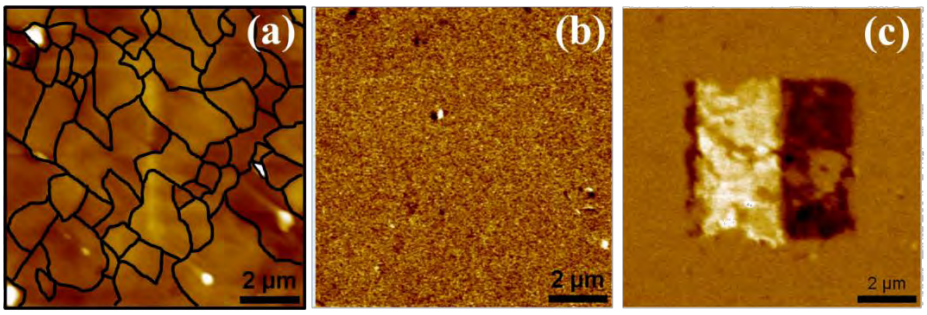


Рис. 2. СМПО изображение области фазового перехода: a – топография, b – область до фазового перехода, c – область после фазового перехода

Показано, что зависимость эффективного радиуса области полярной фазы при приложении точечных импульсов напряжения внутри одного зерна растёт линейно в зависимости от амплитуды приложенного напряжения и логарифмически от длительности импульса (Рисунок 3). При этом величина радиуса полученных областей незначительно отличаются для различной полярности прикладываемых импульсов.

Измерения локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса позволили определить основные параметры индуцированного фазового перехода, такие как пороговое напряжение переключения, напряжение смещения и величину электромеханической деформации.

Полученные результаты интерпретируются вместе с данными макроскопических измерений переключения поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических измерений.

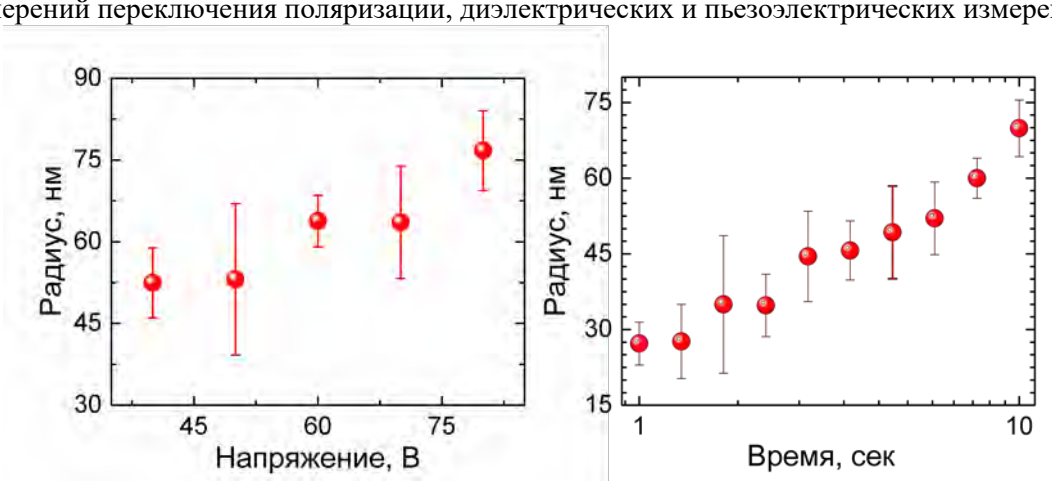


Рис. 3. Зависимости радиуса области фазового перехода от амплитуды и длительности импульса.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант 14.587.21.0022) и РФФИ (Грант 16-32-60083-mol_a_dk).

1. Walker J., Bryant P., Kurusingal V., Sorrell C., Kuscer D., Drazic G., Bencan A., Nagarajan V., Rojac T. Synthesis-phase–composition relationship and high electric-field-induced electromechanical behavior of samarium-modified BiFeO3 ceramics // Acta Mater., 2015, Vol.83, P.149–159.
2. Fujino S., Murakami M., Anbusathaiah V., Lim S.-H., Nagarajan V., Fennie C. J., Wuttig M., Salamanca-Riba L., Takeuchi I. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite // Appl. Phys. Lett.,2008, Vol. 92., P. 202904
3. Kan D., Pálová L., Anbusathaiah V., Cheng C. J., Fujino S., Nagarajan V., Rabe K. M., Takeuchi I., Universal behavior and electric-field-induced structural transition in rare-earth-substituted BiFeO3 // Adv. Funct. Mater., 2010, Vol.20, P. 1108–1115
4. Yuan1 G. L. and Siu Wing Or Multiferroicity in polarized single-phase Bi0.875Sm0.125FeO3 ceramics // J. Appl. Phys., 2006, Vol. 100, P. 024109
5. Walker J., Simons H., Alikin D.O., Turygin A.P., Shur V.Ya., Kholkin A.L., Ursic H., Bencan A., Malic B.,Nagarajan V., Rojac T., Dual strain mechanisms in a lead-free morphotropic phase boundary ferroelectric // Sci. Rep., 2016, Vol. 6, P. 19630

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И МАГНИТОЕМКОСТЬ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

А.А. Амиров[1], Н.З. Абдулкадирова[1], И.А. Вербенко[2], Л.А. Резниченко[2]
[1]Институт физики имени Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367003, ул. Ярагского 94, г. Махачкала, Россия
[2]НИИ Физики Южного Федерального Университета, 344090, пр. Стачки 194, г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: amiroff_a@mail.ru

Исследованы магнитоэлектрический (МЭ) и магнитодиэлектричеккий (МДЭ) эффект мультиферроиков феррита висмута с добавками La и Nd. Обнаружена зависимость МЭ - и МДЭ-эффектов от концентрации замещаемого элемента и заключено, что даже слабое замещение приводит к заметному усилению МЭ - и МДЭ-эффектов при комнатной температуре.

MAGNETOELECTRIC EFFECT AND MAGNETOCAPACITANCE IN THE $BiFeO_3$ MULTIFERROICS WITH La(Nd) SUBSTIUTUON

A.A. Amirov[1], N.Z. Abdulkadirova[1], I.A. Verbenko[2], L.A. Reznichenko[2]
[1]Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 367003, 94 Yaragskogo Street, Makhachkala, Russia
[2]Institute of Physics of South Federal University, 344090,194 Stachki Street, Rostov-on-Don, Russia

The magnetoelectric (ME) effect and magnetocapacitance (MDE) were investigated for $BiFeO_3$ multiferroics with La(Nd) substitution. The dependence of the ME- and MDE effects from concentration of the La(Nd) substitution was found. The small concentration of the La (Nd) substitution (x=0.05) at the room temperature clearly increases these magnetoelectric parameters

e-mail: amiroff_a@mail.ru

За последние пятьдесят лет после обнаружения и обоснования [1] сосуществования магнитного и электрического упорядочений в материалах, которые получили название мультиферроиков, велся поиск подобных материалов [2,3]. Магнитоэлектрический момент эффект представляет собой возникновение электрической поляризации под воздействием магнитного поля или возникновения намагниченности под воздействием электрического.

Наибольший интерес представлял $BiFeO_3$ (R3c) материал, обладающий высокими температурами Кюри (T_c=1080 К) и температурой Нееля (T_N=640 К). Это собственныймультиферроик интенсивно изучается и в наше время [4,5]. Симметрия $BiFeO_3$ позволяет одновременное существование, как линейного МЭ эффекта, так и слабого ферромагнитного момента. Однако в отсутствии магнитного поля реализуется циклоидальная структура, с нулевым спонтанным моментом и отсутствием линейного МЭ эффекта. Для разрушения циклоидальной структуры необходимо приложить магнитное поле ~ 200 кЭ [6].

Одними из основных параметров, позволяющих оценить степень магнитоэлектрического взаимодействия в мультиферроике, является магнитоэлектрический эффект и магнитоемкость. Из работ по магнитоэлектрическому исследованию мультферроиков на основе $BiFeO_3$ с редкоземельными добавками можно указать на работы [7, 8], в которых получены значения по составам схожими с нашими образцами. С целью изучения влияния редкоземельной примеси на магнитоэлектрические свойства нами были проведены измерения МЭ-коэффициента по напряжению в зависимости от частоты модуляции переменного магнитного поля согласно методике описанной в работе [9] .

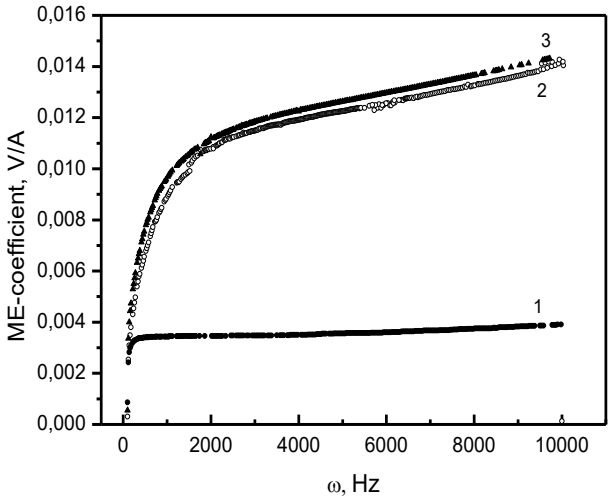


Рис.1. Зависимость МЭ-коэффициента по напряжению от частоты модуляции переменного магнитного поля для образцов $Bi_{0.95}Nd(La)_{0,05}FeO_3$ (1- $BiFeO_3$, 2- $Bi_{0.95}La_{0,05}FeO_3$, 3- $Bi_{0.95}Nd_{0,05}FeO_3$)

Как видно изрис.1 для всех исследованных образов в до 2 kHz наблюдается частотная зависимость, выше которой эффект слабо зависит от частоты модуляции. Подобная зависимость может быть связана с релаксационными процессами в образцах, которые наблюдаются в сегнетоэлектриках. По величине МЭ-эффекта мы можем видеть существенное усиление магнитоэлектрического коэффициента при введении редкоземельных добавок Nd и La. В ранних работах [10,11] исследовался МЭ-эффект легированных Nd и La феррита висмута в сильных магнитных полях, однако в литературе нет сведений о МЭ-эффекте в переменном магнитном поле для этих образцов. В работе [12] представлены результаты измерений МЭ-коэффициента образцов $BiFeO_3$с добавками La и Pb по той же методике, по которой мы проводили измерения МЭ-эффекта. Сравнивая данные наших МЭ-измерений с результатами приведенными в работе, можно обнаружить большее значение МЭ-эффекта (максимальное значение α_{ME}~67 мВ/см*Э для $Bi_{0.8}La_{0.15}Pb_{0.05}FeO_3$ во внешнем постоянном магнитном поле H=5,1 кЭ) по сравнению с нашими данными (α_{ME}~ 3.1 мВ/см*Э для $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ нулевом внешнем магнитном поле). Это позволяет вывод, что внесение немагнитных примесей в сочетании с редкоземельными улучшает магнитоэлектрические свойства за счет уменьшения токов утечки и увеличения диэлектрической проницаемости.

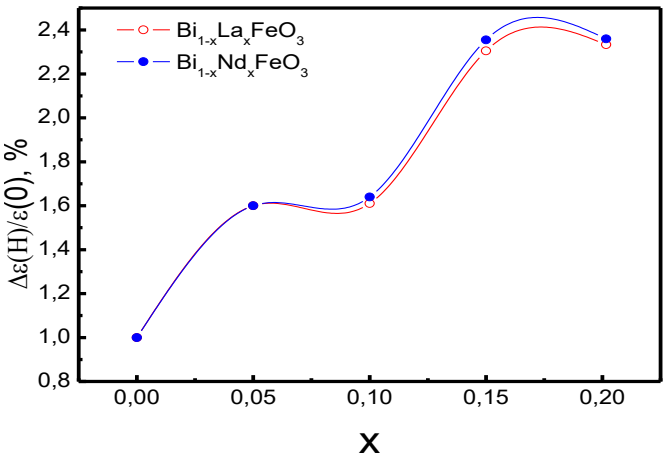


Рис.2. Зависимость МДЭ от доли редкоземельной примеси Nd (La) в соединениях $Bi_{1-x}Nd(La)_xFeO_3$

Для подтверждения влияния редкоземельной примеси на магнитоэлектрическое взаимодействие были проведены измерения магнитодиэлектрического эффекта (рис.2). Измерения магнитодиэлектрического эффекта проводились при фиксированном значении магнитного поля H=1.1 Т, поле прикладывалось перпендикулярно граням образцов, которые служили обкладками плоского конденсатора [13]. Значения МДЭ составили около 1 % для

$BiFeO_3$, 1,6% - для $Bi_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$. Полученные значения можно трактовать как усиление МДЭ при замещении иона висмута, которое будет более значительным при увеличении степени легирования. Если сравнить полученные значения МДЭ наших образцов с данными для близкого состава $Bi_{0.825}Tb_{0.075}La_{0.1}FeO_3$ [14], то можно видеть вполне обнадеживающие результаты, если учитывать наличие в приведенном составе Tb и La с более высокой степенью легирования. На представленной концентрационной зависимости МДЭ для серии $Bi_{1-x}La(Nd)_xFeO_3$ (рис. 2) можно видеть увеличение эффекта с ростом содержания редкоземельной примеси. Концентрационные зависимости La и Nd замещенных составов существенно не отличаются и на обеих сериях наблюдаются две «полочки»: в области $0.05 \leq x \leq 0.1$ и $0.15 \leq x \leq 0.2$. Первая из них, вероятно, связана со сменой преобладающего механизм образования твердых растворов (от внедрения к замещению) [15],а вторая может быть следствием возникновения инварного эффекта, характерного для областей, где сосуществуют различные фазы или фазовые состояния (в нашем случае, ромбоэдрическая и моноклинная). В литературе имеется достаточное количество работ с результатами измерений магнитоемкости в образцах феррита висмута с редкоземельными добавками. Сравнительный анализ результатов не позволяет установить единую закономерность влияния редкоземельной примеси, значения магнитодиэлектрического эффекта по составам с одинаковой степенью легированию отличаются как по величине, так и по знаку, что связано с условиями эксперимента, физическими характеристиками и методом получения образцов.

Однако более детальное изучение механизмов возникновения магнитодиэлектрического эффекта в работах [7,8,12,16,17] позволило нам выявить общие закономерности и сделать следующие выводы:

- Магнитоемкость в пленочных образцах феррита висмута и материалов на его основе на порядок выше, вследствие разрушения в нем пространственно-модулированной структуры. Выбор типа подложки также влияет на величину эффекта.
- Введение редкоземельной примеси увеличивает магнитоемкость, резкое увеличение эффекта наблюдается в соединениях с 15-20 % содержанием редкоземельной примеси, при котором разрушается спин-модулированная структура.
- Введение немагнитных примесей вместе с редкоземельными добавками увеличивает магнитодиэлектрический эффект. Немагнитные примеси Pb, Zr улучшают диэлектрические показатели, уменьшают токи утечки и электропроводность.
- Магнитодиэлектрический эффект обусловлен не только магнитоэлектрическим упорядочением, но и зависит от магнитострикции образца, которая растягивая сегнетоэлектрические домены влияют на диэлектрические свойства.
- Магнитодиэлектрический эффект может быть обусловлен сочетанием эффекта Максвелла-Вагнера и магнетосопротивления.
- На величину магнитоемкости влияет эффект взаимодействия межзеренных границ, которые в свою очередь обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Поэтому на величину эффекта влияет технология получения керамики, температура и условия спекания, а также приложенное давление.

Величины эффекта при некоторых концентрациях примеси Nd сопоставимы, хоть и не являются обязательным условием ввиду разной технологии получения образцов, однако для пленки $Bi_{0.8}Nd_{0.2}FeO_3$ наблюдается уменьшение величины эффекта. Такое поведение авторы [16] связывают со структурным переходом при концентрации примеси Ndx=0,2 в сочетании с разрушением спин-модулированной структуры. В нашем случае также в области x=0,2 наблюдается структурный переход из орторомбической фазы в моноклинную и разрушение спин-модулированной циклоиды.

Таким образом, проведено исследования влияния замещения ионов висмута ионами редкоземельных элементов La и Nd на магнитоэлектрические свойства феррита висмута. Обнаружено, что даже слабое замещение приводит к заметному усилению МЭ - и МДЭ-эффектов при комнатной температуре, что может быть использовано для практических целей.

Цитированная литература

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, УФН, **137**,415 (1982).
2. Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов Сегнетомагнетики, Наука, Москва (1982).
3. Под ред. Ю.Н Веневцева и В.Н. Любимова, Сборник научных трудов. Сегнетомагнитные вещества, Наука, Москва, (1990).
4. J. Wang, J.B. Neaton, H.etal, Science, **299**,1719 (2003).
5. S.A.T. Redtem, J.N. Walsh, S.M. etal, arXiv:0901.3748v2 [cond-mat.mtri-sci] (2009).
6. Ю.Ф.Попов,А.М.Кадомцева и др., Физика низких температур, **27**,649(2001).
7. Amit Kumar, K.I. Yadav. Journal of alloys and Compounds, 554, 138 (2013)
8. G. Le Brass et al., Physica B, 406 1492 (2013)
9. А.А. Амиров, И.К. Камилов, А.Б. Батдалов и др., Письма в ЖТФ, **34**, 72 (2008)
10. A.M. Kadomtseva et al., Physica B, **211**, 327 (2011).
11. В.А. Мурашов и др., Кристаллография, **35**, 912 (1990).
12. Qiuyun Fu, FeiXueet al., Ceramic International, **41**, 4050 (2015).
13. А.А. Амиров, А.Б. Батдалов и др., ФТТ, **51**, 1123 (2009).
14. V.R. Palkar, D.C. Kundaliya et al., Phys. Rev. B. **69** 212102 (2004).
15. И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П.Кубрин, А.А. Амиров и др. Известия РАН. Серия физическая,**74**,1192 (2010)
16. Xu Xue et. al., Journal of Alloys and Compounds **604**, 57 (2004)
17. Amit Kumar, K.I. Yadav, Jyoti Rani, Materials Chemistry and Physics 134 430 (2012)
18. Yukuai Liu, Yiping Yao et al., Thin Films 520 5775 (2012)

MAGNETOELECTRIC COUPLING AND PHASE TRANSITIONS IN THE Zn SUBSTITUTED $BiFeO_3$ MULTIFERROICS

A.A. Amirov[1], D. M. Yusupov[1], Y.A. Chaudhary[2], S.T. Bendre[2], K. A. Chicay[3], V.V. Rodionova[3]
[1] Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 367003, 94 Yaragskogo Street, Makhachkala, Russia
[2]Department of Physics, School of Physical Sciences, North Maharashtra University, Jalhagon, 425 001, Maharashtra, India
[3] Immanuel Kant Baltic Federal University, Science and technology park "Fabrica", 236029, Gaidara str. 6, Kaliningrad, Russia
e-mail: amiroff_a@mail.ru

Multiferroic $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ ceramics were prepared by solution combustion method. Their structure, magnetoelectic properties, dielectric, magnetic, thermal characteristics were studied. The magnetic M(T) and heat capacity $C_p(T)$ measurements demonstrates an antiferromagnetic to paramagnetic phase transition (T_N) around 640 K. The room temperature magnetoelectric (ME) measurements shows the depends of ME parameters from concentration of the Zn substitution.

Compounds on base of $BiFeO_3$ are very perspective multiferroic materials due to high temperature of magnetic and ferroelectric phase transitions, bad conductivity and simple chemical structure [1].Most of the topical papers on the study of substituted $BiFeO_3$multiferroics devoted to investigation of the ferrite bismuth with the trivalent dopants, such as Mn, La, Nd, Sm [2-4], but early studies showed the coexistence of the magnetism and ferroelectricity in $BiFeO_3$ based on divalent dopants [5]. To this end, we prepared and studied the multiferroic $BiFeO_3$ ceramics with divalent Zn substitution.

High quality multiferroic $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ (x=0,0.05,0.1,0.15,0.2) ceramics were prepared by solution combustion method (SCM) [6]. For the preparation of $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ ceramics the precursors, such as $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}$ were used as oxidizers whereas glycine (NH_2CH_2COOH) was used as a fuel. The above mentioned metal nitrates and glycine in stiochiometric ratios were completely dissolved in distilled water. Then the mixture was heated in a Pyrex dish on a burner until the excess of free water evaporates and at the same time spontaneous ignition occurred; thereafter a combustion powders were obtained.

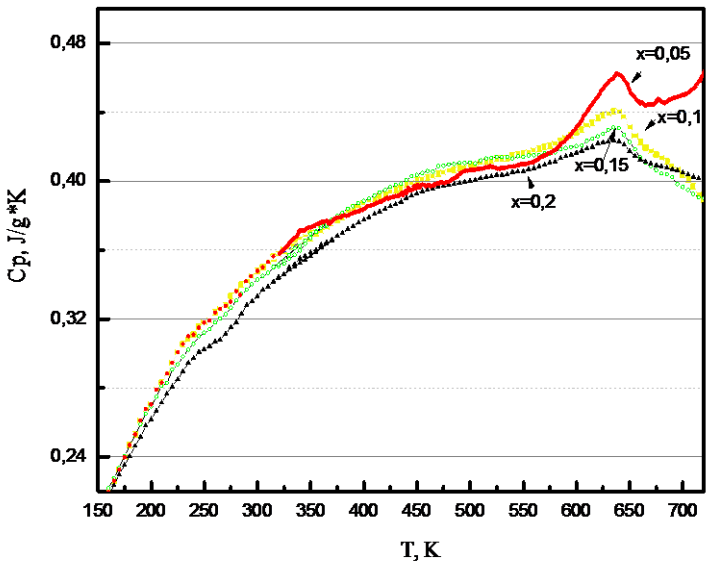


Fig.1. $C_P(T)$ curves for $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) samples.

These powders of pure $BiFeO_3$, different concentrations of Zn doped compositions were grinded and calcinated at 650 ◦C for 4 h. In addition, these powders were pelletized under uniaxial pressing through addition of polyvinyl alcohol as a binder. Lastly, these pellets are sintered at different temperatures as 670 ◦C (x = 0.0), 675 ◦C (x = 0.1), 680 ◦C (x = 0.15), and 685 ◦C (x = 0.2) for 30 min and used for further experimental measurements The structural study was carried out using X-ray diffraction (XRD) pattern using CuKα1 radiation (λ= 1.54178 Å) (Philips X-pert PRO). The XRD result reveals that the Zn doped $BiFeO_3$ samples have rhombhohedral perovskite structure and showed the presence of the additional impurity phase $Bi_{12}(Bi_{0.5}Fe_{0.5})O_{19.5}$ [6]. The surface

morphology of the samples was examined by scanning electron microscope. Their structure, magnetoelectic properties, dielectric, magnetic, thermal characteristics were studied. Magnetic measurements were carried out at vibrating sample magnetometer (LakeShore 7400). The heat capacity vs temperature was measured by DSC calorimeter (NETZSCH 204 F1 Phoenix with a temperature ramp of 5 K/min**.**

The temperature dependences of the magnetization under external magnetic field 6 kOe for all samples were obtained. The magnetization vs. temperature curves for all samples exhibits anomaly occur 640 K that corresponds to the antiferromagnetic phase transition T_N (fig.1). With the increase of divalent Zn doping concentration for $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ series the Neel temperature T_N shifts toward room temperatures.

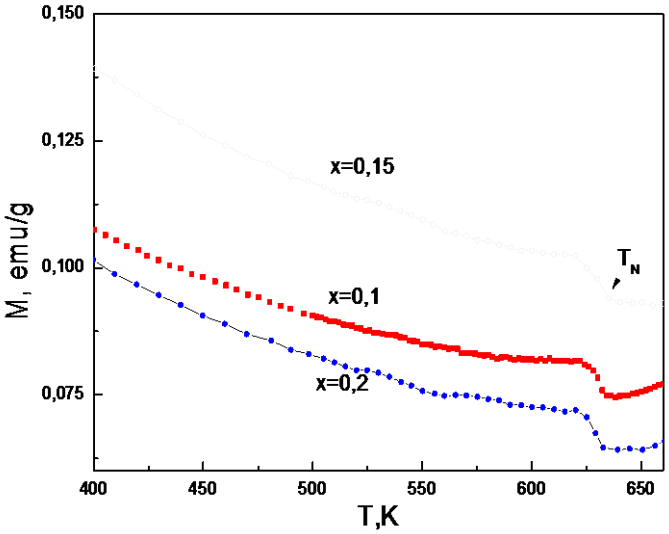


Fig.2. M–T curve under magnetic field of 6 kOe for $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ (x=0.05, 0.1, 0.15,0.2) samples.

Specific heat capacity for all series of the samples was measured in the temperature range of 300–800 K with the modulated-temperature differential scanning calorimeter. The anomaly on the C_p confirmed the phase transitions from antiferromagnetic to paramagnetic which also were observed on M(T) measurements for all samples (fig.2). The T_N shifts and the change in the magnetization and specific heat with changing Zn substitution level may be due to increase in lattice parameters of unit cell. Since the ionic radius of Zn^{2+} is slightly larger than that of Fe^{3+} and the enhancement in both "a" and "c" parameters were observed. Furthermore, the c/a ratio and Zn substitutions should not affect the crystalline structure of the parent compound $BiFeO_3$.

The samples were also studied for the presence of the magnetodielectric effect (magnetocapacitance), which is a change in the permittivity of the sample caused by the application of a magnetic field

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H)-\varepsilon(0)}{\varepsilon(0)},$$

where ε(*H*) and ε(0) are the permittivities in a magnetic field and in the absence of it, respectively. The room temperature magnetodielectric measurements indicated the dependence of the magnetocapacitance from the doping level of the divalent Zn substitution x.

[1]. A.K. Zvezdin and A.P. Pyatakov, Sov. Phys. Usp. 47, 8 (2004).
[2]. N. Kumar, N.Panwar, B. Gahtoriet. al., J. Alloys and Compounds 501 (2010) 129
[3]. A.A. Amirov, A.B. Batdalov, et. al., Physics of the Solid State 51,6, (2009) 1189
[4]. I.A. Verbenko, Yu.M. Gufan, S.P.Kubrin, A.A. Amirov et.al., Bull. of the Russian Academy of Sciencies: Physics 74, 8 (2010) 1141
[5]. K.S. Nalwa, A. Gard, A. Upadhyaya, Matter. Lett. 62 (2008) 878
[6]. Y.A. Chaudhari, A. Singh, E.M. Abuassaj, R. Chatterjee, S.T. Bendre, J. of Alloys and Compounds 518 (2012) 51

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ФАЗОПЕРЕХОДНАЯ УСТАЛОСТЬ В ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко, ОН. Разумовская
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
(344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону)
futur6@mail.ru

С использованием метода диэлектрической спектроскопии изучено явление фазопереходной усталости (фазовый наклёп) в процессе термоциклирования твердых растворов четырёхкомпонентной системы $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$, модифицированной Ba и Sr. Даны рекомендации для практического использования полученных результатов исследования.

DIELECTRIC SPECTRA AND PHASE-TRANSITION FATIGUE IN FOUR COMPONENT SYSTEM, MODIFIED ALKALINE EARTH ELEMENTS

K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya
Research Institute of Physics, Southern Federal University
(344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don)

Dielectric methods studied phenomenon phase-transition fatigue (phase cold- hardening) during thermal cycling of solid solutions in four component system $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$, modified Ba and Sr. The recommendation for the practical use of research result are presented.

Введение

Во многих случаях применения сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ), например, в актюаторах, к которым на сегодняшний день проявляется значительный интерес не только с точки зрения их использования в прецизионном позиционировании, но и в новых областях механике (клапаны, инжекторы), а также в адаптивных интеллектуальных структурах, они могут подвергаться в процессе эксплуатации циклическим воздействиям сильных переменных электрических полей, температуры, давления, а также комбинаций перечисленных (и других) факторов.

Особенности современной техники: интенсификация процессов, связанных с ростом рабочих температур, давлений, частот, ускорением энергетических превращений; − выдвинули перед СПМ и устройствами на их основе более жёсткие требования к их характеристикам. Прежде всего, это касается стабильности параметров к указанным воздействиям, являющейся определяющим обстоятельством при выборе композиций для использования в том или ином конкретном устройстве.

Но, несмотря на очевидную необходимость постановки исследований, направленных на установление корреляционных связей состав-структура- электрическое старение-фазопереходная усталость (фазовый наклёп, ФН), отмечается весьма узкий сегмент работ, посвященных исследованию влияния периодически изменяющихся внешних воздействий на структурное совершенство и макроотклики СПМ [1-5].

В последние годы большое внимание этому вопросу уделяется в НИИ физики Южного федерального университета [6-22]. Было установлено [9], что электрическая усталость в сегнетоэлектрических сложных оксидах, в основном, обусловлена накоплением дефектов кристаллической структуры, а также взаимодействием собственных (присущих данному веществу), биографических (обусловленных «жизненным циклом объектов», деформационных (вызванных влиянием внешних воздействий) дефектов [15] и, как следствие, аннигиляцией дислокаций и их диффузией к границам кристаллитов [16]. В [17] показана возможность изменения степени размытия фазового перехода, ФП, путём ФН.

Учитывая, что основу практически всех промышленно выпускаемых материалов составляют многокомпонентные системы твёрдых растворов, ТР, в силу большего разнообразия

свойств в них, высокой эффективности, технологичности [23], актуальным представляется рассмотрение подобных явлений именно в них. В связи с этим целью работы явилось выявление механизмов и природы проявления ФН в одной из таких систем на базе известных PZT – составов.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили четырехкомпонентные твердые растворы, ТР, состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$, где α_1=0.02−0.12, $\Delta\alpha_1$=0.02, α_2=0.0073−0.045, x=0.395−0.42, y=0.412−0.437. Расчёт исходных шихт проводился в соответствии с разработанными нами компьютерными программами [24, 25]. Образцы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез ($T_{синт.1}$=1140K, τ=5 ч., $T_{синт.2}$= 1160K, τ=5 ч.; $T_{спек.}$=1570K) с последующим спеканием без приложения давления. Все исследования проводились на неполяризованных образцах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. С нанесёнными на плоские поверхности серебросодержащими электродами.

Диэлектрические спектры исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300÷700)К и в частотном диапазоне (25÷2·10^6)Hz. Расчёты полученных характеристик проводили в соответствии с разработанной нами программой для ЭВМ [26].

Закономерности проявления ФН исследовались в процессе наблюдения за эволюцией зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры при многократных (до 10) последовательных циклах ФП в режиме прямого (нагрев) и обратного (охлаждения) хода. Количественная оценка величины размытия ФП (D) проводилась на частоте1kHz при напряженности электрического поля 1 В/см, исходя из форм кривых $\varepsilon/\varepsilon_0$ (Т) [27]: $D = \dfrac{T_m - T_1}{\varepsilon_m/\varepsilon_0 - \varepsilon_1/\varepsilon_0}$, где $\varepsilon_m/\varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость в максимуме, $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = \dfrac{\varepsilon_m/\varepsilon_0 - \varepsilon_{room}/\varepsilon_0}{2}$, T_m –температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, T_1=$T(\varepsilon_1/\varepsilon_0)$.

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

На рис. 1 представлены диэлектрические спектры изученных ТР. Видно, что при α_1=0.02 зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при разных f от температуры имеют λ- образный вид (прямой ход) с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении f; максимумы $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ высокие (~27000); дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует слева от точки Кюри (T_c) и появляется в момент сегнето (СЭ) - параэлектрического перехода, сохраняясь и справа от него в узком температурном диапазоне (590 ÷ 620)К. На обратных ходах картины аналогичны, но видно, что $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ увеличивается до ~38000. При α_1=0.04 зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры (прямой ход) подобны наблюдаемым в ТР с α_1=0.02, но с небольшими отличиями, связанными с появлением слабой дисперсии в интервале (300÷530)К, отсутствием ее справа от T_c, достижением значительно более высокого максимума $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ (~33000). На обратном ходе картина, в целом, повторяется, но в низкотемпературном диапазоне (300÷540)К дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует. Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к классическим сегнетоэлектрикам (СЭ). При α_1=0.06 происходит размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля и резкое ее снижение (~18000) по сравнению с $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ ТР с α_1=0.02 и 0.04; дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует в интервале (300÷360)К и появляется при температуре (360÷420)К. На обратных ходах картина аналогична, но видно, что дисперсия присутствует во всей СЭ области. Для α_1=0.08 также характерно размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ ~25000; дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ присутствует до и после T_c в интервале (300÷520)К. На обратных ходах картина подобна, но с меньшей дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$. Поведение зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$(Т) ТР с α_1=0.10 аналогично описанному для α_1=0.06, но с более сильной дисперсией до и после T_c и более высокими значениями $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{max}$ (~20000) как на прямых, так и на обратных ходах.

В ТР с α_1=0.12 поведение зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ практически аналогично ТР с α_1=0.06, но отличается наличием дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ во всей СЭ области как на прямых, так и на обратных ходах.

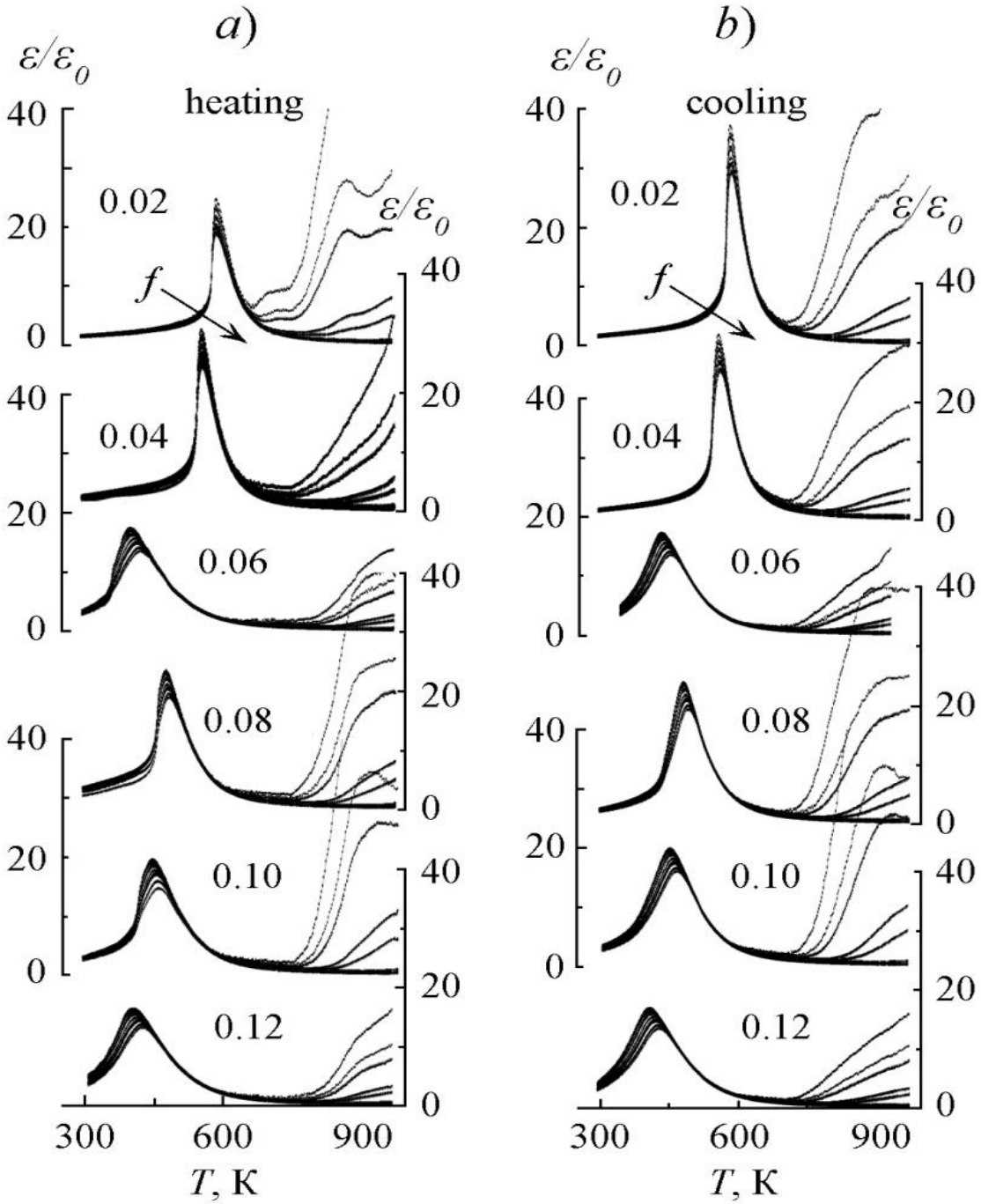


Рис. 1. Диэлектрические спектры ТР изученной системы в режимах нагрева (*a*), охлаждения (*b*). Цифры у кривых обозначают концентрацию Sr (α_1) в отн. ед.

Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к СЭ- релаксорам, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных основ материалов для прецизионных перемещающих устройств. Обращает на себя внимание факт появления аномалии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в области высоких температур (~670÷770)К: стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ~670К на низких f (25, 60, 100)Hz без формирования максимума и с его образованием на более высоких частотах ((60, 100)Hz) (α_1=0.02, 0.08, 0.10). В ТР с α_1=0.04, 0.06, 0.12 при T~770К видно только начало этих процессов. Наблюдаемое связывается с изменением валентного состояния ионов титана $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ и $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$ [28, 29], сопровождающимся образованием кислородных вакансий, других нарушений структуры и, как следствие, развитием процессов Максвелл - Вагнеровской релаксации.

На рис. 2. представленна эвалюция температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости при термоциклировании. Как видно из рис.2, для всех изученных составов свойственно несовпадение режимов нагрева и охлаждения как по температуре, так и по значениям $\varepsilon/\varepsilon_0$. Разница температурного хода между охлаждением и нагревом остаётся практически постоянной для изученных составов и составляет $\Delta T_{m\ cool-heat}$ ~55K. Однако, значения величины $\Delta\varepsilon_{m\ cool-heat}$ имеют некую динамику, а именно, тенденцию к снижению и уравниванию численных значений уже при α_1=0,10 как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образцов.

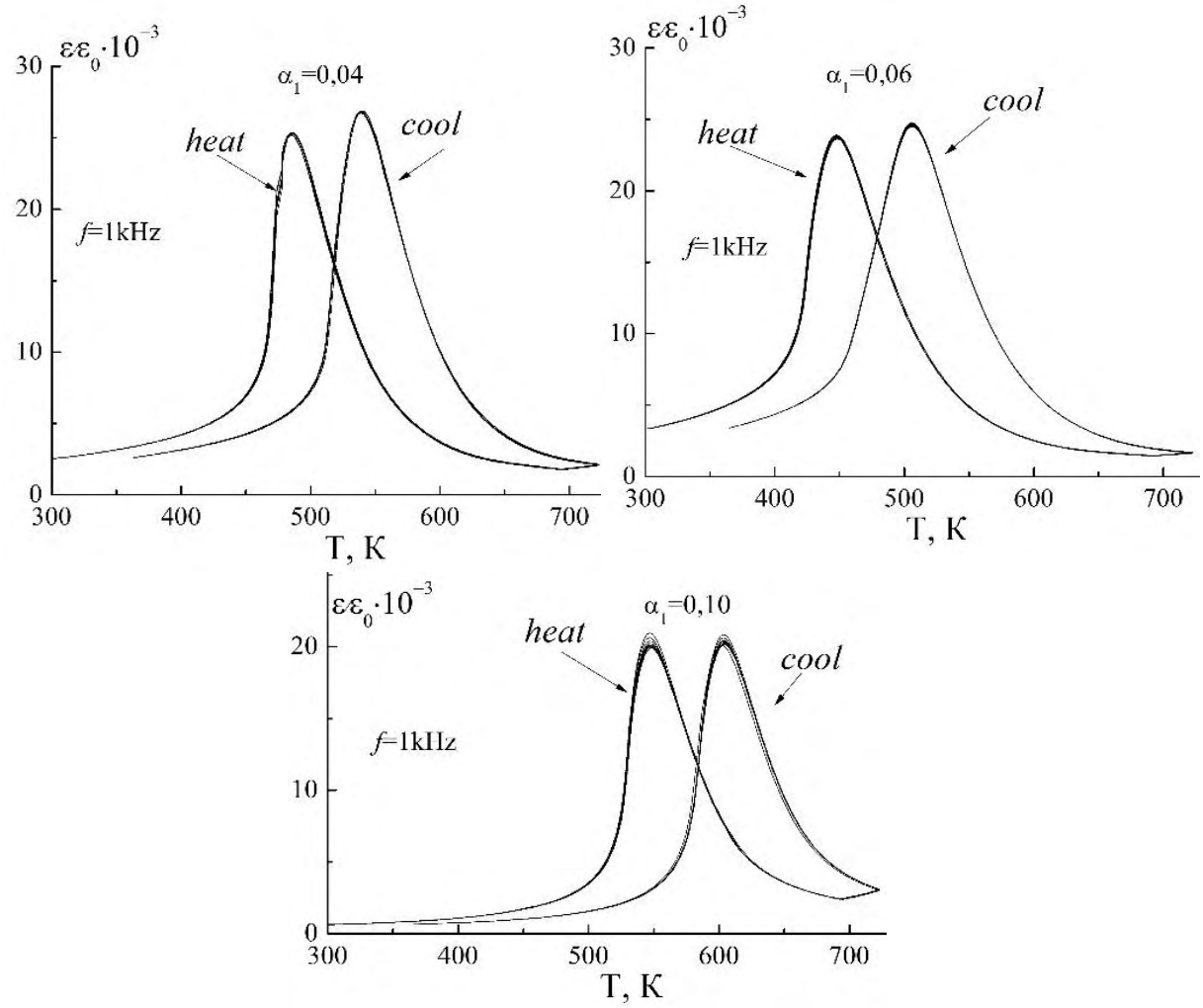
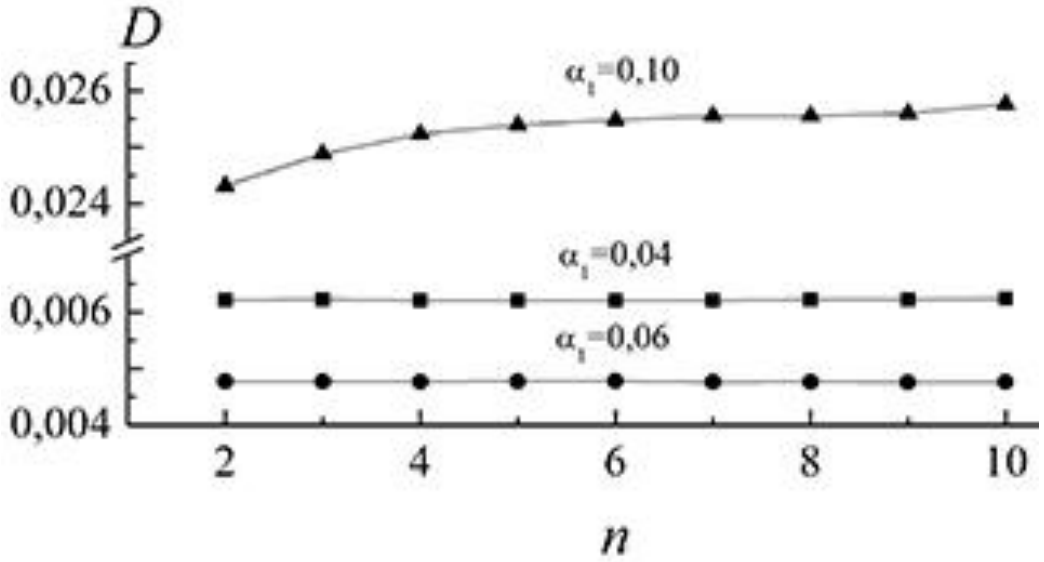


Рис. 2 Эвалюция температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости при термоциклировании (10 циклов) на 1 kHz в системе $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$.

На рис. 3. представлены типичные зависимости размытия фазового перехода (*D*) от числа циклов (*n*) в изучаемой системе для различных α_1. Видно, что величина размытия по мере увеличения концентрации Sr незначительно возросла (что также можно наблюдать из рис.1). Степень размытия перехода во всех представленных составах достаточно мала.

Для первых двух составов (с α_1=0.04. α_1=0.06) зависимость *D*(*n*) практически линейна, не имеет выраженных максимумов и минимумов на всём протяжении циклирования, чего нельзя сказать о составе с α_1=0,10. Этому составу свойственно плавное возрастание значения *D* по мере увеличения *n* с насыщением при *n*=6.



Ри.3. Зависимости размытия размытия ФП (D) от числа циклов (n) в системе $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ для различных α_1.

Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены взаимодействием различных типов дефектов: собственных (определяемых катион-анионным составом) и биографических (связанных с процессами приготовления керамики), создающих исходную матрицу дефектов, с дефектами, возникшими из-за механических напряжений, сопровождающих ФП,−ФН-дефектами.

В целом, система показала высокую стабильность диэлектрических свойств по отношению к температурному воздействию (циклированию): существенного размытия ФП не происходило даже после 10-го цикла (рис.2). Это свидетельствует о высокой степени структурного совершенства рассматриваемых объектов.

Выводы

Полученные данные целесообразно использовать при разработке, например, современных систем прямого впрыска топлива, основанных на многослойных актюаторах из пьезокерамики, ввиду возможности получения точного дозирования вводимого в двигатель топлива. Так как температура системы впрыска и составляющих ее актюаторов будет близкой к температуре работающего двигателя, необходимо знать поведение и свойства используемых материалов при циклических изменениях внешних воздействий, а также компенсировать наблюдаемые изменения. Для таких применений весьма перспективны материалы, представленные в настоящей работе.

Заключение.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и «Высокие технологии» Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания). Стипендия Президента РФ № СП-3197.2016.3.

Список цитируемой литературы

1. Dul'kin E.A. //Jornal of Superconductivity. 2003. Vol. 16. P. 953-956.
2. Дятлова Е.М., Баранцева С.Е., Бирюк В.А., Какошко Е.С. //Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №.8. С.23-30.
3. Lisicyn V.S., Burcev A.V. //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. 2009. №. 7. С. 63-72.

4. Belyaev F., Evard M., Volkov A., Volkova N. //Materials Today: Proceedings.2015. S583-S587.
5. Churakova A.A., Gunderov D.V. //*The Physics of Metals and Metallography*. 2016. Vol.117. P.99-106.
6. *Гавриляченко В.Г., Решетняк Н.В., Семенчёв А.Ф., Резниченко Л.А., Гавриляченко С.В., Дудкина С.И.* Электрическое старение сегнетокерамики, обусловленное многократными циклами переключения //Международная научно-техническая конференция по физике твёрдых диэлектриков («Диэлектрики -97»). С-Птб. 1997. Т.2. С.141-142.
7. *Гавриляченко В.Г., Решетняк Н.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко С.В., Семенчёв А.Ф., Дудкина С.И.* Электрическая усталость в сегнетоэлектрических твёрдых растворах. //Международная научно-практическая конференция *«Пьезотехника-97».* Обнинск. 1997. С. 292-296.
8. *Gavrilyachenko V.G.; Reznichenko L.A.; Semenchyov A.F.; Gavrilyachenko S.V.; Dudkina S.I.* The electric fatigue of ferroelectric ceramics under repeated Switching //Abs. of the 9th Intern. Meeting on ferroelectricity «IMF-97». Korea. 1997. P.230.
9. Gavrilyachenko V.G., Reshetnyak N.V., Reznichenko L.A., Gavrilyachenko S.V., Semenchyov A.F., Dudkina S.I. Electric dynamic fatigue in ferroelectric complex oxides//Technical Physics Letters. 1998. Vol., Issue 4, P.313-314.
10. *Дулькин Е.А., Гребёнкина Л.В., Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* Фазовый наклёп в сегнетоактивных бинарных твёрдых растворах на основе ниобата натрия// 8-й Международный семинар по физике сегнетоэлектриков - полупроводников («*IMFS-8*») и 1-го Ростовского Международного семинара по высокотемпературной сверхпроводимости («*IMHTS-1R*») Ростов-на-Дону.1998. С. 83-84.
11. *Гавриляченко В.Г.*, *Решетняк Н.В., Семенчёв А.Ф., Алёшин В.А., Резниченко Л.А.* Электрическая динамическая усталость сегнетожёсткой керамики// 8-й Международный семинар по физике сегнетоэлектриков - полупроводников («*IMFS-8*») и 1-го Ростовского Международного семинара по высокотемпературной сверхпроводимости («*IMHTS-1R*») Ростов-на-Дону. 1998. 63-64.
12. *Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* Фазовый наклёп и размытие перехода в системе (1-x) $NaNbO_3$-x$PbTiO_3$.// XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV) и сателлитных семинаров «Структура и свойства оксидных и органических сверхпроводников», «Интегральные сегнетоэлектрические системы». Ростов-на-Дону. – Азов. 1999. С. 211.
13. *Гавриляченко С.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* Фазопереходная усталость в сегнетокерамике. // XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV) и сателлитных семинаров «Структура и свойства оксидных и органических сверхпроводников», «Интегральные сегнетоэлектрические системы». Ростов-на-Дону. – Азов. 1999. С. 222.
14 *Решетняк Н.В., Семенчёв А.Ф., Гавриляченко С.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* Электрическая динамическая усталость в сегнетоэлектриках//XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV) и сателлитных семинаров «Структура и свойства оксидных и органических сверхпроводников», «Интегральные сегнетоэлектрические системы». Ростов-на-Дону. – Азов. 1999. С. 51.
15. *Гавриляченко В.Г., Дулькин Е.А., Семенчёв А.Ф.* Проявление фазового наклёпа в сегнетоэлектрических кристаллах $PbTiO_3$//ФТТ 1995. Т.37. №4. С. 1229-1231.
16. *Dul'kin E.A., Grebyonkina L.V., Pozdnyakova I.V., Reznichenko L.A., Gavrilyachenko V.G.* Phase work hardening in lithium niobate ferroactive binary solid solutions//*Technical Physics Letters*. 1999. Vol.25, P. 70-71.
17. *Pozdnyakova I.V., Reznichenko L.A., Gavrilyachenko V.G.* Influence of phase hardening on transition broadening in a (1-x)$NaNbO_3$-x$LiNbO_3$ system//*Technical Physics Letters*. 1999. Vol.25, P. 800-801.
18. *Pozdnyakova I.V.; Reznichenko L.A.; Gavrilyachenko V.G.* Influence of phase hardening on the diffusion of ferroelectric transitions in the (1-x) $NaNbO_3$-x$LiNbO_3$ system //Ferroelectrics. 2000. vol. 247. 89-93.
19. *Наскалова О.В., Захаров Ю.Н., Резниченко Л.А., Бородин А.В., Раевский И.П., Петин Г.П., Дудко В.А.* Влияние термоциклирования на пироэлектрические и диэлектрические свойства

сегнетокерамики $Na_{1-x}Li_xNbO_3$// Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» («ODPO-2001»). Сочи. 2001. С. 220-226.
20. *Титиов В.В., Резниченко Л.А., Позднякова И.В., Титов С.В., Шилкина Л.А.* Аспекты теории протекания в применимости к явлению фазового наклёпа в антисегнетоэлектрических керамиках //Международная научно-техническая школа-конференция «Молодые учёные – науке, технологиям и профессиональному образованию» *(*«Молодые учёные-*2002»).* Москва. 2002. С.162-163.
21. *Позднякова И.В.* Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств ниобата натрия и твёрдых растворов на его основе //Канд. дисс. ф.м.-н. Ростов-на-Дону. 1999. 170с.
22. *Кузнецова Е.М.* Фазовые х-Т диаграммы бинарных твёрдых растворов на основе ниобата натрия и роль дефектной подсистемы в формировании в их свойств // Канд. дисс. ф.м.-н. Ростов-на-Дону. 2001. 205с.
23. *Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринёва Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунова Н.В., Клевцов А.Н.* Высокоэффективные пьезокерамические материалы// Справочник. 1994. Ростов-на-Дону: Изд.-во АО "Книга" 31с.
24. Andryushin, K.P.; Verbenko, I.A.; Andryushina, I.N. *Programma dlya rascheta navesok ishodnih komponentov dlya sinteza stehiometricheskih tverdih rastvorov, vklyuchayushih oksidi, gidrooksidi, karbonati i gidrokarbonati osnov razrabativaemih nanomaterialov.* The Certificate on Official Registration of the Computer Program № 2015611355, 28.01.2015.
25. Andryushin, K.P.; Verbenko, I.A.; Andryushina, I.N. *Raschet navesok ishodnih komponenov dlya sinteza stehiometricheskih tverdih rastvorov slozhnooksidnih soedineniy.* The Certificate on Official Registration of the Computer Program №2014611963, 14.02.2014.
26. Andryushin, K.P. *Raschet dielektricheskih parametrov razlichnyh p'ezoehlektricheskih materialov s pomoshch'yu precizionnogo LCR- metra Agilent 4980A*. The Certificate on Official Registration of the Computer Program № 2012611758, 16.02.2012.
27. Dudek J., Kupriyanov M.F., Konstantinov G.N. *//*Ferroelectrics. 1988. vol. 81. P.249–252.
28.Суханек Г. Физико-химические основы осаждения сегнетоэлектрических тонких слоев цирконата – титаната свинца// Сб. тез. докл. XVIII Всеросс. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVIII). 2008. Санкт-Петербург. С.25-26.
29.Vezzoli G.C. Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon G.C. Vezzoli // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 7. P. 3954-3957.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЕГНЕТОМЯГКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

И.Н. Андрюшина, К.П. Андрюшин, Л.А. Шилкина, А.В. Нагаенко, Л.А. Резниченко
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
(344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону)
futur6@mail.ru

Исследованы керамики твердых растворов системы ЦТС: $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$+MnO_2 (1), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ (2), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$+ Ta_2O_5(3). Установлены закономерности формирования диэлектрических (потери), пьезоэлектрических (пьезочувствительность) и сегнетоэластических (механическая добротность) свойств сред на основе ЦТС-системы, полученных без применения метода горячего прессования, но с сохранением свойств, присущих подобным образцам. Сделано заключение о целесообразности использования полученных данных при эксплуатации материалов на основе ЦТС- системы в акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики.

CRYSTAL STRUCTURE, DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT FERRO- SOFT HETEROSTRUCTURE

I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko
Research Institute of Physics, Southern Federal University
(344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don)

Ceramics of solid solutions PZT system are investigated: $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$+MnO_2 (1), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ (2), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$+ Ta_2O_5(3). The regularities of the formation of the dielectric (loss), piezoelectric (piezo sensitivity) and ferroelastic (mechanical quality factor) properties of the media based on PZT-system obtained without using hot pressing method, but with preservation of properties inherent in such models. It is concluded that expediency of using the data obtained during the operation based materials PZT- system in accelerometers, ultrasonic flaw detectors, ultrasonic instruments for medical diagnostics.

Введение

Применение сегнето-пьезоэлектрических керамических материалов (СПКМ) открывают широкие перспективы в различных областях науки и техники. Накопленная к настоящему времени огромная информация свидетельствует о том, что СПКМ являются исключительно интересными для чисто научного исследования объектами, в которых проявляются закономерности, обусловленные их сложным иерархическим строением и не имеющим аналогов в других твёрдых телах. Разработка высокоэффективных пьезокерамических элементов требует создания новых высокотехнологичных приёмов их изготовления, что в целом является сложной научно-технической проблемой. Проблему можно решить в рамках двух направлений: - создание СПКМ нового поколения; - совершенствование технологии изготовления СПКМ, освоенных промышленностью. Первое направление включает в себя проведение долгосрочных кропотливых исследований и постановку комплексных испытаний, а также значительными материальными затратами. Второе направление имеет несомненные экономические выгоды, однако, для его реализации необходимы нетрадиционные подходы и технологии, в основу которых должны быть положены самые современные достижения фундаментальных и прикладных наук. В нашей работе сделан выбор в пользу второго направления.

Коллективом сотрудников НИИ физики ЮФУ разработаны высокоэффективные СПКМ с сочетаниями параметров, необходимыми для различных областей применений [1]. Многие из

них превосходят лучшие отечественные и зарубежные аналоги. В табл.1. представлена группа разработанных высокочувствительных материалов (ВЧ). Материалы этой группы ПКР-1 и ПКР-3 принадлежат ромбоэдрической области вблизи ромбоэдрической границы МО и имеют пониженные значения диэлектрической проницаемости при достаточно высоких значениях коэффициента электромеханической связи K_p. Это приводит к высоким значениям коэффициента g_{ij}, характеризующего чувствительность к механическому напряжению. Этой величине пропорциональна чувствительность холостого хода приёмника ультразвука. Таким образом, материалы рассматриваемой группы следует назвать ВЧ. Однако из двух указанных материалов к истинно ВЧ можно отнести лишь ПКР-1, так как он принадлежит сегнетомягкой трёхкомпонентной системе. К подобной же системе относится материал ПКР-37, но состав его несколько сдвинут внутрь МО, что обеспечивает более высокие значения диэлектрической проницаемости и позволяет его использовать при более низких частотах. Чувствительность материала ПКР-37 к механическому напряжению достаточно велика. Стоит отметить, что получены они дорогостоящим методом горячего прессования (ГП) (одновременное приложение к заготовке из пресс - порошка высоких температур и давлений). Несмотря на преимущества этого метода (экспрессность, универсальность, управление микроструктурой), использование его сопряжено с применением дорогостоящей алундовой оснастки, которая обеспечивает небольшое (1-2 цикла) время эксплуатации, что определяет возможность использования этой технологии лишь в условиях штучного и мелкосерийного производства.

Таблица1

Параметры известных ВЧ материалов типа ПКР, полученных ГП

Материал	$T_К$, К	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ•м/Н	g_{33}, мВ•м/Н	$tg\delta \cdot 10^2$ (Е=50 В/см)	$Q_М$
ПКР-3	553	350	0,38	37		12,0		0,5	2000
ПКР-1	628	650	0,62	95	220	16,5	38,0	2,0	90
ПКР-37	618	1400	0,68	170	375	13,7	30,3	1,6	10

(где $T_К$- температура Кюри, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$-относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, K_p- коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, $|d_{31}|$- пьезомодуль, $|g_{31}|$- пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность), $tg\delta$ - угла диэлектрических потерь, $Q_М$- механическая добротность).

Попытки технологов перейти от ГП к технологиям массовым, недорогим и доступным при производстве вышеназванных материалов не увенчались успехом: потеря пьезосвойств в них составляла ~40%. В настоящее время смещение акцентов в экономике в сторону народнохозяйственного применения изделий пьезотехнической отрасли вынуждает заменить ГП на более доступную и дешевую технологию. В связи с этим **целью работы** является создание высокочувствительных (ВЧ) СПКМ для диагностических устройств на основе ЦТС без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП- образцам.

Объекты исследования.

В качестве объектов исследования выступили ТР на основе системы ЦТС**: $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$+MnO_2 (1), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ (2), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$+ Ta_2O_5(3),** в которых могут быть реализованы ВЧ СПКМ. Образы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез (см. табл. 2). Оптимальные температуры синтеза выбирали минимальными, но достаточными для образования беспримесного конечного продукта. Это облегчает помол и способствует высокой активности свинецсодержащих оксидных порошков при спекании. Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков (Ø 10 х 1 мм или Ø 10 х 0,5 мм) с серебросодержащими электродами.

Таблица 2

Режимы синтеза и спекания материалов типа ПКР.

Материал	Температура и продолжительность обжигов шихты на 1-й и 2-й стадии				Температура спекания	Время изотермической выдержки
	t_1, К	τ_1, час	t_2, К	τ_2, час	$T_{сп}$, К	τ, час
(1)	1093	5	1123	4	1453	2
(2)	1123	5	1143	4	1473	2
(3)	1123	5	1143	4	1513	2

Методы исследования.

Рентгенографический анализ осуществлен методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП *(*FeK$_\alpha$-излучение, Mn-фильтр; FeK$_\beta$-излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Микроструктуру спечённых керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L.

Измерения пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487. Диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, от температуры при разных частотах (*f*) переменного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300÷970)К и в частотном диапазоне $(25\div2\cdot10^6)$Hz. Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле $\Delta\varepsilon = [((\varepsilon_{m25Hz}-\varepsilon_{m1MHz})/\varepsilon_{m25Hz})]\cdot100\%$.

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

В результате выполненных исследований установлено, что в формировании структуры многокомпонентных систем на основе ЦТС и электроактивности её ТР критическую роль играет термодинамическая предыстория (состояние исходных реагентов, температурно-временные регламенты, способ создания пьезоактивного состояния и т.д.), определяющая, в том числе, процессы рекристаллизационного спекания, реологическое состояние и поляризационный электролиз объектов**.**

Таблица 3

Соотношение ромбоэдрической и тетрагональной фаз, параметры и объём ячейки

$T_{сп}$, К	Материал	Соотношение фаз Рэ/Т	Параметры Т ячейки				Параметры Рэ ячейки		
			a, Å	*c*, Å	*c*/*a*	*V*, Å^3	*a*, Å	α, угл. град.	*V*, Å^3
1453	(1)	100/0	-	-	-	-	4.0716	88.78	67.499
1473	(2)	70/30	4.048	4.128	1.020	67.64	4,087	89.7	68.29
1513	(3)	12/88	4.042	4.144	1.025	67.70	-	-	-

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все ТР имеют структуру перовскита. Симметрия кристаллической решетки ТР (1) ромбоэдрическая (Рэ), так как его основой является ТР системы ЦТС из Рэ области фазовой диаграммы. Составы ТР (2) и (3) представляют собой смесь тетрагональной (Т) и Рэ фаз. В табл. 3 приведены соотношения Т и Рэ фаз, параметры и объёмы ячейки. Относительные плотности образцов колеблются в интервале (92÷95)% и соответствуют предельно достижимым по ОКТ ~ (90÷95) %, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

Полученные экспериментальные результаты пьезоэлектрических характеристик (см. табл.4) свидетельствуют о том, что полученный материал (1), изготовленный по ОКТ, имеет

хорошую сопоставимость электрофизических параметров с образцами ПКР-3, полученными ГП. Как видно, значения $T_к$, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_o$, $K_р$, $|d_{31}|$, и $|g_{31}|$ практически совпадают, однако заниженная добротность говорит о том, что изготовление данного материала по ОКТ, скорее всего, приводит к повышению его сегнетомягкости, что подтверждается повышением tgδ почти в 3 раза. Данное явление, вероятно, связано с большей проводимостью объекта. В двух других материалах, полученных по ОКТ, потеря свойств составила около 30%, несмотря на очень высокие относительные плотности ($\rho_{отн(1)}$=93,40%; $\rho_{отн(2)}$=95,10%; $\rho_{отн(3)}$=92,81%),что, вероятнее всего, может быть объяснено недоработкой технологии, адаптированной к этим двум конкретным составам.

Таблица 4

Параметры ВЧ материалов типа ПКР полученных по ОКТ.

Материал	$T_К$, К	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_р$	$\|d_{31}\|$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\|g_{31}\|$, мВ•м/Н	g_{33}, мВ•м/Н	$tg\delta \cdot 10^2$ (Е=50 В/см)	$Q_М$
(1)	568	416	0,35	38	100	10,3	30,8	1,45	1224
(2)	649	748	0,46	78	225	11,7	34	2,25	88
(3)	636	1172	0,40	88	210	8,48	20,2	1,38	107

На рис. 1. показаны характерные фрагменты микроструктур полученных керамик различного состава. Видно, что, в целом, микроструктура их является довольно однородной, мозаичной, с достаточно плотной упаковкой изометрических кристаллитов в сечении от ~2 до 10μm (рис. 1).

(1) (2) (3)

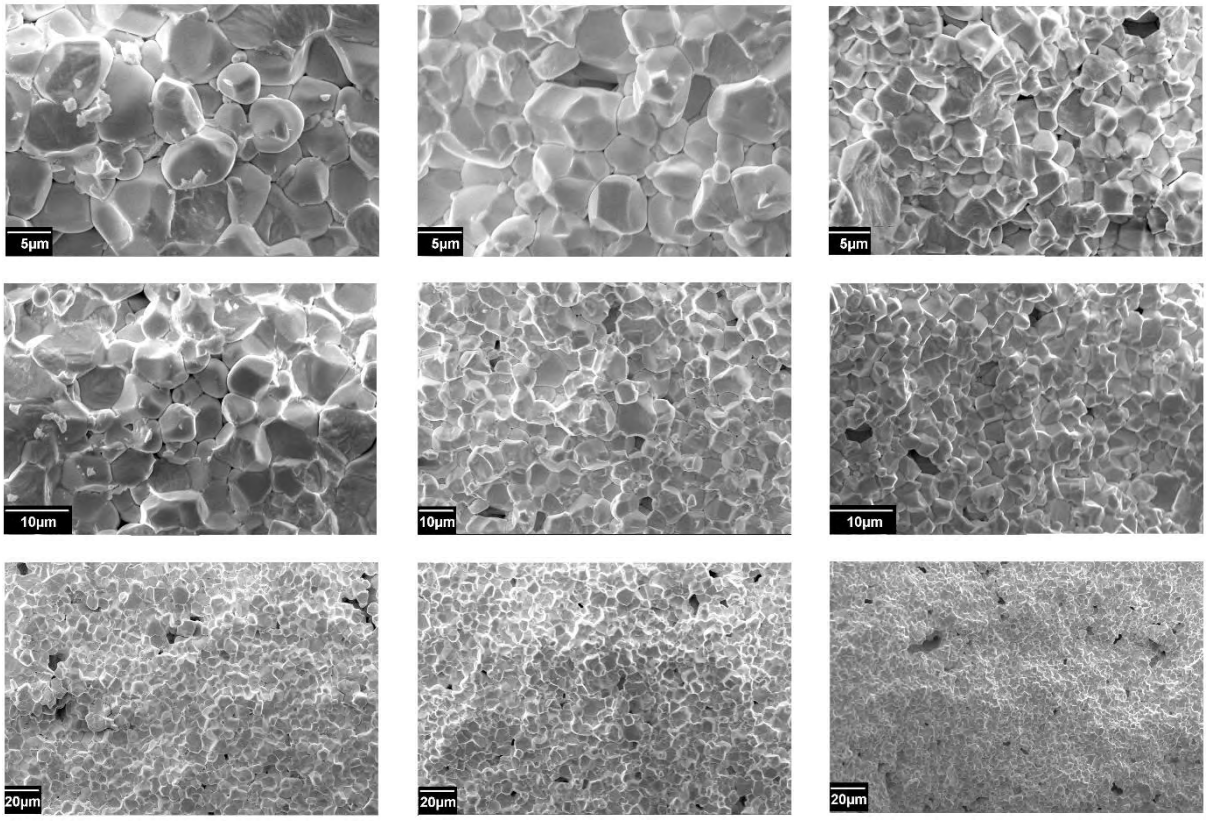


Рис. 1. Микроструктура керамик состава (1), (2), (3).

На рис. 2. представлены температурные зависимости обратного хода (охлаждения) $\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ от частоты измерительного поля (f)(25÷2·10^6)Hz при температурах (300-970)К ТР состава (1), (2), (3). На врезках представлены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)\big|_{f(25Hz\text{-}2\cdot10^6)}$. Как видно из рисунка, на всех исследовательских частотах формируются ярко выраженные максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$, при этом на низких f – они четкие, острые, а по мере увеличения f снижаются и

размываются, образуя куполообразные «вершины» зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)\big|_f$, но не сдвигаются, как это характерно для СЭ – релаксоров [2]. Такое поведение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что ТР могут быть отнесены к сегнетоэлектрикам (СЭ) с размытым фазовым переходом (РФП).

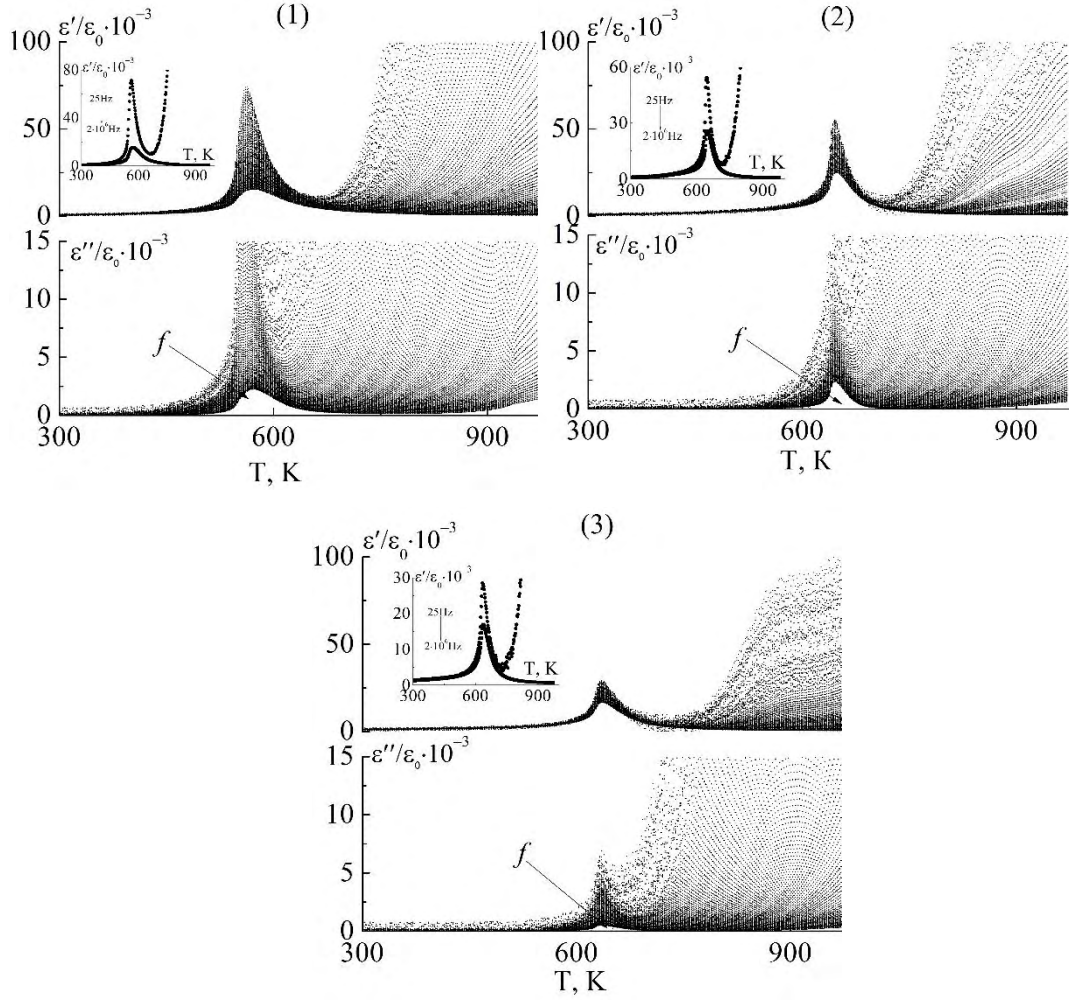


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (T) и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (T) при разных f измерительного электрического поля ТР (1), (2) и (3). На врезках представлены зависимости $\varepsilon'(T)\big|_{f(25Hz\text{-}2\cdot10^6)}$.

Во всех изученных составах наблюдается слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ до фазового перехода (ФП) в параэлектрическую фазу (ПЭ) фазу. В момент ФП в ПЭ фазу дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ становится сильной и ослабевает в ПЭ области до некоторых температур ~700К, после чего становится существенной при низких частотах. Глубина дисперсии в момент ФП составляет для (1)- $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx79\%$, для (2) - $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx54\%$, для (3) - $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx41\%$. Отмечается рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ПЭ области при температурах из интервала 700÷900К, постепенно повышающихся по мере увеличения f, и только при $f\approx30$ кГц и 2 МГц этого роста нет.

Природа наблюдаемой дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в нашем случае, несомненно, связана с повышенной дефектностью ТР, обусловленной переходом из ПЭ-го в СЭ-е состояние и усиленной за счет близости всех анализируемых ТР к морфотропной области. Рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в интервале (700÷900)К так же, как и в системе ЦТС, связан с изменением валентного состояния Nb и Ti, образованием, в связи с этим, большого количества вакансий, «успевающих» внести свой вклад в диэлектрическую проницаемость на низких f.

В нашей работе [3] подробно исследованы керамики ТР системы ЦТС в широком диапазоне температур и частот переменного электрического поля. Мы выделили несколько серий ТР в высокотемпературной области, которые по характеру диэлектрического

«поведения» разделялись на пять групп по признаку присутствия и характеру дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (1гр. - отсутствие дисперсии до и в момент ФП; 2гр.– слабая дисперсия до и заметная в момент и после ФП; 3гр.– сильная дисперсия во всей температурной области; 4гр. и 5гр.– сильная низкочастотная дисперсия, не позволяющая сформироваться максимуму $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в $T_к$). Принимая во внимание, что система ЦТС является «базовой» для изучаемых ТР, представляется возможным сопоставление полученных в данной работе результатов с результатами по системе ЦТС. Предварительный анализ рисунков показал хорошую сопоставимость характера температурночастного поведении диэлектрической проницаемости со второй группой системы ЦТС (к которой и принадлежат полученные составы). Выявлена значительно меньшая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ ТР по сравнению с базовой системой ЦТС, что является следствием более высокой плотности и, значит, меньшей электропроводности ТР.

Выводы

Полученные по ОКТ ВЧ материалы могут эффективно использоваться в акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики. Их низкая механическая добротность способствует подавлению ложных колебаний в соответствующих устройствах. Следует отметить, что материал (2) помимо применения в устройствах ультразвукового контроля изделий и оборудования (на металлургических заводах, атомных электростанциях) может быть использован для генерации высокого напряжения в системах зажигания одноразового действия. Необходимо отметить высокую температуру Кюри материалов, обеспечивающую широкий интервал рабочих температур, а также высокую временную стабильность материала (2). Представляется перспективным дальнейшая доработка технологии с целью получения материалов (2) и (3) без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП- образцам.

Заключение.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и «Высокие технологии» Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания). Стипендия Президента РФ № СП-3197.2016.3.

Список цитируемой литературы

1. *Данцигер, А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринева Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунов Н.В., Клевцов А.Н.* Высокоэффективные пьезокерамические материалы // Справочник. 1994. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". 31с.
2. *Pavelko A.A., Reznichenko L.A.* Piezodielectric properties of PMN-PZT-PT solid solutions under the action of high temperatures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2014. V. 78 (8). P. 802-803. DOI: 10.3103/S1062873814080280.
3. *Andryushina I.N. , Reznichenko L.A., Shmytko I.M., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Yurasov Y.I., Dudkina S.I.* The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \le T \le 1000$ K) and frequency ($10^{-2} \le f \le 10^7$ Hz) ranges (Part 4)// Ceramics International. 2013. V. 39. P. 3979-3986.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТИТЕЛЬНОСТЬ

Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева.
Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5
f.a.s93@mail.ru

В работе представлены результаты определения естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) и искусственного ^{137}Cs в почвенных и растительных пробах на территории Ростовской области и Республики Адыгея. Использованы данные экспедиций в регионы исследования 2014-2015 годов. Показано, что на территории Новочеркасской ГРЭС удельная активность ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K в почвах в среднем составляет 22, 17, 29 и 510 Бк/кг, а в растительности 52, 129, 84 и 899 Бк/кг соответственно. Для Республики Адыгея содержание радионуклидов (^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) в почвах составляет 26, 29, 35 и 450 Бк/кг, в растительности - 63, 16, 18 и 424 Бк/кг.

DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN THE SOIL-PLANTS

F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.V. Dergacheva, N.N. Moskalev, E.A. Buraeva
Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Zorge st., 5.
f.a.s93@mail.ru

The investigation deals with results of determination of natural (^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K) and artificial ^{137}Cs radionuclides in soil and vegitation samples collected in the Rostov region and the Republic of Adygea. The data used from 2014-2015 expeditions to the study region. It is shown that the values of radionuclides activity concentration (^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, and ^{40}K) in the soil samples from Novocherkassk TPP territory on average 22, 17, 29 and 510 Bq/kg respectively, and in the vegetation 52, 129, 899 and 84 Bq/kg respectively. For the Republic of Adygea radionuclides content (^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K) in the soil samples is 26, 29, 35 and 450 Bq/kg respectively, and 63, 16, 18 and 424 Bq/kg in vegetation respectively.

Растения являются надежными источниками информации о загрязнении окружающей среды, распределение радионуклидов по растению может зависеть от физико-химических свойств радионуклидов и от биологических особенностей растений. Данная работа посвящена оценке особенностей распределения радионуклидов в почвах и в системе почва-растительность природных и урбанизированных территорий Юга России.

Радионуклидный состав почвы и растительности определяли инструментальным, гамма–спектрометрическим методом анализа с использованием сцинтилляционного гамма–спектрометра «Прогресс–гамма», набором счетных геометрий Маринелли 1л, Маринелли 0,5 л, Чашка Петри. Время набора гамма–спектров не превышало 24 часа, погрешность определения удельной активности радионуклидов составляла не более 15%.

В таблицах 1 и2 представлено содержание естественных радионуклидов и искусственного ^{137}Cs в почвах и растениях отобранных на территории Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС) и республики Адыгея в 2014 году.

Таблица 1 – Содержание радионуклидов в почвах и растениях НчГРЭС

Радионуклиды	Удельная активность, Бк/кг					
	Почва			Растительность		
	Максимум	Минимум	Среднее	Максимум	Минимум	Среднее
^{137}Cs	74	1	22	174	5	52
^{40}K	1168	22	510	3872	137	899
^{226}Ra	49	2	17	461	1	129
^{232}Th	56	3	29	329	16	84

Содержание естественных радионуклидов и ^{137}Cs, как в почвах, так и в растениях изменяется в очень широких пределах. При этом средняя удельная активность естественных радионуклидов в растительности в 2-6 раз выше, чем в почвах. Это может быть обусловлено деятельностью Новочеркасской ГРЭС, работающей на угле и газе. Уголь как наиболее распространенный в природе материал содержит в себе основные естественные радионуклиды, такие как ^{40}K, ^{238}U, ^{232}Th и их продукты распада [1]. Сжигание угля влияет на сброс в окружающую среду некоторых естественных радионуклидов. Основная часть радионуклидов выбрасывается в качестве тонкодисперсных включений, так называемых пылевых частиц, вместе с остатками летучей золы, после чего они оседают на почву или растительность в виде сухих и мокрых выпадений [2].

Широкие вариации ^{137}Cs в почвах связаны с его неравномерным выпадением после испытаний ядерного оружия и аварии на Чернобыльской АЭС [3,4].

Таблица 2 – Содержание радионуклидов в почвах и растениях Республики Адыгея

Радионуклиды	Удельная активность, Бк/кг					
	Почва			Растительность		
	Максимум	Минимум	Среднее	Максимум	Минимум	Среднее
^{137}Cs	281,0	0,1	25,9	405,4	0,2	62,5
^{40}K	922,0	101,0	450,4	6148,0	22,8	424,0
^{226}Ra	127,7	10,5	29,4	88,0	0,2	15,9
^{232}Th	60,0	13,7	35,3	134,0	0,1	18,2

В среднем, удельная активность искусственного цезия в растительных объектах горной Адыгее в три раза выше, чем в почвах. При этом содержание естественных дозообразующих радионуклидов в растительности региона исследование сопоставимо либо в два раза выше, чем в почвах. Такое распределение радионуклидов в системе почва-растение может быть обусловлено свойствами и формами нахождения радионуклидов в горных почвах. Радиоцезий активный щелочной металл, практически все его соединения водорастворимы также как и ^{40}K. В работе [5] показано, что «При дефиците калия в почве его недостаток может восполняться за счет цезия». ^{40}K легко окисляющийся щелочной металл, образующий хорошо растворимые соли. В первичных горных породах его содержание больше чем в кислых вулканических породах (граниты и др.). Из осадочных пород наибольшим содержанием ^{40}K обладают сланцы и песчаники [6].

Содержание ^{226}Ra и ^{232}Th в растительности республики Адыгея незначительны и ниже, по сравнению с ^{137}Cs и ^{40}K. Торий, сравнительно слабо мигрирующий элемент [6] преимущественно зависит от физико-химического состава почвы и слаборастворимы в кислых почвах. Низкие концентрации тория в тканях растений в природных условиях, по-видимому, обусловлено его удерживанием на твердых фазах почвы и его слабой подвижностью в биологических системах [7].

Для оценки степени миграции радионуклидов из почвы в растения используют различные показатели. Наиболее часто используются коэффициенты перехода ($K_П$), а также коэффициенты накопления или коэффициенты концентрации ($K_Н$) [8].

Как уже говорилось выше, коэффициенты накопления и коэффициенты перехода радионуклидов являются одним из важных показателей, применяемых в прогностических расчётах возможных уровней загрязнения радиоактивными веществами продукции растениеводства, эти коэффициенты отражают степень концентрации нуклида культурой в определённых условиях произрастания. Коэффициент накопления так же учитывает физико-химические особенности почвы, такие как структура, состав и биофизические свойства растений [9].

Для оценки степени накопления ^{137}Cs растительными объектами в работе были рассчитаны коэффициенты накопления и коэффициенты перехода. Использованы образцы мхов и образцы почв, которые отбирались на территории горной Адыгеи в 2014 году.

В таблице 3 представлены пределы вариации удельной активности ^{137}Cs в почвах и мхах, коэффициентов перехода и накопления.

Таблица 3 – Результаты измерений

Объект	Минимум	Максимум
Почва, слой 0-1 см, Бк/кг	12,3	98,1
Мох, Бк/кг	8,9	405,4
Коэффициент накопления, отн. ед.	0,14	6,35
Коэффициент перехода, $м^2$/кг	16,04	1065,1

Далее, на рисунке 1 приведена диаграмма распределения удельной активности искусственного радионуклида ^{137}Cs во мхах (*Pylaisia polyantha*), отобранных на территории горной Адыгеи в 2014 году.

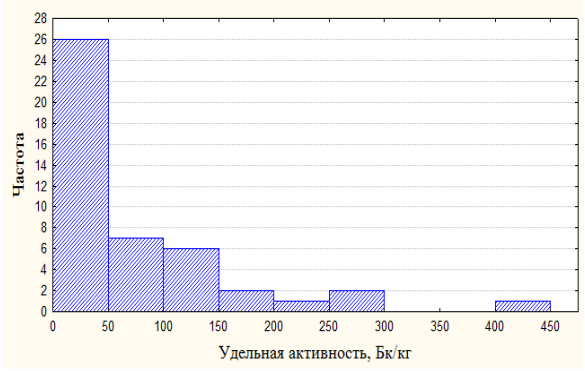


Рисунок 1 – Удельная активность ^{137}Cs во мхах

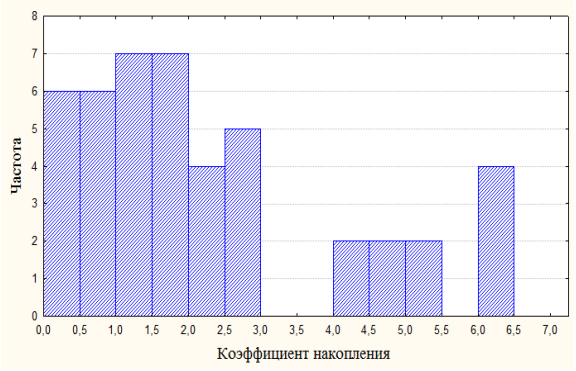


Рисунок 2 – Коэффициенты накопления ^{137}Cs мхами

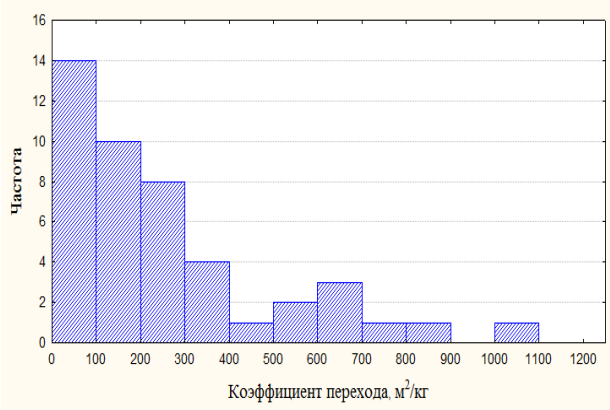


Рисунок 3 – Коэффициенты перехода ^{137}Cs из почвы во мхах

Для большинства мхов (рис. 1) удельная активность ^{137}Cs составляет до 50 Бк/кг, при этом его максимальное содержание может достигать 405,4 Бк/кг. В целом, изученные мхи имеют коэффициенты накопления от 1 до 7 и в большинстве своем, относятся к средне накапливающим ($К_Н$ = 1-5).

В большинстве мхов коэффициенты перехода составляют 50-300 $м^2$/кг, и в отдельных случаях могут достигать 1000 и более $м^2$/кг, и это говорит о том, что плотность почвы и физико-химический состав может достаточно сильно влиять на степень накопления радионуклидов в растительности.

Подобное распределение удельной активности ^{137}Cs во мхах и коэффициентов накопления (перехода) может быть обусловлено как физиологическими особенностями мхов (Пилезия многоцветковая), так и неравномерным распределением радиоцезия по территории исследования и климатическими особенностями региона (в особенности, количеством осадков).

В таблице 4 приведены минимальные и максимальные значения коэффициентов перехода для естественных и искусственных радионуклидов (ЕРН и ИРН), учитывающие площадь корневой поверхности.

Таблица 4 – Коэффициенты перехода радионуклидов в растительность

Радионуклиды	Коэффициент перехода, $м^2/кг$	
	Минимум	Максимум
^{137}Cs	0,004	0,013
^{40}K	0,001	0,232
^{226}Ra	0,001	0,046
^{232}Th	0,001	0,018

Из таблицы 4 видно, что максимальный коэффициент перехода радионуклидов в растительность характерен для ^{40}K и ^{226}Ra. Высокое значение коэффициентов переходя для ^{40}K объясняется тем, что этот естественный радионуклид один из важных биологических элементов. В почве калий содержится преимущественно в виде окислов и в почвенном растворе в виде солей. В биомассу на земной поверхности поступает преимущественно в растворимой форме через корневую систему и распределяется в живых организмах равномерно. По радионуклиду земного происхождения ^{226}Ra можно сказать, что содержится практически во всех объектах окружающей среды и хорошо усваивается растениями [6]. Минимальный коэффициент перехода радионуклидов в растительность, получен для ^{232}Th и ^{137}Cs. Низкие коэффициенты для ^{232}Th зависят от того, что в живых организмах соли тория подвергаются гидролизу с образованием трудно растворимого гидроксида, который образует прочные комплексы с белками, аминокислотами и органическими кислотами, а ^{137}Cs слабо удерживается в воде и не накапливается в гидробионтах [6].

В целом, содержание радионуклидов в растительности территории Новочеркасской ГРЭС в 2-6 раз выше, чем почвах. В Республики Адыгея в среднем, удельная активность искусственного цезия в растительных объектах в три раза выше, чем в почвах. При этом содержание естественных дозообразующих радионуклидов в растительности региона исследование сопоставимо либо в два раза выше, чем в почвах. Пределы вариации удельной активности ^{137}Cs в почвах и мхах, отобранных на территории горной Адыгеи в 2014 году составляют 12,3-98,1 Бк/кг и – 8,9-405,4 Бк/кг соответственно.

Рассчитаны коэффициенты накопления и коэффициенты перехода искусственного радионуклида ^{137}Cs в системе почва-мхи Республики Адыгея. Коэффициенты накопления ^{137}Cs варьируются от 0,14 до 6,35, а коэффициенты перехода ^{137}Cs от 50 до 300 $м^2/кг$, и в отдельных случаях, могут достигать 1000 и более $м^2/кг$. Это объясняется тем, что плотность почвы достаточно сильно влияет на степень накопления радионуклидов в растительности.

Оценены коэффициенты перехода радионуклидов в растительность, с учетом площади корневой поверхности. Максимальные коэффициенты перехода зафиксированы для радионуклидов ^{40}K – 0,232 $м^2/кг$ и ^{226}Ra – 0,046 $м^2/кг$, а минимальные – характерны для ^{232}Th (0,018 $м^2/кг$) и ^{137}Cs (0,013 $м^2/кг$).

Список литературы

1. *Papastefanou, C.* // Journal of environmental radioactivity. 2010. №101. P. 191-200.
2. *Huseyin, A., Ridvan B.* // Turkish J. Eng. Env. Sci. 2008. №32. P. 101-105.
3. *Калмыков, М.В., Михайлов Ю.Я.* // Ветеринарная патология. 2002. №3. С.1-16.
4. *Sanzharova, N.I. Fesenko S.V., Alexakhin R.M., Anisimov V.S., Kuznetsov V.K., Chernyayeva L.G.* // The Science of the Total Environment. 1994. №154. P. 9-22.
5. *Popovic, D.* // Environ Sci Pollut Res. 2008. №15. P. 509-520.
6. *Dragovic, S., Jankovic´ Mandic Lj.* // Radiat Environ Biophys. 2010. №49. P. 625-634.
7. *Biazrov, L.G.* // The Science of the Total Environment. 1994. №157. P. 25-28.
8. Калдыбаев, Б.К. // Наука и новые технологии. 2010. №2. С.152-156.
9. Ефремов, И.В., Рахимова Н.Н., Савченкова Е.Э., Гафарова К.Я. // Вестник ОГУ, Оренбург. 2005. №9. –С. 129-133.

ОЦЕНКА ОСОБЕННОСТЕЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ РАСТИТЕЛЬНОСТЬЮ

Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева
Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5
f.a.s93@mail.ru

В работе представлены результаты определения естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) в системе почва-растение на территории Ростовской области. Использованы данные экспедиций в регионы исследования 2014-2015 годов. Показано, что значительное накопление растениями радионуклидов характерно для территорий с развитыми мощными карбонатными черноземами и каштановыми почвами, а также – с глеевыми тяжелосуглинистыми и среднемощными карбонатными аллювиально-луговыми почвами. С увеличением процентного содержания физической глины в почве возрастает удельная активность радионуклидов в растительности, при одинаковой насыпной плотности.

THE MIGRATION OF RADIONUCLIDES IN THE SOIL-PLANTS

F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.V. Dergacheva, N.N. Moskalev, E.A. Buraeva
Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Zorge st., 5.
f.a.s93@mail.ru

The results of determination of natural radionuclides (226Ra, 232Th and 40K) in the soil-plant in the Rostov region. The data of research expeditions to the regions of 2014-2015's. It has been shown that a significant accumulation of radionuclides by plants typical of the area with the development of powerful carbonate black earth and chestnut soils, as well as - with gley loam and moderately calcareous alluvial-meadow soils. With an increase in the percentage of physical clay soil increased the specific activity of the radionuclides in the vegetation, with the same bulk density.

Поглощения радионуклидов почвами и их последующее способность усваиваться растительностью через корневой путь зависит от таких свойств почвы, как минералогический состав, кислотность, содержание ионов, вступающих в конкурирующие реакции, ионообменной емкостью, количеством гуминовых веществ, влажность [1-3].

В данной работе были оценены удельные активности естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K) в растениях в зависимости от типа почвы и ее насыпной плотности и от биомассы.

Применялась следующая транспортная модель, представленная в работе [4]. Концентрация радионуклидов в растительности (расчет на будущие годы):

$$C_p = \frac{C_{s0}\rho_s d[1-exp(-\lambda_p T)]}{Y} \quad (1),$$

где Y – плотность биомассы (кг/м^2); T – длительность эксперимента (1 год); ρ_s- насыпная плотность почвы (кг/м^3); C_{s0} – начальная концентрация радионуклидов в почве (Бк/кг), λ_p – поглощение радионуклидов растительностью (1/год); d – глубина (м).

Расчеты проводились по следующему алгоритму:

Что бы найти концентрацию радионуклидов в растительности (C_p), нужно найти поглощение радионуклидов растительностью (λ_p), которая определяется по формуле:

$$\lambda_{jp}(t) = G_j(t) d_j f(\theta_j) \approx G_j(t) d_j \quad (2),$$

где $G_j(t)$ – поглощение радионуклидов корнями (1/(м*год)), j – соответствующий слой, d_j – глубина почвенного слоя (м), $f(\theta_j)$ – функция поглощения растительностью (безразмерная величина).

Для нахождения λ_p нужно знать две величины: $f(\theta_j)$ и $G_j(t)$. Они определяются по следующим формулам:

1. Функция эффективного поглощения радионуклидов растительностью:

$$f(\theta) = \psi\{1 - [(\theta - \theta_m)/(\theta_s - \theta_m)]^n\} + [1 - \psi] \quad (3),$$

где n – калибровочный коэффициент (1); θ – содержание воды в почве (%), θ_s – объемное содержание воды при насыщении почвы (%); θ_m – объемное содержание воды при ненасыщении почвы (%).

Если имеет место корневое поступление, то ψ = 1, если нет то принимает значение меньше единицы.

2. Коэффициент поглощения радионуклидов корнями:

$$G_i(t) = \rho_{ri}(t)AK \quad (4)$$

где ρ_{ri} – длина корней; i – соответствующий слой почвы; A – площадь разреза; K – нормализующий коэффициент или коэффициент распределения.

Получается коэффициент поглощения радионуклидов корнями равен: G(^{226}Ra)=0,005; G(^{232}Th)=0,0002; G(^{40}K)=0,0108

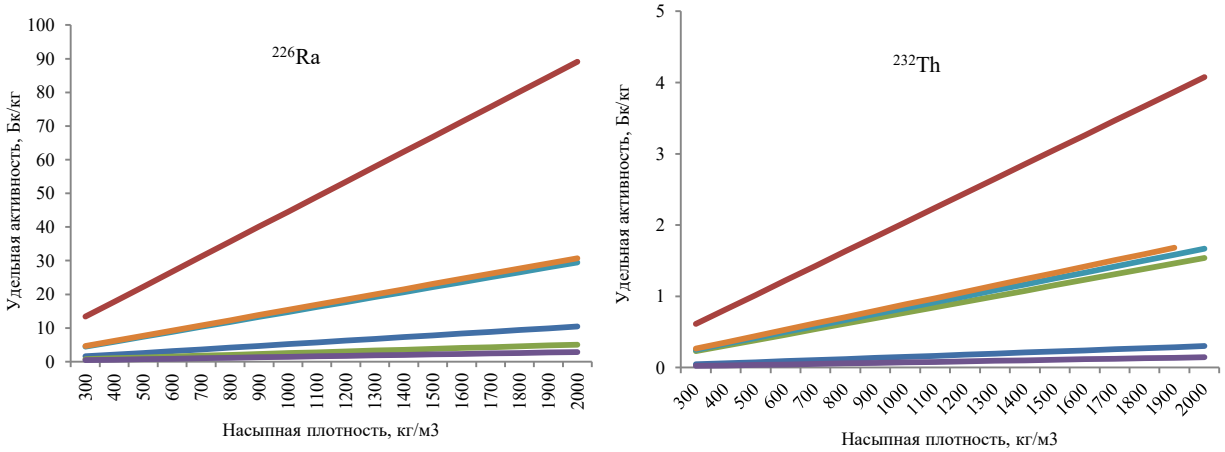
Так же этот коэффициент установлен в соответствии с МАГАТЭ (IAEA – International Atomic Energy Agency – Международное агентство по атомной энергии).

Для расчета зависимости удельной активности радионуклида от насыпной плотности в формуле (1) константами являются следующие составляющие: биомасса (Y), глубина отбора (d), поглощение растительностью (λ_{jp}), длительность эксперимента (T=1 год); концентрация радионуклидов в почве(C_{so}) бралось из базы данных по удельной активности естественных радионуклидов (ЕРН) в почвах наиболее характерные для Ростовской области. Насыпная плотность почвы (ρ_s) варьировалась в пределах от 300 до 2000 кг/м^3.

На диаграммах (рис. 1) представлена зависимость удельной активности естественных радионуклидов в растительности в зависимости от типа почвы и ее насыпной плотности. В данной работе рассматривались каштановые, черноземы и аллювиально-луговые почвы Ростовской области.

Каштановые почвы подразделяются – темно-каштановые и светло-каштановые. Темно-каштановые почвы находятся местами в северной части области и на Сальско-Манычской гряде. Содержание перегноя 4 %. Данный тип почв подходит для выращивания ячменя, кукурузы, проса и пшеницы. Светло-каштановые почвы распространены на крайнем востоке области, на пологих склонах Ергенинской возвышенности. Содержание перегноя 2% [5].

– Темно-каштановая солонцеватая слаборазвеваемая тяжелосуглинистая на лессовидных тяжелых суглинках, красно-бурых и желто-бурых глинах; –Темно-каштановая карбонатная мощная среднесуглинистая на лесовидных суглинках и глинах; – Темно-каштановая солонцеватая тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках; – Каштановая среднемощная карбонатная тяжелосуглинистая солонцеватая почва на желто-бурых суглинках; – Каштановая солонцеватая тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках; – Каштановая солонцеватая тяжелосуглинистая на желто-бурых отложениях.



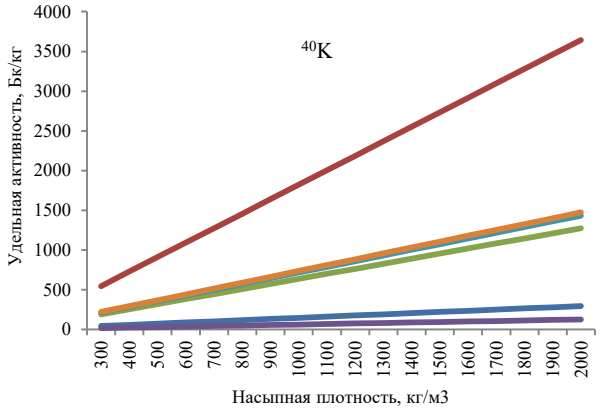


Рисунок 1 — Зависимость удельной активности ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в растительности от насыпной плотности каштановой почвы

Наибольшее содержание ЕРН в растениях в зависимости от насыпной плотности почвы соответствует каштановой карбонатной мощной среднесуглинистой почве, а меньшие – каштановым солонцеватым тяжелосуглинистым. Это объясняется физико-химическими свойствами почвы. Мощные среднесуглинистые почвы обладают прочной структурой, большой влагоемкостью и водоудерживающей способностью и с глубоким залеганием горизонта скопления извести [5]. А в солонцеватых тяжелосуглинистых почвах при высыхании образуются твердые как камни глыбы, что препятствует поступлению радионуклидов в растительность [6].

Черноземы – почвы лесостепной и степной зон умеренного пояса, самые богатые гумусом, содержание которого составляет 6-9%, отчего почвы имеют интенсивный черный или буро-черный цвет. При достаточном количестве влаги черноземы очень плодородны [5,7].

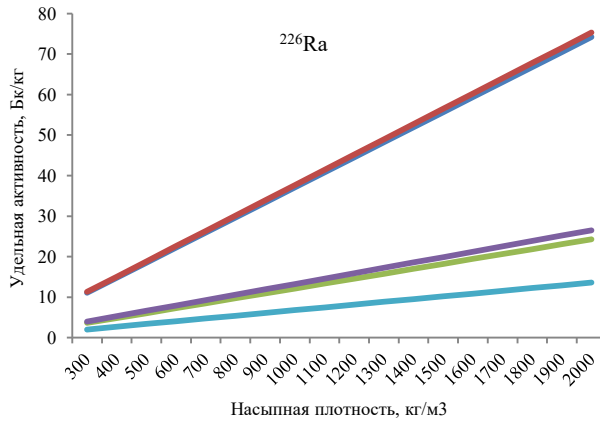
– Чернозем обыкновенный карбонатный мощный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках;

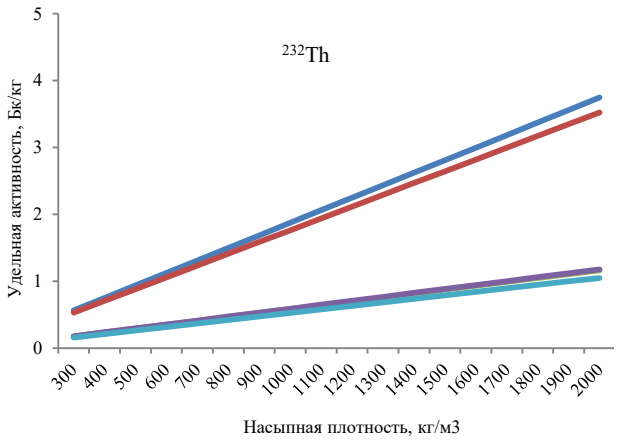
– Чернозем обыкновенный карбонатный среднемощный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках и глинах;

– Чернозем обыкновенный карбонатный среднемощный тяжелосуглинистый на эллювии древних известняков;

– Чернозем обыкновенный карбонатный неполноразвитый;

– Чернозем обыкновенный карбонатный среднемощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках.





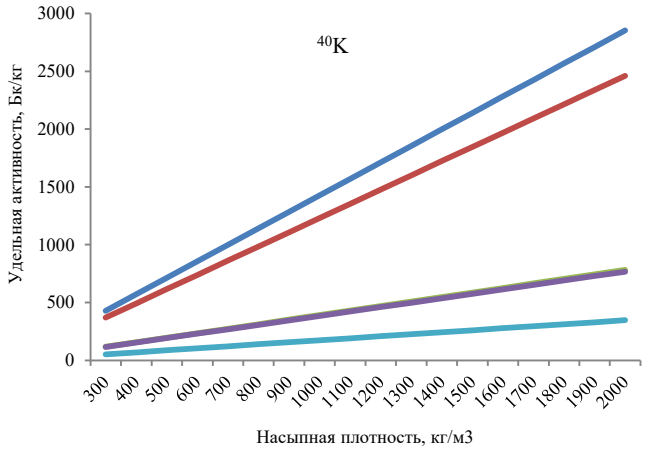


Рисунок 2 — Зависимость удельной активности ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в растительности от насыпной плотности в черноземах

В черноземах зависимость удельной активности ЕРН в растительности от насыпной плотности почвы выделяется для карбонатных мощных тяжелосуглинистых черноземов, а меньшая - для карбонатных неполноразвитых и среднемощных среднесуглинистых черноземов. Это обусловлено тем, что карбонатные неполноразвитые черноземы характеризуются очень укороченным профилем (в том числе и укороченным гумусовым горизонтом), а в среднемощных среднесуглинистых черноземах менее прочная структура и низкая водоудерживающая способность, по сравнению с мощными черноземами [8].

Аллювиально-луговые почвы формируются в центральной части поймы при атмосферно-грунтовом питании в меженный период под злаково-разнотравной луговой растительностью. Луговые почвы составляют основной почвенный покров центральной поймы. Участие в генезисе почв грунтовых вод обязательно, они проникают на глубине до 2м. Профиль аллювиальных луговых почв простой, но содержит много переходных по гумусированности горизонтов. Постоянный хорошо выраженный травянистый луговой покров создает хорошую задернованность и гумусообразование [9].

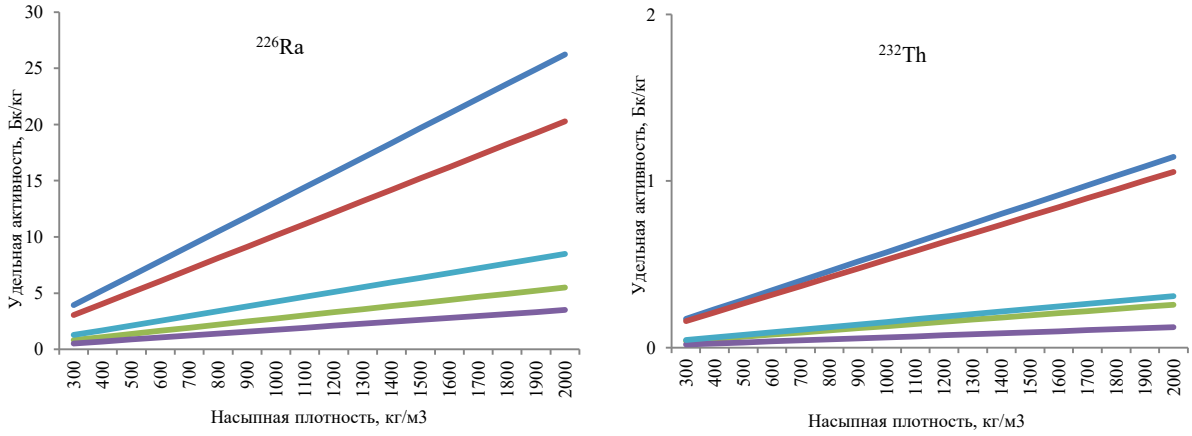
– Аллювиально-луговая глеевая тяжелосуглинистая на аллювиальных отложениях;

– Аллювиально-луговая среднемощная карбонатная глинистая;

– Аллювиально-луговая среднемощная сложная тяжелосуглинистая на аллювиальных отложения песчаногалечных;

– Аллювиально-луговая карбонатная слабогумусированная песчаная на аллювиальных отложениях;

– Аллювиально-луговая карбонатная слабогумусированная песчаная на аллювиальных отложениях.



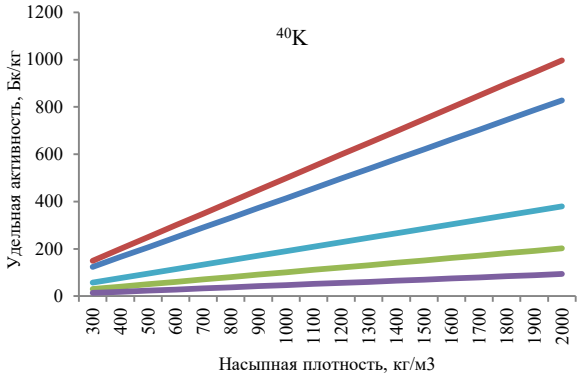


Рисунок 3 — Зависимость удельной активности ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в растительности от насыпной плотности в аллювиально-луговых почвах

Среди аллювиально-луговых почв выделяются глеевые тяжелосуглинистые и среднемощные карбонатные, а близкие значения удельной активности ЕРН в растениях имеют слабогумусированные песчаные и легкосуглинистые аллювиально-луговые почвы. В глеевых тяжелосуглинистых почвах практически застойный тип водного режима, почвенный профиль постоянно насыщен влагой. А песчаные аллювиально-луговые почвы обладают высокой водопроницаемостью, не набухают и крайне низкая поглотительная способность и, как следствие, низкая доступность растениям [66].

Из рисунков 1-3 видно, что довольно высокое значение удельной активности приходится на ^{226}Ra и ^{40}K (биогенный). В силу их химических свойств, они являются более доступными для растений, по сравнению с другими радионуклидами. Очевидно, что при одинаковой насыпной плотности содержание радионуклидов различно.

Так же зависимость удельной активности естественных радионуклидов в растительности от насыпной плотности почвы может быть обусловлена процентным содержанием физической глины в верхних слоях почвы. В среднесуглинистых и тяжелосуглинистых степного типа почвообразования 75-85% и выше процентов содержания физической глины, а в тяжелосуглинистых солонцовых почвах 50-65% [10]. Размеры частиц глины меньше чем 0,002мм, а в песке составляет 0,05-2мм, учитывая то, что насыпная плотность увеличивается с уменьшением размера частиц, то насыпная плотность для глины больше, чем для песка. Следует отметить, что на поверхности глины хорошо удерживаются радионуклиды, а вследствие наличия одного из свойств глины (набухания) верхние слои почвы насыщаются водой, что способствует радионуклидам легко просачиваться в корни произрастающей растительности [11]. В итоге можно сказать, что с увеличением физической глины в почве возрастает удельная активность естественных радионуклидов в растениях при одной и той же насыпной плотности.

Список литературы

1. Ziembik Z., Dołhańczuk-Śródka A., Majcherczyk T., Wacławek M. // Journal of Environmental Radioactivity. 2013. Vol. 117. P. 13-18.
2. Ашкинази, Л.А. Научно-популярные статьи по физике и астрономии в Интернете: [Электронный ресурс] / Л.А. Ашкинази. – СПб. : Современная литература, 2013 – Режим доступа: http://phys.rsu.ru/web/nuclear/radioecologie/fRE5.htm, свободный. – Загл. с экрана.
3. Бондарь, Ю.И., Шманай Г.С., Ивашкевич Л.С. // Почвоведение. 2000. №4. С. 439–445.
4. Perez-Sanchez. D., Thorne M.C. // J. of Environmental Radioactivity. 2014. №131. P. 19-30.
5. Вальков В.Ф. Экология почв Ростовской области. – Ростов н/Д.:Изд-во СКНЦ ВШ, 1994. – 79 с.
6. Papastefanou C. // J. of Environmental Radioactivity. 2010. №101. P. 191-200.
7. Глазовская, М.А. География почв с основами почвоведения. М.: МГУ. 1995.
8. Черняховский А.Г., Таргульян В.О. Элювиальный процесс и почвообразование. – М.: Наука, 1994. 111 с.
9. Вальков В.Ф. Почвоведение. – Издательство центр «МарТ». 2004. – 493с.
10. Шеин, Е.В. Курс физики почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ. — 2005. — 432с.
11. Переволоцкая, Т.В. М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им.Ф. Скорины. 2014. 45с

РАДИОНУКЛИДЫ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ НОВОЧЕРКАССКОЙ ГРЭС

Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева

Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5

f.a.s93@mail.ru

В работе представлены результаты определения естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) и искусственного ^{137}Cs в почвенных и растительных пробах на природно-техногенной территории Новочеркасской ГРЭС по данным экспедиций 2014-2015 годов. Проанализировано содержание радионуклидов в растительности в стеблевой, листовой и корневой части. Показано, что удельная активность радионуклидов в корневой части растений, наиболее характерных для региона исследования, выше, чем в стеблевой и флоральной (соцветиях), что может быть связано с деятельность Новочеркасской ГРЭС.

THE MIGRATION OF RADIONUCLIDES IN THE SOIL-PLANTS

F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.V. Dergacheva, N.N. Moskalev, E.A. Buraeva

Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Zorge st., 5.

f.a.s93@mail.ru

The investigation deals with results of determination of natural (^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K) and artificial ^{137}Cs radionuclides in soil and vegitation samples collected in the Rostov region and Novocherkassk TPP. The data used from 2014-2015 expeditions to the study region. Also the content of radionuclides in the vegetation parts such as stem, leaf and root portion was analyzed. It is shown that the activity concentration of studied radionuclides in the plant root portion is higher than in the plant stem and floralnoy (inflorescences) parts. It may be linked with the activities of Novocherkassk TPP.

Растения активно используются в качестве биоиндикаторов загрязненности окружающей среды. Аэральное поступление свойственно при радиоактивном загрязнении воздушной среды после испытаний ядерного оружия и аварий на АЭС. «Первичное удержание и последующие процессы потерь радионуклидов, осевшие на растения, зависят от размера частиц, вида выпадений, площади удерживающей поверхности, плотности растительного покрова, метеоусловий во время и после выпадения радиоактивных осадков и так далее. Вторичное загрязнение растительности радионуклидами происходит при ветровом подъеме, пыльных бурях, сжигании послеуборочных остатков, забрызгивание грязью нижних частей растений во время выпадения сильных дождей».

Количество радионуклидов, поступающих в растения через корневую систему, в большей степени определяется свойствами почвы, обуславливающими поглощение и закрепление радионуклидов.

В данной работе на рисунках 1-3 представлены диаграммы распределения удельной активности естественных радионуклидов и искусственного цезия в органах растительных объектов, произрастающих на природно-техногенной территории Новочеркасской ГРЭС.

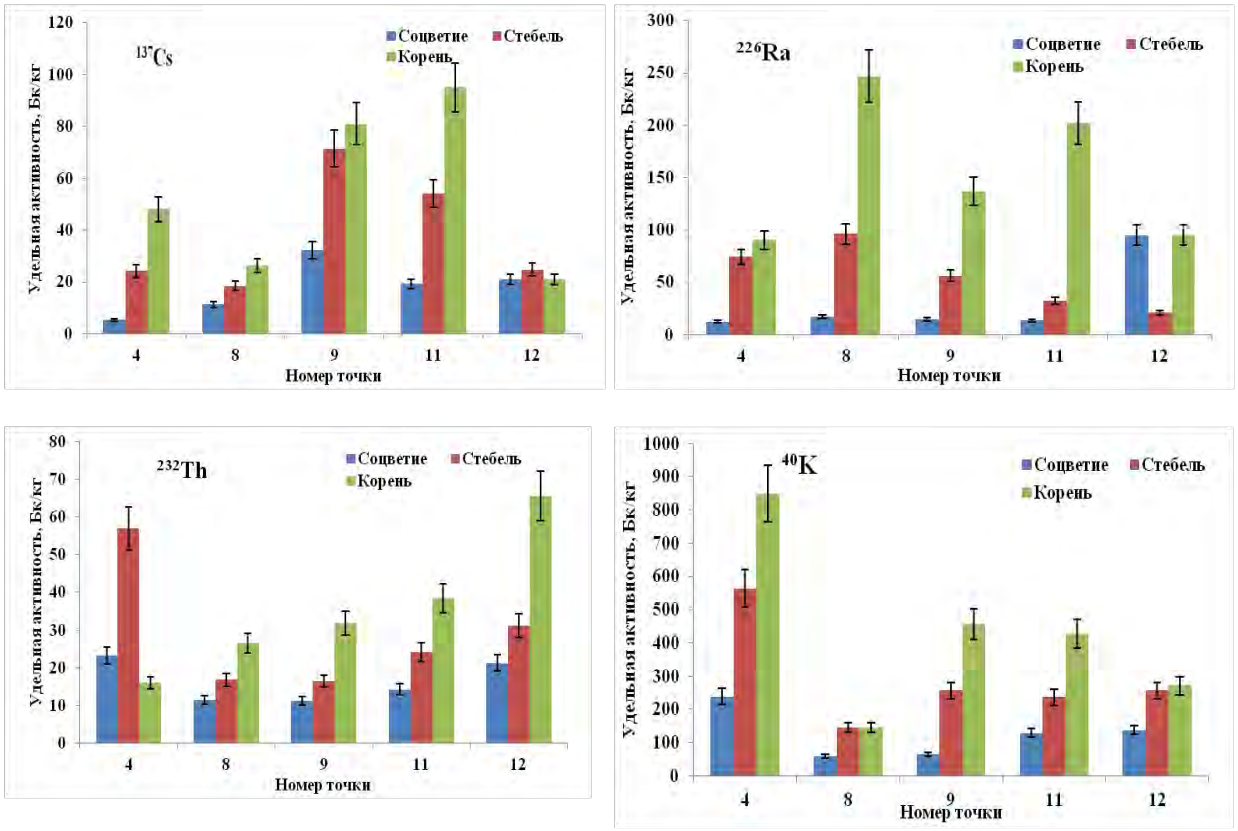
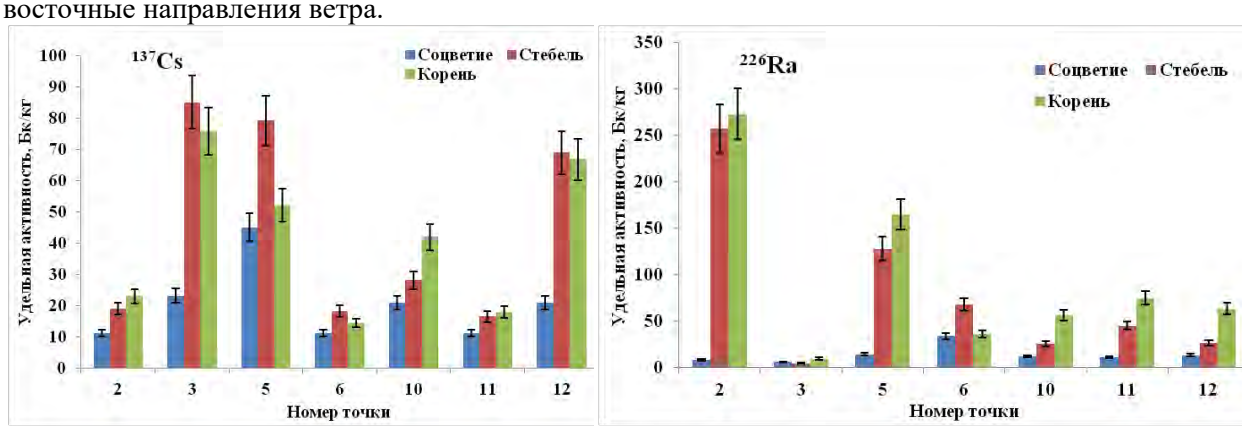


Рисунок 1 — Распределение ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в пробах полыни австрийской (*Artemisia austriaca*)

Для Полыни австрийская (рисунок 9) преобладает корневое поступление радионуклидов. Но на контрольной точке 4 большое содержание ^{232}Th (57 Бк/кг) получено в стеблевой части растения. Это может быть связано с влиянием НчГРЭС. Точка 4 расположена на линии «генерального направления» в непосредственной близости от ГРЭС, и в регионе преобладают восточные направления ветра.



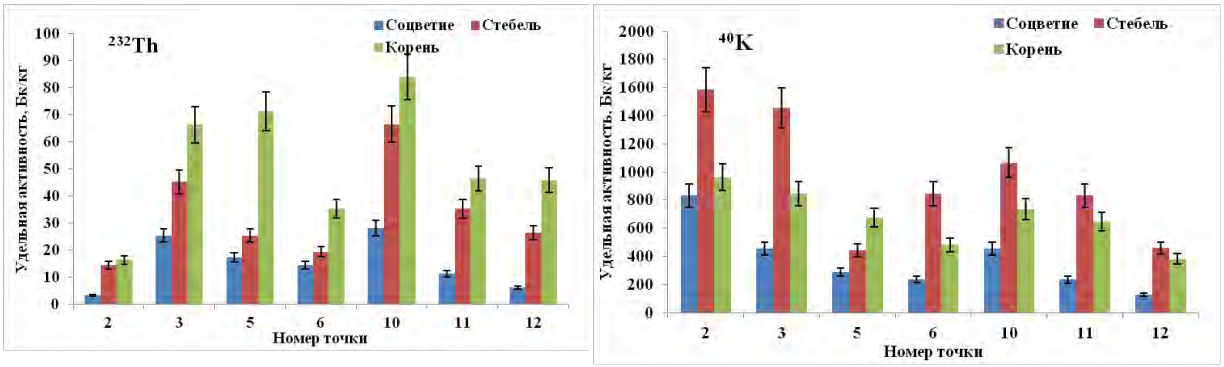


Рисунок 2 — Распределение ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в пробах тысячелистника (*Achillea millefoliuma*)

На некоторых контрольных точках в растениях тысячелетника (рисунок 2) территории Новочеркасской ГРЭС удельная активность радионуклидов в стеблях больше, чем в корнях. Это может быть связано с преобладающим листовым и флоральным загрязнением, в результате деятельности данного предприятия. Так же–высокая удельная активность цезия и калия в стеблях тысячелистника может быть обусловлена характеристиками самого растения, листья и стебель тысячелетника имеют шероховатую поверхность. Это может способствовать лучшему удержанию радионуклидов в стеблевой части растения.

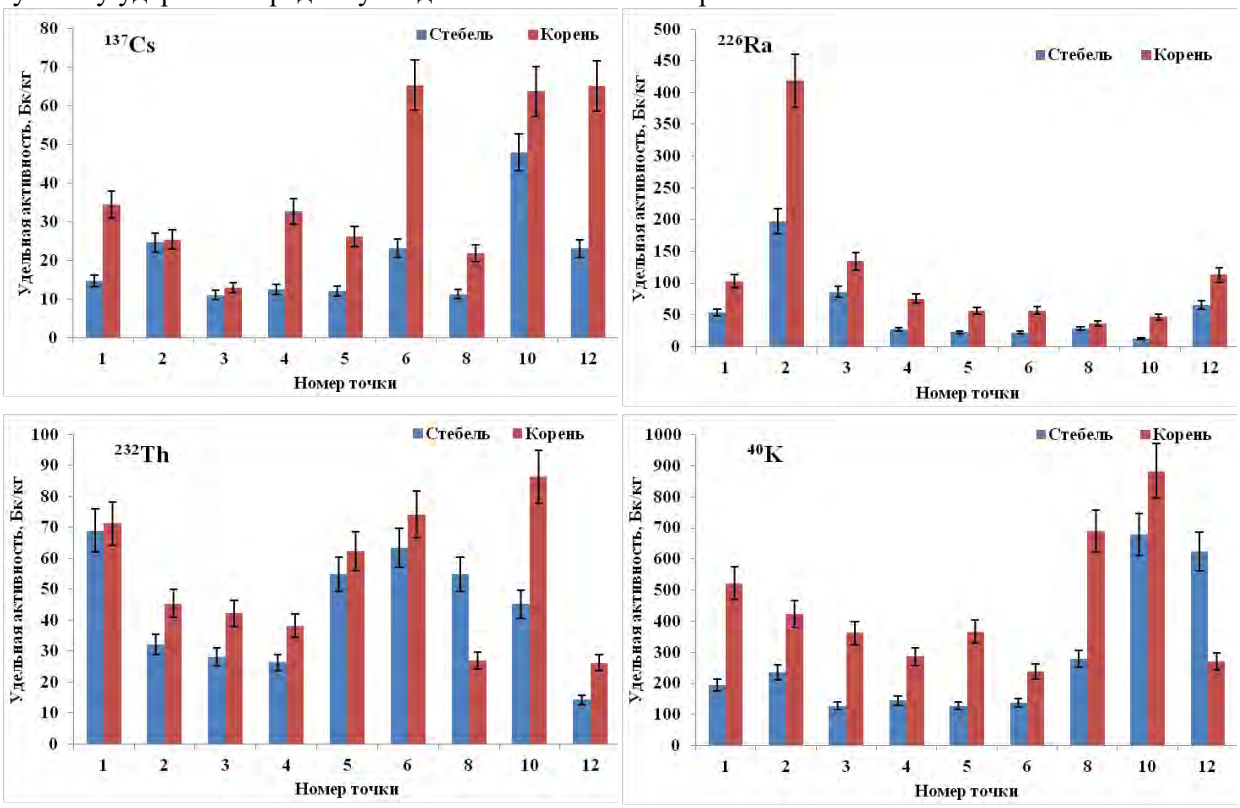


Рисунок 3 — Распределение ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K в пробах типчака (*Festuca valesiaca*)

В типчаке, как и в полыни австрийской наибольшее содержание радионуклидов отмечено в корневой части. Радионуклиды ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K распределяются в органах растений неравномерно.

В основном, в соцветиях и листьях радионуклиды задерживаются слабо, т.к. они могут смываться и выветриваться с поверхности данных частей растений. А в корнях тех же растений, в большинстве случаев, наблюдается высокое содержание естественных радионуклидов, т.к. в корни они поступают непосредственно из почвы, поэтому их удельная активность зависит от свойств почвы, видов растительности, типа корневой системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ФОКУСИРОВАННЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

П.А. Астафьев[1], М.О. Мойса[1], И.И. Лукьянов[1], А.Н. Рыбянец[2]
[1]Физический факультет, Южный федеральный университет,
Россия,344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5
e-mail: l.6.e.9.w.4.a.9.p@yandex.ru
[2]Научно-исследовательский институт Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail:arybyanets@gmail.com

В работе приведены численные расчеты нелинейных полей и тепловых источников при фокусировке ультразвука. Для удобства проведения расчетов фокусировки от источников с различными параметрами вычисления проводились в оболочке в среде MATLAB с интерактивным интерфейсом. Результаты анализа двумерного пространственного распределения акустического поля излучателя показали, что при увеличении частоты размер фокального пятна фокусирующего излучателя уменьшается, при этом акустическое давление, интенсивность и мощность тепловых источников в фокусе увеличивается.

THEORETICAL CALCULATIONS AND MODELING OF HEATING OF BIOLOGICAL TISSUES BY FOCUSED ULTRASOUND OF HIGH INTENSITY

P.A. Astafyev[1], M.O. Moysa[1], I.I. Lukyanov[1], A.N. Rybyanets[2]
[1]Southern Federal University, Department of Physics,
344090, Rostov-on-Don, Zorge street, 5, Russia
e-mail: l.6.e.9.w.4.a.9.p@yandex.ru
[2]Institute of Physics Southern Federal University
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail:arybyanets@gmail.com

The paper presents numerical calculations of the nonlinear fields and heat sources of focused ultrasound. For ease of calculations focusing from sources with different parameters the calculations were performed in the shell in MATLAB interface. The results of the analysis of two-dimensional spatial distribution of the acoustic field emitter showed that with increase of frequency, the focal spot size of a focusing radiator reduces, while the acoustic pressure, intensity and power of heat sources in the focus increases.

Введение

Фокусирующие ультразвуковые системы высокой интенсивности широко применяются для проведения хирургических, терапевтических или косметических процедур на живых тканях. Разработка новых эффективных и экономичных методов фокусировки ультразвука и их использование для терапевтической и хирургической обработки биологических тканей является актуальной задачей современной медицинской техники.

Задачи моделирования акустических полей медицинских ультразвуковых устройств в общем случае не могут быть решены аналитически, то есть единственно возможным подходом является численное моделирование. Поэтому проблема теоретического описания акустических полей в основном обусловлена практическими ограничениями современных компьютеров. Даже при использовании современных суперкомпьютеров решению поддаются лишь задачи, в которых используются те или иные упрощающие предположения.

Стандартные пьезоэлектрические материалы, используемые в ультразвуковых преобразователях, имеют ряд существенных ограничений, связанных с плохим акустическим согласованием с биологическими тканями, наличием паразитных мод колебаний и низкой электромеханической эффективностью. Коммерциализация композитных материалов привела к разработке новых концепций в конструировании силовых и диагностических ультразвуковых

преобразователей. Несмотря на непрерывный рост числа работ, посвященных композиционным сегнетоэлектрикам, совершенствование методов получения и исследования свойств, остаются нерешенными многие проблемы, связанные с эффективностью, надежностью и стабильностью ультразвуковых преобразователей, использующих композитные пьезоэлементы.

Особенности теоретического описания мощных фокусированных ультразвуковых пучков

При исследовании акустических полей ультразвуковых излучателей широко применяется хорошо разработанный математический аппарат, развитый в трудах Френеля, Фраунгофера, Кирхгофа, Грина, Рэлая, Дебая и других исследователей [1,2].

Для фокусировки акустического пучка, как и в оптике, можно использовать линзы. Но значительно проще фокусировать акустический пучок посредством преобразователя со сферической поверхностью. Такой преобразователь создает сфокусированный пучок в окрестности центра своей кривизны [3].

Для сильно фокусированных полей может быть использовано уравнение в нелинейной акустике известное как уравнение Хохлова-Заболотской-Кузнецова [4,5] Модели, основанные на нелинейных уравнениях типа ХЗК, применяются для исследования полей литотриптеров, фокусированных импульсных излучателей и HIFU-источников.

Уравнение ХЗК записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial p}{\partial z}-\frac{\beta}{\rho_0 c_0^3}p\frac{\partial p}{\partial\tau}-\hat{L}[p]\right)=\frac{c_0}{2}\Delta_\perp p \qquad (11)$$

Здесь $p(x,y,z,\tau)$ форма акустической волны, z координата вдоль оси пучка, x и y поперечные координаты, $\tau=t-z/c_0$ время в сопровождающей системе координат, β параметр акустической нелинейности среды, ρ_0 плотность, c_0 скорость звука, $\hat{L}[p]$ некоторый линейный оператор, характеризующий дисперсионно-диссипативные свойства среды [46], $\Delta_\perp=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2$ поперечный лапласиан. В случае аксиальной симметрии, которая предполагается в исследованиях по настоящему проекту, лапласиан выражается через радиальную координату $r=\sqrt{x^2+y^2}$ следующим образом: $\Delta_\perp=\partial^2/\partial r^2+r^{-1}\partial/\partial r$.

Разработанный алгоритм используется для решения задачи по расчёту УЗ полей и тепловых источников для сферически симметричных фокусированных преобразователей. Для удобства проведения расчетов фокусировки от источников с различными параметрами на основе развитого нелинейного алгоритма была создана оболочка в среде MATLAB с интерактивным интерфейсом. Это позволяет быстро и удобно получать результаты и использовать их для оптимизации выбора параметров излучателя.

Численные расчеты нелинейных полей и тепловых источников при фокусировке ультразвука

Постановка задачи:

Излучатель расположен на границе раздела двух сред (вода - жир), при этом полностью погружен в воду.

Параметры сред:

Вода - плотность ρ = 1000 кг/м3, скорость звука с = 1500 м/с.

Жир - плотность ρ = 920 кг/м3, скорость звука с = 1450 м/с, коэффициент поглощения α(f)=0.065•f 1 дБ/см/МГц.

Параметры излучателя: общая мощность (W0) 50 Вт; внешний диаметр (D) 60 мм; внутренний диаметр (d) 35 мм; геометрический фокус (Fs) 40 мм.

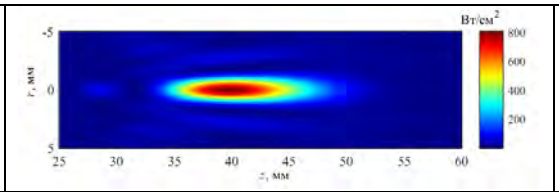
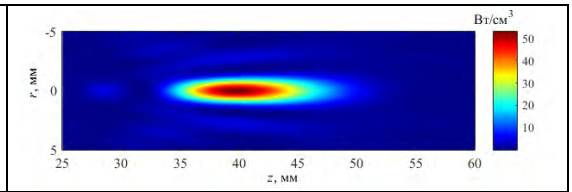
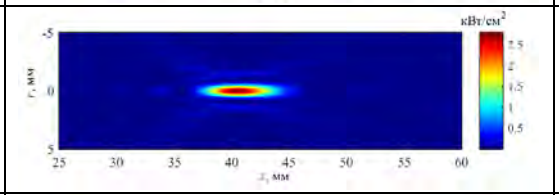
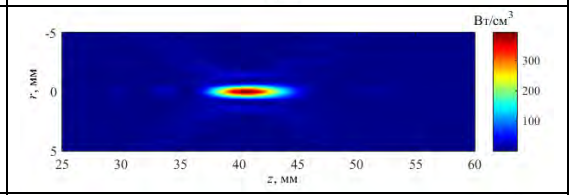
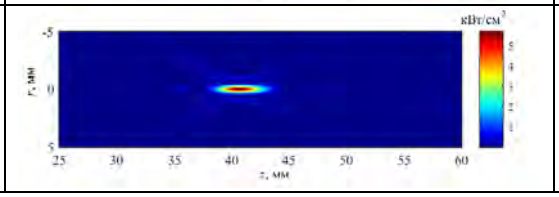
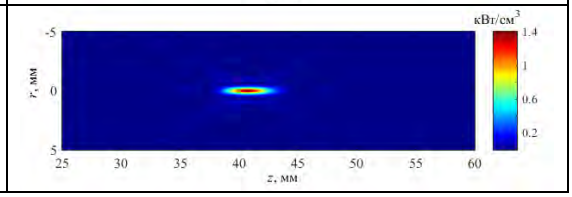
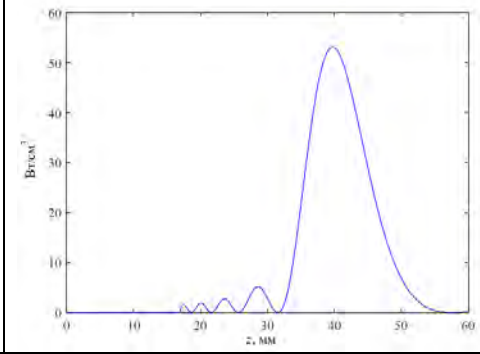
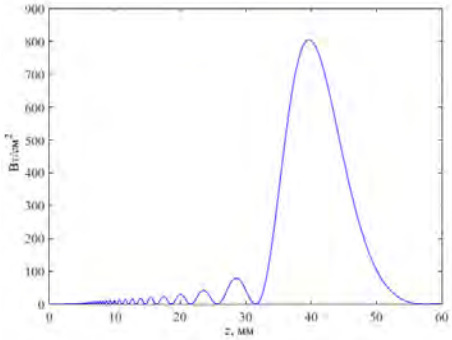
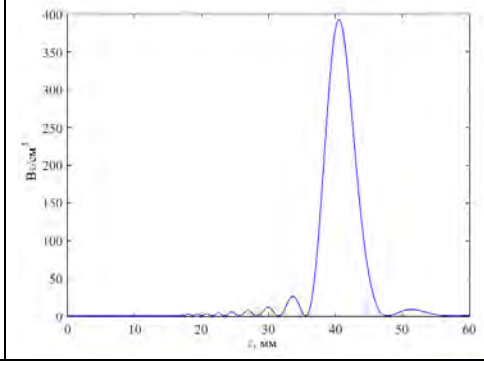
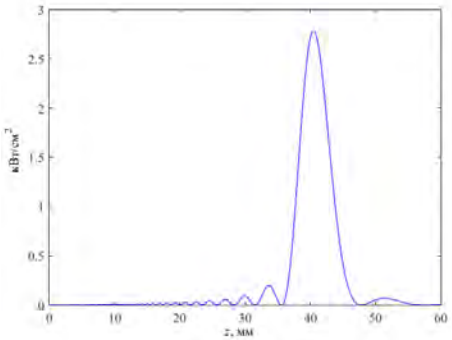
0,5 МГц		
1 МГц		
1,5 МГц		

Рисунок 1 - Распределение акустической интенсивности вдоль оси источника при различной частоте.

Рисунок 2 - Распределение мощности тепловых источников вдоль оси источника при различной частоте.

	Тепловые источники	Интенсивность
0,5 МГц		
1 МГц		

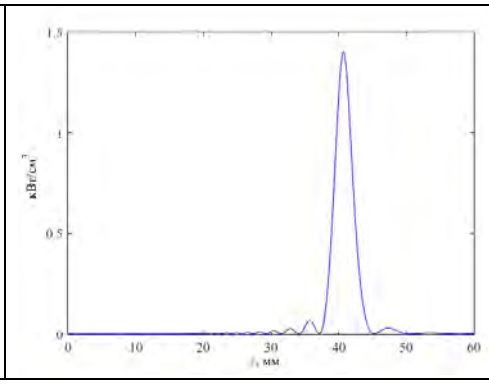
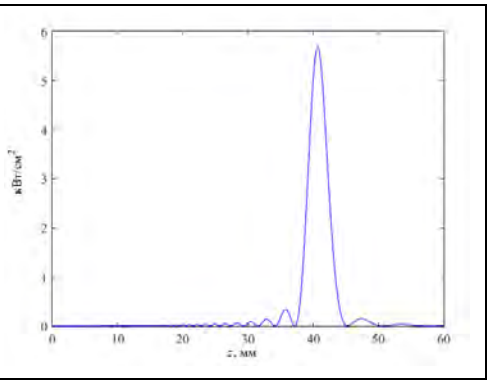
1,5 МГц		

Рисунок 3 - Распределения акустической интенсивности и мощности тепловых источников вдоль оси излучателя.

Вывод

Результаты анализа двумерного пространственного распределения акустического поля излучателя показывают, что при увеличении частоты размер фокального пятна фокусирующего излучателя уменьшается, при этом акустическое давление, интенсивность и мощность тепловых источников в фокусе увеличивается. Однако следует учесть, что с ростом частоты увеличивается и затухание ультразвуковой волны, что на более высоких частотах будет приводить к снижению акустической интенсивности и тепловых источников. Из анализа одномерного осевого распределения параметров акустического поля (рис. 1,2,3) можно сделать количественную оценку интенсивностей и тепловых источников, выбрав тем самым оптимальные параметры пьезокерамических фокусирующих преобразователей для конкретного применения.

Список цитируемой литературы

[1] *Хилл К., Бэмбер Дж., тер Хаар Г.* Ультразвук в медицине. Физические основы применения. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 544с.

[2] *Балдаев Радж, Раджендран В., Паланичами П.* Применения ультразвука. М.: Техносфера. 2006. 576с.

[3] *Кайно Г.* Акустические волны: Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов М.: Мир. 1990. 656с.

[4] *Zabolotskaya E.A. and Khokhlov R.V.* // Sov. Phys. Acoust. 1969. V. 15. P. 35-40.

[5] *Kuznetsov V.P.* // Sov. Phys. Acoust. 1971. T. 16. P. 467-470.

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕДИ

Т.В. Бауэр, М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Д. Г. Невидомская, И.В. Замулина, М.Ю. Зуева

Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1
тел.: 8(863) 243-30-94, E-mail: galina_shipkova@mail.ru

В лабораторных условиях изучено влияние сопутствующих анионов Cl^-, SO_4^{2-}, Ac^- и NO_3^- и гранулометрического состава на процессы поглощения меди черноземом обыкновенным. В зависимости от сопутствующего аниона изотермы адсорбции имеют разную форму и описываются уравнениями Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра. Показано, что величина предельной адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным существенно зависит от гранулометрического состава и уменьшается в ряду: ил > физическая глина > почва в целом.

T.V. Bauer, M.V. Burachevskaya, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, D. G. Nevidomskay, I.V. Zamulina, M.U. Zueva

Academy of biology and biotechnology name D. I. Ivanovsky of Southern federal university, 344090, Rostov-on-Don, Stachki Avenue 194/1, E-mail: galina_shipkova@mail.ru

The effect of anions of Cl^-, SO_4^{2-}, Ac^- и NO_3 and particle-size fractions on the cupper sorption by the ordinary chernozem processes was investigated within laboratorian conditions. Adsorption isoterms have different forms depending on anion and described by Henry, Fraidman and Landmur equations. It is described that Cu^{2+} adsorption limit by ordinary chernozem is significantly depends on particle-size fractions and decrease in the sequence: mud > clay > soil in general.

Введение. Одним из самых распространенных поллютантов в мире являются тяжелые металлы (ТМ). Среди них медь заслуживает особого внимания. Она относится к веществам 2-го класса опасности и обладает токсичными, канцерогенными и мутагенными свойствами. Поступая в окружающую среду из техногенных источников, она активно воздействует на все компоненты среды. Наибольшую нагрузку при этом испытывают почвы [3]. Это связано со способностью почв прочно связывать медь в малоподвижные соединения и, таким способом, выполнять роль природного буфера и детоксиканта. Поглотительная способность почв по отношению к меди зависит от физических и химических свойств самих почв, а также от формы поступления металла в почву.

Целью настоящей работы является изучение влияния сопутствующих анионов и гранулометрического состава на сорбцию меди черноземом обыкновенным.

Объекты и методы. Для проведения исследований отбирался верхний 0-20 см слой почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках. Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: $C_{орг.}$ – 2,3%, pH – 7,2; ЕКО – 37,1 ммоль(+)/100 г; обменные катионы (ммоль(+)/100 г): Ca^{2+} –31,0, Mg^{2+} – 4,5, Na^+ – 0,1, $K_{обм.}$ – 22,8 мг/100 г; $CaCO_3$ – 0,1%; $P_2O_{5подв.}$ – 1,6 мг/100 г; физическая глина – 48,1%, ил – 28,6%. Гранулометрический состав почв определяли по методу Качинского [4].

При изучении влияния химического состава вносимых солей меди на ее поглощение черноземом обыкновенным использовали растворы нитратов, ацетатов, хлоридов и сульфатов металла. Навески почвы, пропущенной через сито с диаметром ячеек 1 мм, в естественной ионной форме заливали растворами соответствующих солей Cu^{2+} в соотношении почва: раствор равном 1:10. Концентрации исходных растворов Cu^{2+} изменялись в пределах от 0,05 мМ/л до 1,0 мМ/л. Диапазон концентраций Cu^{2+} в изучаемой системе охватывает реально существующие уровни загрязнения почв исследуемым металлом.

Суспензии взбалтывали в течение часа и оставляли на сутки в состоянии покоя, после чего фильтровали. Содержание металла в фильтратах определяли методом атомно-

абсорбционной спектрометрии (ААС). Количество поглощенных катионов Cu^{2+} рассчитывали по разности между концентрациями металла в исходном и равновесном растворе.

Результаты и обсуждения. Изотермы адсорбции меди из растворов нитратов, хлоридов и сульфатов металла имеют форму близкую к линейной и, следовательно, удовлетворительно описываются уравнением Генри или Фрейдлиха (рис. 1):

$$C_{ад} = K_Г \cdot C_{р.}, \quad (1)$$

$$C_{ад} = K_Ф \cdot C_p^n, \quad (2)$$

где $C_{ад}$ – концентрация адсорбированных катионов, мМ/кг почвы; $C_{р.}$– концентрация меди в равновесном растворе, мМ·л$^{-1}$; $K_Г$ и $K_Ф$ – константы Генри и Фрейдлиха соответственно, кг/л.

Изотерма адсорбции меди черноземом обыкновенным из ацетатных растворов описывается уравнением Ленгмюра:

$$C_{ад} = C_\infty K_л C_р / (1 + K_л C_р), \quad (3)$$

где $C_{ад}$ – количество поглощенных катионов, C_∞ – величина максимальной адсорбции ТМ, мМ·кг$^{-1}$ почвы; $K_л$ – константа Ленгмюра, л·мМ$^{-1}$.

Значения параметров уравнений (1)–(3), рассчитанные из экспериментальных изотерм представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант адсорбции меди из растворов различных солей

Форма металла	Уравнения изотерм	Значения констант, л/кг	Значения других постоянных	R	R^2
$Cu(NO_3)_2$	Ленгмюр	125.6 ± 32.8	**C_∞=12.69 ± 1.39	0.99	0.97
$Cu(NO_3)_2$	Фрейндлих*	603.3 ± 212.7	n = 0.92 ± 0.07	0.99	0.99
$Cu(NO_3)_2$	Генри*	911.4 ± 31.1	–	0.99	0.99
$Cu(Ac)_2$	Генри	1880.5 ± 76.2	–	0.99	0.98
$CuCl_2$	Генри	1442.8±113.5	–	0.99	0.97
$CuSO_4$	Генри	165.3 ± 12.9	–	0.96	0.92
$CuSO_4$	Фрейндлих	966.0 ± 307.0	n = 1.55 ± 0.10	1.00	0.99

*) данные рассчитанные по неполной изотерме из растворов азотнокислой соли (без последней точки) **) ммоль/кг

Качество аппроксимации изотерм адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным из растворов ацетатов, хлоридов и сульфатов металла уравнением (1) достаточно хорошее. Если не учитывать последнюю точку на изотерме адсорбции Cu^{2+} из растворов нитратов (x=0.31, y=9.69), то образов вается как уравнением Фрейндли

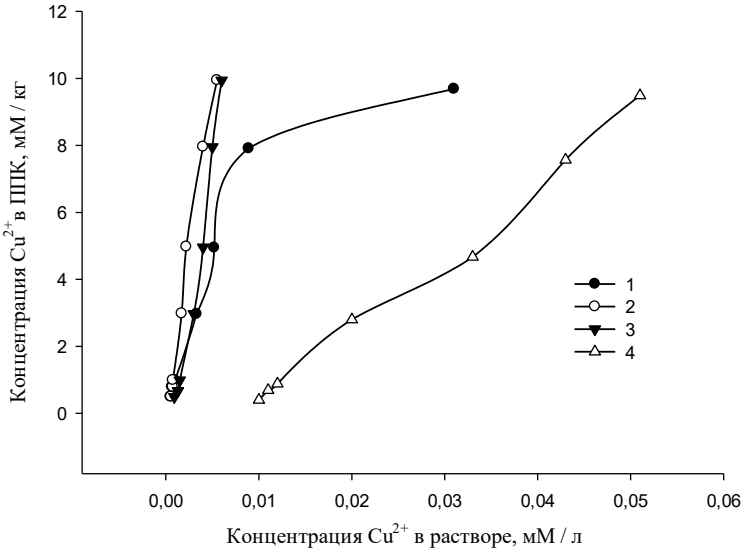


Рисунок 1. Изотермы адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным при внесении ее в форме нитратов (1), ацетатов (2), хлоридов (3) и сульфатов (4)

Форма изотерм определяется характером взаимодействия адсорбат–адсорбент, а также катиона Cu^{2+} с компонентами равновесного раствора. В частности установлено, что уравнение Фрейндлиха лучше описывает адсорбцию на слабо окристаллизованных или аморфных адсорбентах с практически непрерывным распределением различных по адсорбционной активности поверхностных участков [1, 2].

Следует отметить, что уравнения адсорбции (1)–(3) взаимосвязаны. При n=1 уравнение Фрейндлиха переходит в уравнение Генри. То же самое происходит с уравнением Ленгмюра при $C_p \rightarrow 0$. Согласно величинам $K_Г$ прочность связи адсорбированных катионов меди из растворов различных солей убывает в ряду: $Cu(Ac)_2 > CuCl_2 > Cu(NO_3)_2 >> CuSO_4$, то есть обратно пропорционально углу наклона соответствующих изотерм относительно оси абсцисс. Этот ряд совпадает с рядом по влиянию анионов на поглощение меди и цинка, представленном в работе [5]. Таким образом, наиболее прочно медь адсорбируется из ацетатного раствора, наименее прочно – из сульфатного раствора.

Для изучения влияния гранулометрического состава на поглощение Cu^{2+} почвой из чернозема обыкновенного были выделены фракции ила и физической глины. В связи с тем, что физическая глина, в состав которой входят фракции ила и мелкой пыли, является основным носителем адсорбционных свойств почвы, зная ее количественный и качественный состав, можно прогнозировать дальнейшее поведение ТМ. Поэтому прямое изучение закономерностей адсорбции ТМ отдельными гранулометрическими фракциями почв представляет значительный интерес.

Адсорбция Cu^{2+} данными фракциями чернозема обыкновенного имеет ограниченный характер и подчиняется уравнению (3) (рис. 2). Параметры адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым и его гранулометрическими фракциями, рассчитанные по уравнению (3), представлены в табл. 2.

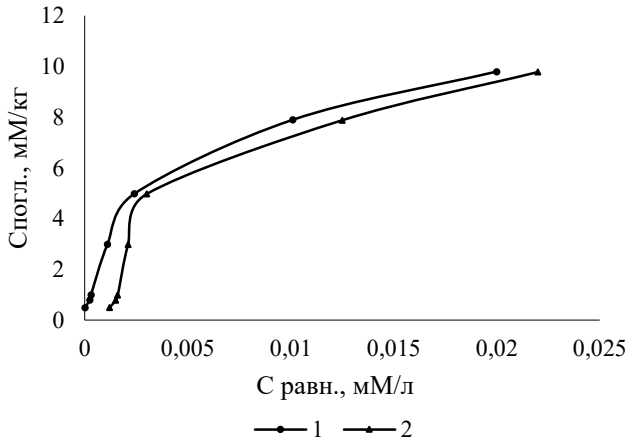


Рисунок 2. Изотермы адсорбции Cu^{2+} фракциями ила (1) и физической глины (2) чернозема обыкновенного

Таблица 2. Параметры адсорбции Cu^{2+} черноземом южным тяжелосуглинистым и его гранулометрическими фракциями

Гранулометрические фракции	$С_{макс.}$, мМ·кг$^{-1}$	$К_л$, л·мМ$^{-}$	R^2
Ил	28,45±0,46	80,20±20,29	0,99
Физическая глина	22,15±1,22	58,20±14,54	0,92
Почва	17,58±3,03	38,80±12,33	0,95

В гранулометрических фракциях, выделенных из почв, концентрация Cu^{2+} увеличивается по мере уменьшения размера частиц. Величины k и $С_{макс.}$, характеризующие поглощение металла черноземом обыкновенным и его гранулометрическими фракциями, образуют ряд: ил > физическая глина > почва в целом (табл. 2). Наибольшие значения

максимальной величины адсорбции ($C_{макс}$) и константы прочности (k) характерны для адсорбции Cu^{2+} илистой фракцией.

Выводы. Анионы Cl^-, SO_4^{2-}, Ac^- и NO_3^- оказывают значительное влияние на поглощение меди черноземом обыкновенным. Практически во всех случаях изотермы описываются с высокой достоверностью уравнением Генри или Фрейндлиха. Лишь в случае адсорбции Cu^{2+} из раствора азотнокислой меди полная изотерма описывается уравнением Ленгмюра. По энергии взаимодействия с частицами ППК, характеризуемой величиной $K_г$, влияние сопутствующих анионов уменьшается в ряду: $Cu(Ac)_2 > CuCl_2 > Cu(NO_3)_2 >> CuSO_4$. Таким образом, наиболее прочно медь адсорбируется из ацетатного раствора, наименее прочно – из сульфатного.

Поглотительная способность чернозема обыкновенного по отношению к меди зависит от гранулометрического состава и увеличивается по мере уменьшения размера частиц, образуя ряд: ил > физическая глина > почва в целом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-34-00573

Список литературы

1. В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН. 2009. Сер. экология. Вып. 90. 155 с.

2. Д.Л. Пинский, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Ю.А. Федоров, Т.В. Бауэр, Д.Г. Невидомская. Особенности поглощения Cu(II), Pb(II) и Zn(II) черноземом обыкновенным из растворов нитратов, хлоридов, ацетатов и сульфатов // Почвоведение. 2014. № 1. С. 22-29.

3. М.С. Панин, Т.И. Сиромля. Адсорбция меди почвами Семипалатинского Прииртышья // Почвоведение. 2005. № 4. С. 416–426.

4. Н.А. Качинский. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. АН СССР, 1958 г. 193 с.

5. F.T. Bingham, A.L. Page, J.R. Sims. Retention of Cu and Zn by montmorillonite // Soil Science Society of America Proceedings. 1964. Vol.28, No. 3. P. 351-354.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Е.М. Баян[1], Т.Г. Лупейко[1], Е.В. Колупаева[1], Л.Е. Пустовая[2], А.Г. Федоренко[1,3]
[1] *Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге, 7, г. Ростов-на-Дону, Россия,*
[2] *Донской государственный технический университет, 344000, пл. Гагарина, 1 г. Ростов-на-Дону, Россия,*
[3] *Южный научный центр Российской академии наук, 344006, пр.Чехова, 41, г. Ростов-на-Дону, Россия,*
e-mail: ekbayan@sfedu.ru

Исследовано влияние условий синтеза на фазовый переход анатаз-рутил в наноразмерных материалах на основе диоксида титана. Установлено, что стабилизировать анатазную модификацию можно при низкотемпературном синтезе промежуточного продукта из водных растворов с концентрацией Ti^{4+} до 0,1 моль/л, а также путем введения нитрат- и фторид-ионов. Повышение температуры и времени прокаливания приводит к снижению температуры существования анатазной модификации диоксида титана.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGY FACTORS ON POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS OF TITANIUM DIOXIDE NANOMATERIALS

E.M. Bayan[1], T.G. Lupeiko[1], E.V. Kolupaeva[1], L.E. Pustovaya [2], A.G. Fedorenko[1,3]
[1] *Southern Federal University, 344090, Zorge str., 7, Rostov-on-Don, Russia*
[2] *Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*
[3] *Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

The influence of synthesis conditions on phase transition from anatase to rutile was investigated in nanomaterials based on titanium dioxide. It was found that the anatase modification can be stabilized by synthesizing the intermediate product from aqueous solutions with the concentration of Ti^{4+} less than 0.1 M at low temperature as well as by doping nitrate and fluoride ions. Increasing the temperature and the time of calcination leads to the temperature reduction of the existence of anatase.

Диоксид титана обладает уникальными физико-химическими свойствами и является перспективным неорганическим материалом для различных областей науки и техники. Так, производимый в промышленности TiO_2 используется для синтеза пьезоматериалов, как свинцовой, так и бессвинцовой керамики, в качестве сорбента, белого пигмента в красителях. Кроме того, особый интерес представляет его использование в гетерогенном фотокатализе [1-2]. Для применения материалов на его основе особое значение имеет кристаллическая модификация. Для диоксида титана известно нескольких таких модификаций, из которых наиболее распространены анатаз, рутил и брукит. Каждая модификация имеет свои характеристики и различную термодинамическую стабильность. Рутил термодинамически стабилен, а анатаз химически и фотокаталитически более активен [1]. Стабильность этих модификаций зависит также от размера образующих ее кристаллитов. Показано, что брукит более стабилен в диапазоне 11-35 нм, а размер частиц стабильности анатаза и рутила не превышает 35 нм [3]. В связи с этим для направленного синтеза материалов на основе диоксида титана важно знать влияние различных факторов на его полиморфное состояние.

В технологии материалов на основе диоксида титана широко распространены химические методы синтеза наноразмерных материалов из водных растворов, позволяющие получать различные модификации с частицами заданного размера. Установлено влияние ряда анионов (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-), стабилизирующих золь-гель-синтез полученных из алкоксидов материалов TiO_2, на процесс кристаллизации и фазового перехода TiO2. Показана возможность расширения области существования анатаза до 1100◦C [4].

В данной работе представлены результаты исследования влияния различных факторов на образование наноразмерных частиц диоксида титана со структурой анатаза и рутила при их

синтезе из промежуточных соединений (оксогидроксосоединений Ti^{4+}), получаемых в водных растворах с использованием неорганических соединений титана в качестве исходных веществ.

Полимерные оксогидроксоаквакомплексы титана (IV), называемые гидроксидом титана, можно условно разделить на две группы: оловые и оксоловые. При получении гидроксида титана из водных растворов неорганических прекурсоров, таких как титанилхлорид, титанилсульфат, титанилнитрат, как правило, образуются полимеры, содержащие фрагменты обеих структур, количественное соотношение которых зависит от условий получения. Гидроксид титана также может содержать катионы и анионы исходных соединений [5].

Материалы для исследований синтезированы традиционным золь-гель методом из неорганических прекурсоров. На стадии получения геля гидроксида титана варьировались концентрация прекурсора, температура и pH осаждения. Изучено влияние этапа отмывки геля от примесных катионов дистиллированной водой, а также температуры и времени термической обработки полученного геля на последующее образование из него фаз анатаза и рутила.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL X'TRA). Анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных PDF-2. Области когерентного рассеяния рассчитывали по уширению линий на рентгенограмме в соответствии с уравнением Debye-Scherrer. Морфологические характеристики материалов и размер определяли также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN).

Гель гидроксида титана, полученный при температурах, близких к 0 ^{O}C из разбавленных растворов неорганических прекурсоров, был рентгеноаморфен. Однако, при повышении температуры синтеза, или при ультразвуковом воздействии (УЗ-ванна Elma D-78224, режим: мощность – 280 W, частота – 50-60 Hz) на рентгенограммах наблюдались рефлексы фаз анатаза и (или) рутила. Образование кристаллических фаз диоксида титана может быть объяснено локальным перегревом в системе при экзотермическом процессе нейтрализации или соответственно процессами кавитации при УЗ-воздействии.

При оценке влияния концентрация прекурсора установлено, что образование фазы анатаза более вероятно при прокаливании геля, полученного из разбавленного титансодержащего раствора. Предельной концентрацией для стабилизации анатазной фазы является концентрация 0,25 M Ti^{4+}.

Как показали данные химического анализа, при промывании геля гидроксида титана дистиллированной водой примесные катионы из него практически полностью удаляются, в то время как кислотные остатки остаются в системе. Данный факт можно объяснить достаточно прочными связями ацидных группировок с гидроксидом титана, образованием оксосолей, а также сорбционными явлениями при осаждении полимерного вещества. На количественное содержание ионов влияет не только концентрация исходных анионов, но и значение pH осаждения гидроксида титана. Так, чем выше концентрация прекурсора титана и ниже значение pH, тем больше в полученном гидроксиде содержится анионов кислотного остатка. Природа аниона также влияет на чистоту получаемого геля после стадии отмывки. Так, наиболее прочно удерживаются гелем гидроксида титана сульфатные, хлоридные и фторидные анионы. Влияние нитрат-аниона на последующее фазообразование минимально, видимо, за счет термической нестабильности самого нитрат-иона.

Влияние природы аниона на образование фаз анатаза, рутила и температуру полного перехода анатаза в рутил изучали путем целенаправленного введения анионов (Cl^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) в отмытый гель гидроксида титана. При прочих равных условиях обеспечить стабильность фазы анатаза при последующей термической обработке удается при введении нитрат- или фторид-ионов. Так, анатазная модификация диоксида титана в случае этих анионов сохраняется при температурах термической обработки до 800 ^{O}C в течение 2 часов (рис. 2), тогда как для хлорид-содержащих материалов анатазная модификация переходит в рутильную при данных условиях.

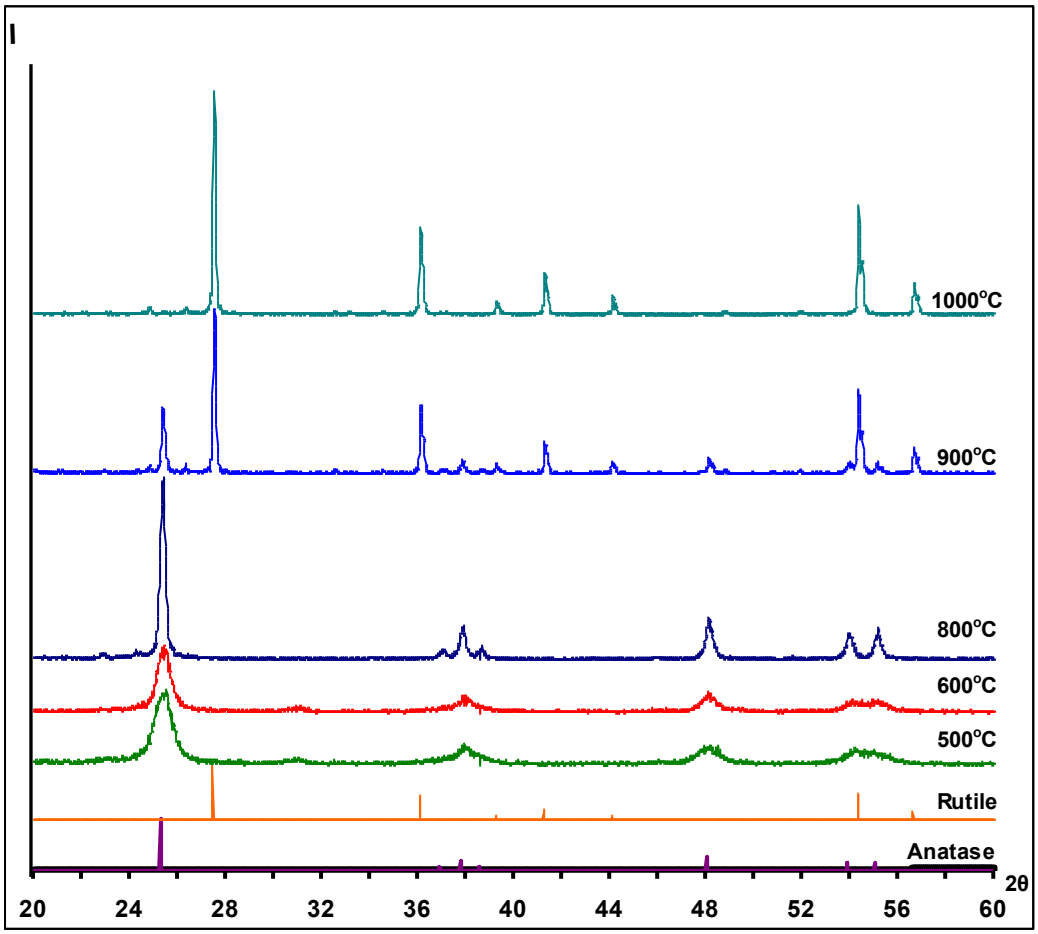


Рис. 1. Рентгенограммы прокаленных материалов TiO_2, содержащих 5 мол.% F^--ионов, прокаленных при различных температурах (500, 600, 800, 900, 1000^{O}C) и анатаза, рутила из базы данных.

Просвечивающей электронной микроскопией установлено, что все синтезированные данным методом материалы содержат наноразмерные частицы. Характерная форма частиц близка к сферической, средний размер частиц колеблется в диапазоне 10-30 нм в зависимости от условий синтеза (рис.2). Данные ПЭМ о средних размерах кристаллитов полученных материалов совпадают со средними размерами характерных для них областей когерентного рассеяния, вычисленных по уравнению Debye-Scherrer. На размер кристаллитов существенное влияние оказывают условия синтеза прекурсорной фазы гидроксида титана, температура и время термической обработки материалов при получении диоксида титана. Так, при повышении температуры и увеличении времени прокаливания наблюдается рост кристаллитов. При синтезе гидроксида титана факторы, способствующие зародышеобразованию на начальной стадии, также приводят и к росту размера частиц конечной фазы.

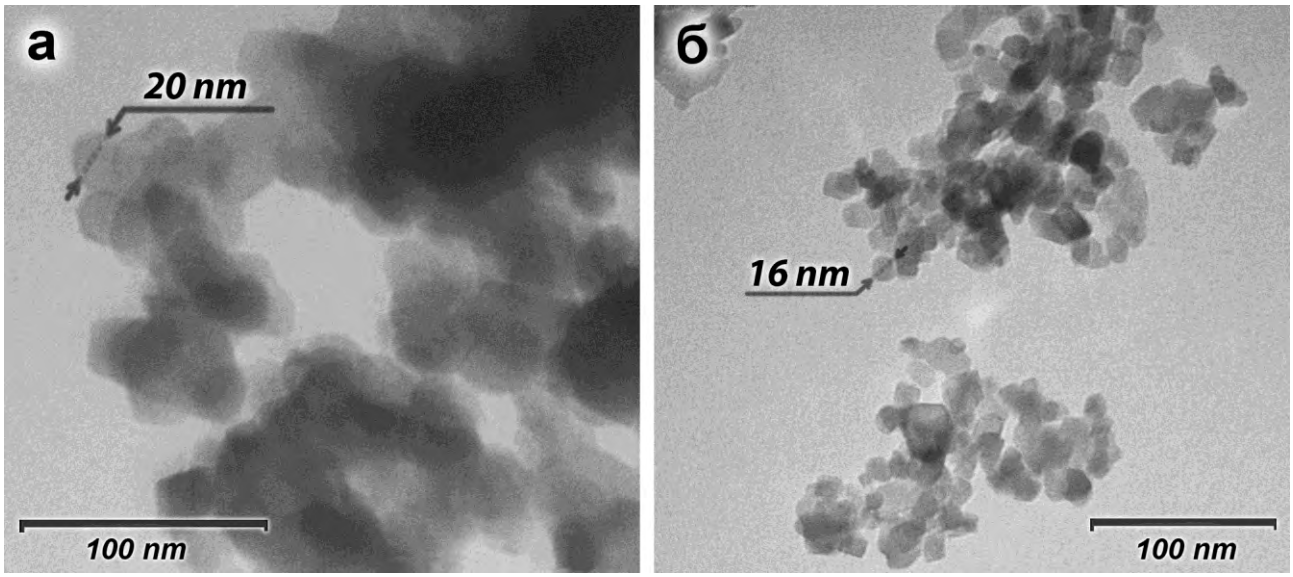


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии наноразмерного диоксида титана, модифицированного фторид-ионами (а) и нитрат-ионами (б).

В результате синтеза и исследования материалов на основе диоксида титана установлено влияние на их полиморфное превращение анатаз-рутил таких технологических факторов, как условия получения промежуточных продуктов, температура и время их термической обработки, а также присутствие в системе примесных ионов. Рекомендована концентрация прекурсора для получения анатазной фазы - 0,1 моль/л по ионам титана (4+). Установлено, что стабилизировать анатазную модификацию диоксида титана можно путем введения нитрат- и фторид-ионов.

Список цитируемой литературы

1. Gomathi Devi L., Kavitha R.. A review on nonmetal ion doped titania for photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity // Applied Catalysis B: Enviromental. 2013. P. 559-587.

2. Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., Fedorenko A.G. Synthesis of Titanium Dioxide: The Influence of Process Parameters on the Structural, Size and Photocatalytic Properties // "Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications". Springer Proceedings in Physics, V.175, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, V.Yu. Topolov (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. P. 51-60.

3. Васильева К.Л., Ищенко О.М., Захарова Н.В. и др. Изучение фазовых превращений в поверхностном слое диоксида титана // Журнал прикладной химии, 2009. Т. 82. №5. С. 731-736.

4. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокомпозитов на основе SiO_2/TiO_2 // Физика твердого тела, 2013. Т. 55. №5. С. 1027-1034.

5. Нестеров А. А., Криков В. В.. Избранные главы неорганической химии. Ростов-на-Дону: Типография ЮФУ, 2008.

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Е.М. Баян[1], Т.Г. Лупейко[1] А.А. Княщук[1], Л.Е. Пустовая[2], А.Г. Федоренко[1,3]
[1] *Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге, 7, г. Ростов-на-Дону, Россия,*
[2] *Донской государственный технический университет, 344000, пл. Гагарина, 1 г. Ростов-на-Дону, Россия,*
[3] *Южный научный центр Российской академии наук, 344006, пр.Чехова, 41, г. Ростов-на-Дону, Россия,*
e-mail: ekbayan@sfedu.ru

Синтезированы наноразмерные порошковые материалы на основе диоксида титана, модифицированного ионами цинка (2+), проявляющие фотокаталитическую активность в видимой области спектра. Установлено, что при введении в диоксид титана 0,1-1,0 мол.% ионов цинка (2+) происходит стабилизация его анатазной модификации с сохранением размера и морфологии частиц. Модифицированные материалы характеризуются повышенной фотокаталитической активностью, причем в отличие от исходного диоксида титана они проявляют эти каталитические свойства и в видимой области спектра.

TITANIUM DIOXIDE NANOMATERIALS WITH VISIBLE LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

E.M. Bayan[1], T.G. Lupeiko[1], A.A. Knyaschuk[1], L.E. Pustovaya [2], A.G. Fedorenko[1,3]
[1] *Southern Federal University, 344090, Zorge str., 7, Rostov-on-Don, Russia*
[2] *Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*
[3] *Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

Nanosized powder materials of Zn^{2+}-doped titanium dioxide that exhibit visible light photocatalytic activity were synthesized. It was established that, when 0.1-1.0 mol.% zinc (2+) is introduced into titanium dioxide, anatase modification stabilizes, retaining particle size and morphology. The modified materials are characterized by high photocatalytic activity and, in contrast to initial titanium dioxide, they exhibit the catalytic properties under visible light irradiation.

Многофункциональный и экологически безопасный диоксид титана находит широкое применение в различных отраслях науки и техники. Особый интерес при этом представляют наноразмерные материалы на его основе, обладающие высокой удельной площадью поверхности и особыми, подчас уникальными свойствами. К их числу относится его фотокаталитическая активность в ультрафиолетовой области спектра. Одной из актуальных задач при этом является расширение области этой активности на видимую часть спектра, что сделает возможным решение целого ряда в том числе крупномасштабных прикладных задач.

Для диоксида титана характерны различные модификации, наиболее известными и используемыми являются рутил, анатаз, реже – брукит. В зависимости от предполагаемой области использования перед исследователями стоит задача направленного синтеза материалов на его основе в виде определенной модификации с заданной наноструктурой и физико-химическими свойствами. При этом часто используют модифицирование диоксида титана катионами d-металлов [1].

Цель настоящей работы состояла в изучении структуры и свойств наноразмерных материалов на основе диоксида титана, модифицированного катионами Zn^{2+} (0,1-1,0 мол.%). Синтез проводили из неорганических прекурсоров по разработанной ранее методике [2], термическую обработку материалов вели при температурах до 800 ^{0}C. Полученные материалы были исследованы с использованием дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на установке ТГ-ДТА/ДСК STA 449 ^{0}C/4 G JupiterJupted. Показано, что в температурном диапазоне до 100 ^{0}C и в интервале температур 100-400 ^{0}C происходит потеря массы образцов за счет испарения сорбированной воды и соответственно разложения гидроксида титана до диоксида. Этим процессам на термограмме отвечают

эндотермические эффекты. При дальнейшем нагревании исследуемых образцов вплоть до 800^0C изменений массы и тепловых эффектов не обнаружено.

Помимо этого полученные образцы были изучены с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL. Анализ их фазового состава выполнен с использованием баз данных PDF-2. Обнаружено, что все материалы при изученных температурах представлены только анатазной кристаллической модификацией (рис. 1) и, следовательно, модифицирование диоксида титана ионами цинка привело к существенному смещению термической границы существования этой модификации. При этом доля окристаллизованной анатазной модификации в этих образцах различна и закономерно изменяется с повышением их температуры: чем выше их температура прокаливания, тем больше они содержат анатазной и меньше аморфной фаз. Эти результаты, а также ранее проведенные нами исследования по изучению свойств наноматериалов на основе диоксида титана, допированного ионами железа (3+) [3], свидетельствуют о возможности использования модифицирования диоксида титана для направленного изменения температурных границ существования его модификаций и, в частности, позволяют сделать вывод о стабилизации его анатазной модификации ионами цинка (2+).

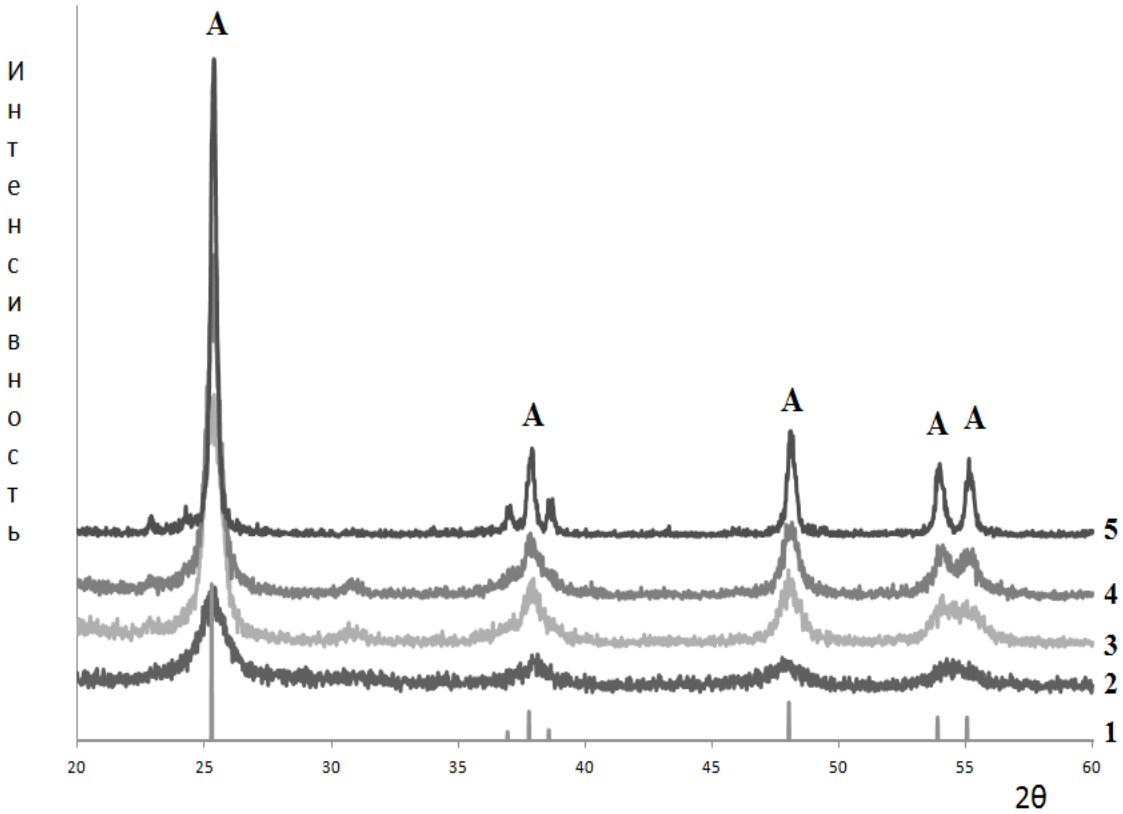


Рис. 1 – Рентгенограммы образцов диоксида титана, легированных ионами цинка (2^+) в количестве 0,1 мол.%, высушенных при 120^0C (кривая 2) и прокаленных при 500^0C (кривая 3), 600^0C (кривая 4) и 800^0C (кривая 5), а также рентгенограмма образца его анатазной модификации из базы данных PDF-2 (кривая 1)

Для оценки размеров частиц исследуемых образцов рассчитывали области когерентного рассеяния по уширению линий на их рентгенограммах в соответствии с уравнением Debye-Scherrer. Размер и морфологию получаемых материалов оценивали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN). В результате выполненных исследований установлено, что размеры областей когерентного рассеяния синтезированных материалов составляют 9-20 нм и что они не превышают размеры аналогичных областей контрольного образца диоксида титана, не модифицированного ионами цинка (2+). Отмечено также, что повышение температуры

обработки образцов приводит к увеличению размеров их частиц, что очевидно связано с переходом диоксида титана в кристаллическое состояние. Также показано, что для материалов с ионами цинка (2+), характерна форма частиц близкая к сферической, как и для частиц контрольного образца чистого диоксида титана (рис. 2). Отсюда можно сделать вывод, что добавление ионов цинка не только сохраняет размер частиц получаемых материалов, но и оставляет без изменения их морфологию.

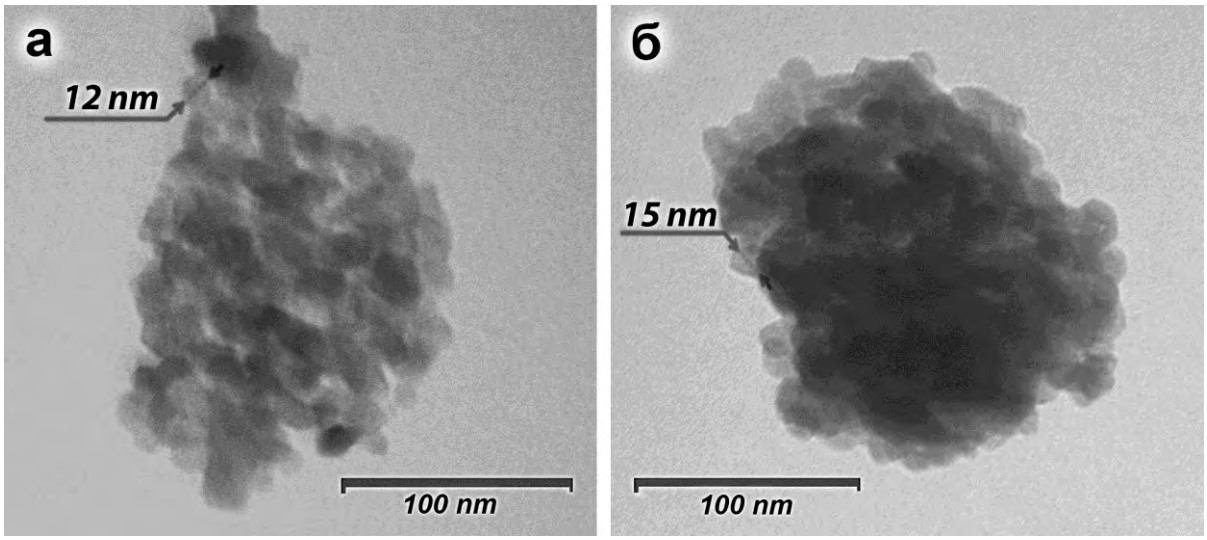


Рис. 2 – Изображение ПЭМ образца диоксида титана, модифицированного 1 мол.% ионов Zn^{2+}, (а) и контрольного немодифицированного образца (б).

Фотокаталитическая активность полученных материалов изучена по реакции деградации органического красителя метиленового синего в растворе по стандартной методике [2]. В дополнение к ней проводили эксперимент при активации видимым светом, в качестве источника дневного света использовали лампу дневного света, 6400 Кельвинов, 40 Вт. В результате установлено, что материалы, допированные ионами цинка (2+) обладают высокой фотокаталитической активностью не только в ультрафиолетовой области спектра, но и под воздействием видимого света. Этот результат представляет большой интерес, так как расширение области активности диоксида титана на видимую часть спектра позволяет значительно расширить возможности использования материалов на его основе в качестве фотокатализатора.

Контрольный образец – чистый диоксид титана, синтезированный тем же методом при тех же условиях, фотокаталитической активностью в видимой области спектра не обладает. Это, очевидно, связано с тем, что он является относительно широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны для анатазной модификации ~3,2 эВ, что соответствует поглошению в УФ-области спектра. Исходя из полученных результатов, сделано предположение, что введение ионов цинка (2+) изменяет кристаллическую структуру диоксида титана таким образом, что между его зоной проводимости и валентной зоной образуются примесные уровни. За счет этого достигается уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника, что делает его активным фотокатализатором даже в более низкоэнергетической, видимой части спектра. При этом не исключено, что повышение фотокаталитической активности возможно связано также со снижением степени рекомбинации электронов и дырок, а также увеличением активных центров на поверхности модифицированных материалов.

Таким образом, при введении в диоксид титана 0,1-1,0 мол.% ионов цинка (2+) происходит стабилизация его анатазной модификации. При этом удается сохранить размер и морфологию частиц материала. Модифицированные материалы характеризуются повышенной фотокаталитической активностью, причем в отличие от чистого диоксида титана, проявляют каталитические свойства и в видимой области спектра.

Список цитированной литературы

1. Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // Applied Catalysis B: Environmental 2012. V. 125. P. 331– 349.

2. Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., Fedorenko A.G. Synthesis of Titanium Dioxide: The Influence of Process Parameters on the Structural, Size and Photocatalytic Properties. // "Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications". Springer Proceedings in Physics, V. 175, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. 707 p. 51-60.

3. Княщук А. А., Баян Е. М., Лупейко Т. Г. Свойства наноматериалов на основе диоксида титана, модифицированного ионами железа (III) // Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии: Сб. материалов III Междунар. науч. конф. Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2016. 312 с.

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ФЕРРИТА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, М.А. Бунин, М.И. Толстунов
Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге, 7, г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: ekbayan@sfedu.ru

Изучены свойства пленочных структур феррита висмута, полученных на различных подложках в условиях низкотемпературного пиролиза соответствующих солей органических кислот. Установлено, что пленки разового нанесения на подложках из стекла, кремния и алюминия имеют структуру типичную для феррита висмута и состоят из кристаллитов, форма которых и количество на единице поверхности зависят от материала подложки. Показано, что таким способом на стеклянной подложке можно получить феррит висмута в виде игольчатых кристаллитов диаметром порядка единиц и длиной в несколько десятков нанометров. На пленках феррита висмута, полученных на алюминиевых и кремниевых подложках, зафиксирован пьезоотклик на частоте 47 кГц.

MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF BISMITH FERRITE FILM STRUCTURES OBTAINED THROUGH LOW-TEMPERATURE PYROLYSIS ON DIFFERENT SUBSTRATES

E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, M.A. Bunin, M.I. Tolstunov
Southern Federal University, 344090, Zorge str., 7, Rostov-on-Don, Russia
e-mail: ekbayan@sfedu.ru

Bismuth ferrite film structures were obtained on different substrates through low-temperature pyrolysis of respective organic acid salts and studied. The films made on glass, silicon and aluminum substrates using one application were found to have a structure typical to bismuth ferrite. It consists of the crystallites the quantity per unit area and shape of which depends on the kind of substrate. In this way the needle crystallites of bismuth ferrite with a diameter near one and length of some tens of nanometers. A piezoelectric response was observed in the bismuth ferrite films obtained on aluminum and silicon substrates at a frequency of 47 kHz.

Феррит висмута ($BiFeO_3$) является одним из перспективных мультиферроидных материалов, обладающим сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным упорядочением с уникально высокими температурами Кюри (T_c = 1083 K) и Нееля (T_N = 643 K) [1]. Особый интерес привлекают тонкопленочные технологии получения функциональных материалов на основе феррита висмута, которые перспективны для использования в электронике, элементах памяти, оптических и других устройствах.

До недавнего времени основными способом их получения были инструментальные методы, в числе которых вакуумное напыление, лазерная абляция и другие [2]. В [3] сообщается о возможности получения пленочных структур феррита висмута, в том числе его прозрачных пленок, с использованием низкотемпературного пиролиза. При этом термическому разложению подвергаются достаточно сложные смеси веществ, включающие высокотоксичные органические ингредиенты. Нами в качестве альтернативы была разработана более простая и безопасная методика получения пленок $BiFeO_3$ из расплава органических солей висмута и железа (III) [5]. На данном этапе основной задачей в освоении нового способа получения этих пленок является выяснение влияния химико-технологических факторов на их морфологические и функциональные характеристики.

В настоящей работе изучена морфология и ряд свойств пленок феррита висмута, полученных на различных подложках, в качестве которых использованы материалы с разной проводимостью: стекло, кремний, алюминий, а также стеклянные подложки со слоем серебра, нанесенным вжиганием серебряной пасты. Состояние и чистота поверхности подложки зависят от условий ее предварительной обработки. В свою очередь, набор процедур подготовки поверхности зависит от материала подложки и потенциальных загрязнителей. Для подготовки

стеклянных подложек применялась химическая очистка: обработка горячей смесью бихромата калия и концентрированной азотной кислоты в течение 10 мин, трехкратная промывка дистиллированной водой и, в завершение, обработка спиртом. Для удаления остатков спирта подложки дважды промывали в дистиллированной воде и высушивали. При очистке алюминиевых подложек использовали обработку ацетоном и дистиллированной водой с завершающей термической обработкой на воздухе в течение 5 мин при температуре 500 ^{O}C. Кремневую подложку готовили по аналогичной методике.

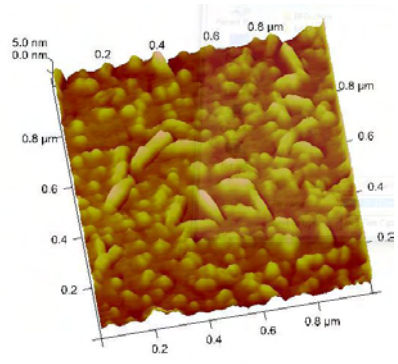
Прекурсорную реакционную композицию, представляющую собой совместный раствор солей висмута и железа (III) соответствующей кислоты в органическом растворителе, наносили на подложки методом налива. После нанесения раствора на подложку проводили его сушку в течение 20 мин при температуре 120^{O}C. При необходимости эту операцию повторяли несколько раз.

Термическую обработку образцов проводили на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 1 часа при заданной температуре (500-550 ^{O}C). Охлаждение пленок до комнатной температуры проводили двумя способами. В первом случае образцы вынимались из печи и охлаждались в эксикаторе, во втором - пленки охлаждались вместе с муфельной печью. При медленном охлаждении пленки имели более плотную структуру, а при быстром - в пленочном покрытии наблюдались дефекты и трещины. Последующие исследования проводились с пленочными структурами, полученными в режиме медленного охлаждения.

Рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра ARLX'TRA, Thermo ARL, подтверждено, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру типичную для феррита висмута.

По предварительной интерферометрической оценке на интерферометре МИИ-4 толщина пленок одноразового нанесения составляет 60-100 нм и существенно зависит от условий их получения: концентрации прекурсорных растворов, их растворителя, метода нанесения раствора на подложку и других условий.

Более детальное представление о морфологии пленок получены методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе VeecoMultimode VS. Установлено, что пленки, полученные в результате одноразового нанесения исходного раствора на подложки из кремния (рис. 1), стекла (рис. 2) и алюминия (рис. 3) состоят из конгломератов кристаллитов, форма которых и количество на единице поверхности подложки зависят от ее материала. Пленка феррита висмута на кремниевой подложке (рис. 1а) состоит из плотно упакованных кристаллитов в виде валиков длиной до 200 нм с впадинами по их длине (рис. 1б). Покрытие достаточно плотное.



(а)



(б)

(в) (г)

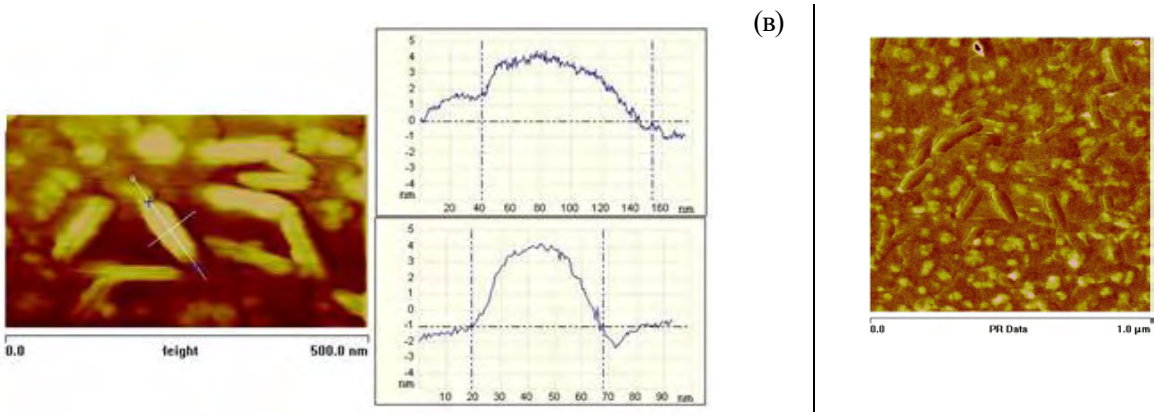


Рисунок 1. Пленка $BiFeO_3$ на кремниевой подложке: а,б – рельеф , в – сечения одного из кристаллитов (вдоль белых линий), г - пьезоотклик.

Полученные в аналогичных условиях пленки феррита висмута на стеклянной подложке (рис. 2) представляют собой слой толщиной примерно 80 нм, на поверхности которого разбросаны отдельные кристаллиты игольчатой формы высотой ~50 – 100 нм и на порядок меньшим диаметром (светлые пятна на рисунке).

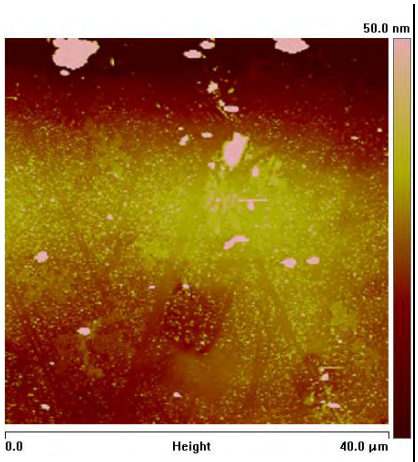
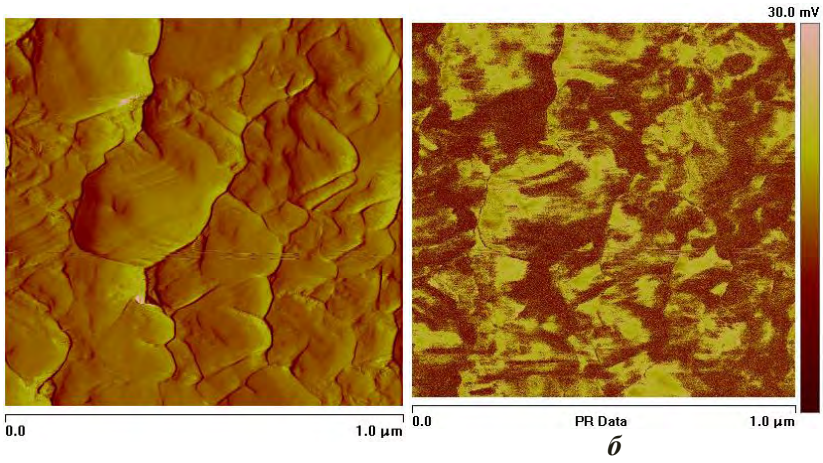


Рисунок 2. Пленка $BiFeO_3$ на стеклянной подложке



а ***б***

Рисунок 3. Пленка $BiFeO_3$ на алюминиевой подложке: а- рельеф, б-пьезоотклик.

Пленочная структура феррита висмута, полученная в аналогичных условиях на стеклянной подложке со слоем серебра, нанесенным по традиционной методике вжиганием серебряной пасты, не имела однородного по высоте плотного покрытия из-за неравномерно распределенного по высотам слоя серебра.

На рис. 3показаны рельеф и пьезоотклик пленки феррита висмута на алюминиевой подложке.

Результаты исследования влияния показывают, что материал подложки влияет на толщину и качество покрытия пленочной структуры феррита висмута. Более того, предлагаемый новый способ получения этих пленок позволяет управлять видом и размерами элементов этого покрытия, в том числе их распределением на поверхности подложки и его плотностью. Не исключено, что по этой технологии можно получить игловидные кристаллиты феррита висмута с наноразмерным основанием, которое в сочетании с материалом подложки позволит обсуждать возможность квантовых структур. Учитывая перспективность феррита висмута как мультиферроика, предлагаемая технология низкотемпературного пиролиза пленочных материалов перспективна для прикладных исследований.

Исследование выполнено при поддержке Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности Департамента науки и технологий Минобрнауки, проект №4.2592.2014/К.

Список цитированной литературы

1. Миллер А.И., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2012. Вып.2. С. 47.

2. Рабе К. М., Ан Ч. Г., Трискон Ж. М. Физика сегнетоэлектриков (современный взгляд) // Пер. с англ. Б.А.Струкова и А.И.Лебедева. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2011.

3. Патент CN №103951410 (A) Preparation method of $BiFeO_3$ film, 2014 г.

4. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Медведева О.И. Низкотемпературный синтез прозрачных пленок феррита висмута. Труды IV Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Вып. 4.: в 2 т – Ростов-на-Дону. Изд-во Южного федерального университета, 2015. Т.2. С. 47.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПОВЕДЕНИЕ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$

Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова, А.О. Летовальцев, А.А. Донченко

Химический факультет ЮФУ, Р.Зорге,7, bea@sfedu.ru.

Методами рентгеновской дифракции, а также в ходе диэлектрических и дилатометрических экспериментов, изучены температурные структурные переходы в керамических твердых растворах $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$ ($0.0 \leqslant \boldsymbol{x} \leqslant 0.01$). Установлено, что при $\boldsymbol{x \gtrsim 0.004}$ в образцах ниже T_C наряду с тетрагональной фазой сохраняется и высокотемпературная кубическая. По мере охлаждения объемная доля кубической фазы уменьшается, а при фиксированной, например, комнатной температуре ее содержание растет с увеличением степени легирования.

TEMPERATURE TRANSITIONS AND BEHAVIOUR IN STRONG FIELDS OF SOLID SOLUTIONS $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]\ O_3$

E.A.Bikjashev, E.A.Reshetnikova, A.O.Letovaltsev, A.A.Donchenko

Chemical faculty of SFedU, R.Zorge, 7, bea@sfedu.ru

By methods of x-ray diffraction, electronic microscopy, and also during the dielectric experiments, it is investigated temperature structural transitions in $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$ ($0.0 \leqslant \boldsymbol{x} \leqslant 0.04$) ceramic solid solutions. It is established, that at $\boldsymbol{x \gtrsim 0.004}$ in samples below T_C along with a tetragonal phase the high-temperature cubic remains also. In process of cooling the volume fraction of a cubic phase decreases, and at the room temperature its content grows with doping increase.

Несмотря на давнюю историю исследования сегнетоэлектричества в $BaTiO_3$, твердые растворы на основе титаната бария остаются одним из важнейших объектов физико-химии твердого тела. Заметно уступая по величинам спонтанной поляризации, а, соответственно, по пьезоактивности материалам системы ЦТС, они нашли наиболее широкое применение в качестве основы для разработки многослойных керамических конденсаторов [1]. Этому в значительной степени способствует высокая диэлектрическая проницаемость, поддерживающаяся в широком интервале температур за счет последовательной стабилизации нескольких сегнетоэлектрических фаз: парафаза $\xrightarrow{\sim 125^oC}$ СЭ$_{тетр}$ ($P4mm$) $\xrightarrow{\sim 0^oC}$ СЭ$_{орторомб}$($C2mm$) $\xrightarrow{-90^oC}$ СЭ$_{ромбоэдр}$($R3m$). За последние 10-15 лет отмеченные особенности $BaTiO_3$ (сравнительно низкая остаточная поляризация, структурная нестабильность) сделали его одним самых перспективных материалов для создания устройств, основанных на обратимом индуцировании поляризации - электрокалорические преобразователи [2, 3] и накопители электрической энергии высокой плотности [4, 5]. В обоих случаях значительно возрастают требования к электронной структуре керамики (пленки) - требуется максимальное подавление полупроводниковых свойств.

В настоящей работе изучено влияние малых добавок ионов лантана и магния на структуру, диэлектрические и поляризационные свойства керамических твердых растворов $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$ ($0.00 \leqslant \boldsymbol{x} \leqslant 0.01$ с шагом 0.002). Синтез выполняли по твердофазной технологии. В качестве реагентов использовали карбонат $BaCO_3$, индивидуальные оксиды MgO и TiO_2, а также предварительно полученный $La_2Ti_2O_7$. Полноту фазообразования контролировали рентгенографически (дифрактометр ARL X'TRA, CuKα-излучение). Установлено, что рефлексы, соответствующие реагентам и промежуточным фазам полностью устраняются после второго обжига: 1100(4 часа)+1250(4 часа) с промежуточной перешихтовкой. Спекание выполняли при температурах 1350°C-1425°C (6 часов) в зависимости от состава. Плотность керамики оставила 92-95% от теоретического значения для $BaTiO_3$.

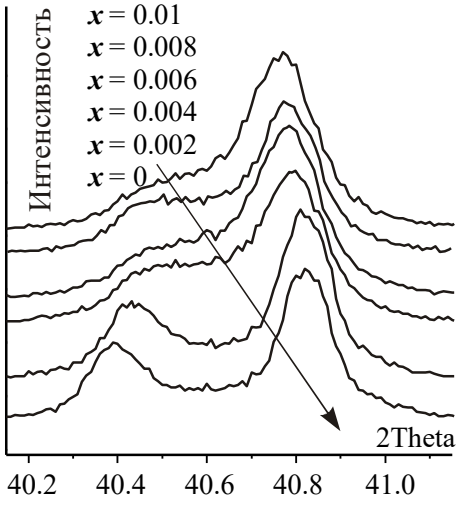


Рис. 1 - Рефлексы (200) при 25°C, сняты на CuK-beta-излучении.

Дифрактограмма порошка из истолченной керамики содержала только рефлексы, соответствующие перовскитной структуре. Однако при достижении x = 0.004 искажается мультиплетность, характерная для тетрагонального искажения элементарной ячейки (рис.1). Ранее [6] этот результат был объяснен нами сосуществованием в большом интервале температур ниже T_C тетрагонально искаженных и оставшихся кубическими микрообластей. В настоящей работе мы показываем, что это предположение нуждается в некотором дополнении.

Особенности формирования низкотемпературных состояний было исследовано диэлектрически и дилатометрически в процессе охлаждения образцов в режимах ZFC и FC.

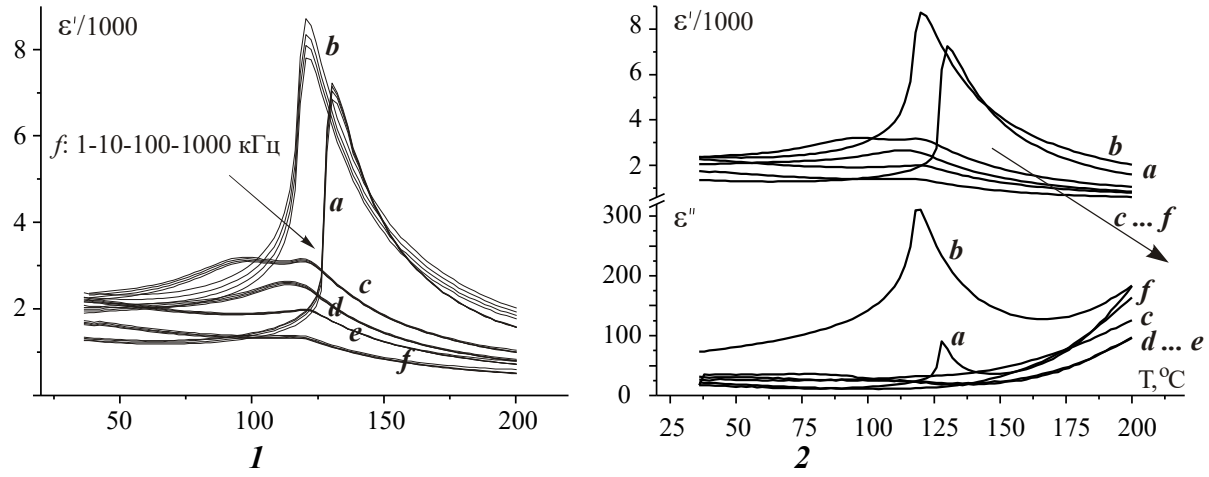


Рис. 2 - Температурные зависимости реальной составляющей диэлектрической проницаемости образцов (получены с использованием разных частот измерительного сигнала) - ***1***; реальная и мнимая часть диэлектрической проницаемости (f = 1 кГц) - ***2***
(буквенные символы соответствуют последовательному увеличению x от 0 до 0.01).

В первую очередь обращает на себя внимание резкое уменьшение диэлектрической проницаемости в области перехода при достижении x = 0.004. Из рис.2.2 видно, что этот результат коррелирует с подавлением электронной проводимости, характерной для титаната бария с малыми донорными добавками La^{3+}:

$$La_2O_3 + 2TiO_2 \rightarrow 2La_{Ba}^{+} + 2Ti_{Ti}^{0} + 6O_O^0 + {}^1/_2O_2 + 2\bar{e}.$$

Известно, что при введении ионов магния недостаток положительного заряда компенсируется усилением дефектности в анионной подрешетке:

$$BaO + MgO \rightarrow Ba_{Ba}^{0} + Mg_{Ti}^{2-} + 2O_O^0 + V_O^{2+}.$$

Это может способствовать тому, что в ближайшем окружении структуре станет выгодно компенсировать избыточный положительный заряд, возникающий при внедрении ионов лантана за счет создания катионных вакансий:

$$2La_2O_3 + 3TiO_2 \rightarrow 4La_{Ba}^{+} + 3Ti_{Ti}^{0} + 12O_O^0 + V_{Ti}^{4-}.$$

Тогда итоговое уравнение совместного легирования и взаимной ионной компенсации может быть записано следующим образом:

$$La_2O_3 + MgO + TiO_2 \rightarrow 2La_{Ba}^{+} + Mg_{Ti}^{2-} + Ti_{Ti}^{0} + 6O_O^0.$$

Такой механизм зарядовой компенсации предполагает кулоновские взаимодействия между дефектами и должен становиться более вероятным по мере увеличения их концентрации. В рамках

данной работы получено несколько косвенных свидетельств того, что он становится преобладающим при $x \approx 0.004$. Кроме отмеченного спада проводимости появление ячеек, обогащенных ионами La^{3+} и Mg^{2+}, должно затруднять возникновение дипольных моментов и формирование макроскопической поляризации. Это, в свою очередь, проявляется в спаде диэлектрической проницаемости в области диэлектрического максимума. Вместе с тем, при $x = 0.004$ в объеме кубика из 1000 элементарных ячеек должны быть сегрегированы лишь 4-е катионных "комплекса" La_{Ba}^{+}-Mg_{Ti}^{2-}-La_{Ba}^{+}. Поэтому сложно предполагать, что это не позволит сформировать доменную структуру. Она может стать несовершенной, видимо, должна характеризоваться неоднородностью внутреннего электрического поля. Но релаксорного поведения в данном интервале концентраций не обнаружено. Об этом говорит отсутствие частотной дисперсии диэлектрических максимумов даже при очень сильном их размытии. Кроме того, высокотемпературная ветвь пика диэлектрической проницаемости хорошо описывается уравнением Кюри-Вейса.

Для уточнения природы двух аномалий, наблюдающихся на температурных зависимостях диэлектрических характеристик образца с 0.4ат.% Mg^{2+}, были выполнены эксперименты в сильных полях. На рис.3 представлены результаты одновременной регистрации относительной диэлектрической проницаемости и поперечной относительной деформации, полученные в режиме охлаждения под полем (Field Cooling). Видно, что признаки двух переходов обнаруживаются и в дилатометрических экспериментах. Если в случае чистого титаната бария при охлаждении через точку Кюри наблюдается скачкообразное увеличение линейного размера (объема), которое объясняется электрострикционной деформацией, вызванной появлением спонтанной поляризации, то в образце состава $Ba_{0.992}La_{0.008}Ti_{0.996}Mg_{0.004}O_3$ при температурах диэлектрических максимумов происходит дополнительный спад линейного размера. Это напоминает поведение образца, испытывающего переход со "смятием" структуры за счет поворотов кислородных октаэдров, которые характерны, например, для структур $La[Mg_{1/2}Ti_{1/2}]O_3$ и некоторых твердых растворов $La[Mg_{1/2}Ti_{1/2}]O_3$-$BaTiO_3$ [7].

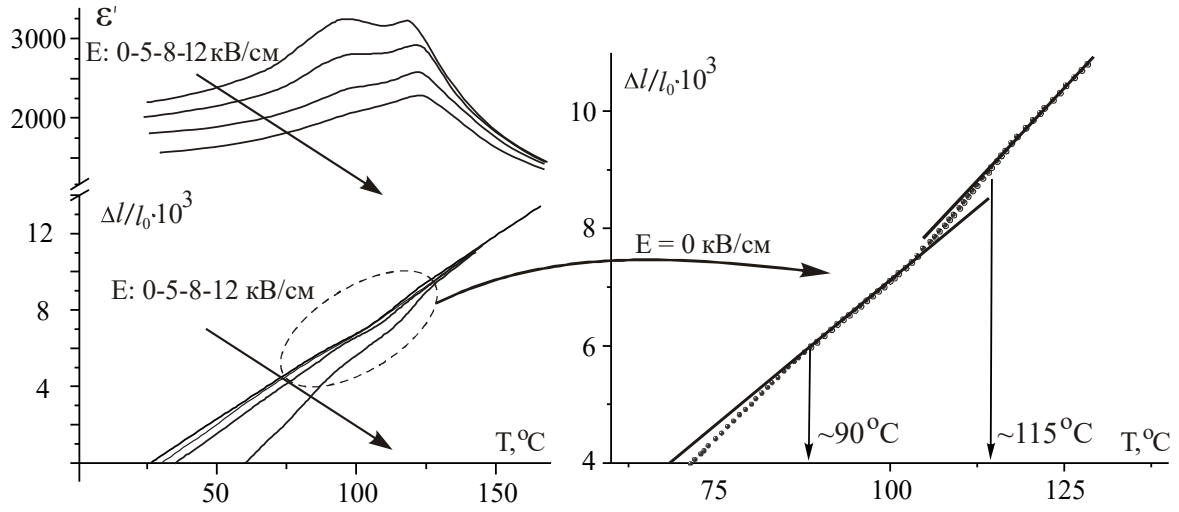


Рис. 3 - Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (f = 1 кГц) и поперечной относительной деформации образца состава $Ba_{0.992}La_{0.008}Ti_{0.996}Mg_{0.004}O_3$, полученные в режимах ZFC и FC.

Оба обнаруженные переходы, по-видимому, являются сегнетоэлектрическими: температура первого максимума (~115°C при E=0 кВ/см) растет с увеличением напряженности поля, что говорит о дополнительной стабилизации полярного состояния по отношению к парафазе под внешним полевым воздействием. Температура второго перехода (~90°C при E = 0 кВ/см) от смещающего напряжения практически не зависит, что характерно для перехода СЭ⇄СЭ. В то же время в сильных полях поперечный размер образца сильно уменьшается. Этот результат можно объяснить поперечным пьезоэффектом. Тот факт, что внешнее поле сильней влияет на абсолютные значения диэлектрической проницаемости и относительной деформации в

низкотемпературном состоянии, по всей видимости, говорит о том, что она характеризуется большей спонтанной поляризацией.

Структурные особенности возникающих полярных фаз были исследованы рентгенографически в процессе охлаждения от 200°C с использованием температурной камеры ТТК-450. На полных дифрактограммах в изученном интервале температур не были зафиксированы сверхструктурные отражения. На рис. 4 представлена трансформация профиля рефлекса (200). Видно, что в парафазе (200-120°C) наблюдается постепенное увеличение дифракционного угла одиночного (синглетного) пика, что соответствует постепенному уменьшению параметра кубической перовскитной ячейки. В интервале 115-100°C постепенно уменьшается пиковая интенсивность рефлекса, усиливается его диффузность, что удается объяснить появлением и постепенным увеличением объемной доли тетрагональной фазы (рис. 4, T = 110 и 100°C). Ниже 100°C для качественной аппроксимации требуется предположить сильное уширение низкоуглового компонента дублета (002/200) (рис. 4, T = 90, 50, 25°C). Это может быть объяснено неоднородностью спонтанной поляризации, что, в первую очередь, сказывается на параметре вдоль полярного направления [8]. Однако для проверки это гипотезы требуются дополнительные структурные эксперименты.

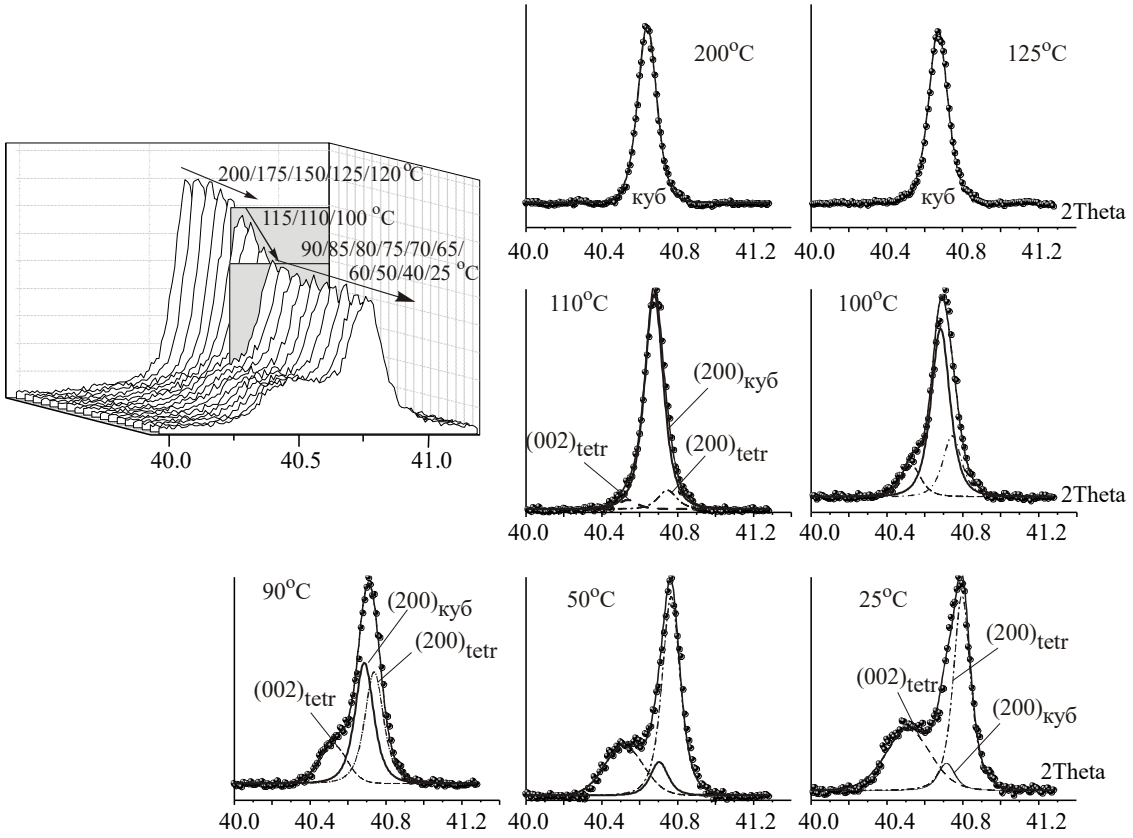


Рис. 4 - Изменение вида и мультиплетности пика (200) для образца $Ba_{0.992}La_{0.008}Ti_{0.996}Mg_{0.004}O_3$ и его аппроксимация в зависимости от температуры.

Для всех образцов системы $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$, кроме состава с $\boldsymbol{x}$ = 0.002 удалось исследовать петли диэлектрического гистерезиса. Полученные результаты (таблица 1) подтверждают их перспективность в качестве материалов для обратимого накопления энергии в сверхсильных электрических полях. В дальнейшем планируются эксперименты по исследованию их электрострикционных и электрокалорических свойств.

Таблица 1

$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{P}_{инд}$ (E=30кВ/см), пКл/см^2	$\boldsymbol{P}_{ост}$, пКл/см^2	$\boldsymbol{J}_{запасенная}$ (Дж/см^3)	$\boldsymbol{J}_{обрат.выделяемая}$ (Дж/см^3)
0	8.60	3.52	0.104	0.050 (48.1%)
0.004	6.62	1.50	0.079	0.055 (69.6%)

0.006	5.31	1.04	0.062	0.047 (75.8%)
0.008	4.52	0.70	0.056	0.042 (75.0%)
0.100	4.50	0.66	0.054	0.041 (75.9%)

Список литературы

1. V.Paunović, V.Mitić et.al // Fasta Universitatis, 2016, V.29, №2, P.285-296.
2. D.-H. Kuo, C.-H. Wang, W.-P. Tsai // Cer. Intern., 2006, V.32, P.1-5.
3. Y.Jia and Y.Sangtaek Ju // Appl. Phys. Lett., 2012, T.100, C.242901
4. H.Moya, E.Stern-Taulats, S.Crassley // Advanced Vater., 2013, V.25, P.1360-1363.
5. N.Kumar, A.Ionin, T.Ansell et. al. // Appl. Phys. Lett., 2012, T.106, C.252901
6. Э.А.Бикяшев, М.И.Толстунов, И.О.Рюш, Е.А.Решетникова // Труды симпозиума "ODPO-17", 2014, T.2, C.142-145
7. M.Avdeev, M.P.Seabra, V.M.Ferreira // J.Mater.Res., 2002, V.17, №5, P.1112-1117.
8. K.Kakegawa, M.Kawakami and Y.Sasaki // Communic.Amer.Cer.Soc. 1988, V.71, №10, P.C-444–C-446.

НЕСОБСТВЕННЫЙ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

А.С.Богатин, Ю.В.Кабиров, Ю.А.Игнатова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, А.Л.Буланова, И.О.Носачев

Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru

Обсуждены магниторезистивный и магнитодиэлектрический эффекты в веществе. Показано, что магнитодиэлектрический эффект в образце гетерогенного диэлектрика может быть вызван возникновением магниторезистивного эффекта в одном из компонентов гетерогенного диэлектрика. С использованием модели двухслойного конденсатора с утечкой обсуждены закономерности возникновения этого несобственного магнитодиэлектрического эффекта. За счет определения параметров релаксационной поляризации при решении обратной задачи выяснены взаимосвязи обсуждаемых эффектов в керамическом $Bi_{1/2}La_{1/2}MnO_3$.
Magnetodielectric and magnetoresistive effects in the material were discussed. It is shown that appearance of magnetodielectric effect in the sample of a heterogeneous dielectric may be caused by the magnetoresistance effect in components of a heterogeneous dielectric. Using the model of a double layer capacitor with a leakage, patterns of occurrence of improper magnetodielectric effect were discussed. By defining the parameters of relaxation polarization in the inverse problem the relationship of these effects in the ceramic $Bi_{1/2}La_{1/2}MnO_3$ were clarified.

Магниторезистивный эффект (МР, магнетосопротивление)- эффект давно и хорошо известен. Он обнаружен еще в середине 19 века Уильямом Томсоном. В полупроводниках эффект существенно выше, чем в металлах. Обнаружены гигантское и колоссальное магнетосопротивления. Наряду с изменение электрического сопротивления в магнитном поле возможно и изменение в магнитном поле емкости диэлектрика –магнитодиэлектрический (магнитоемкостный) эффект. Магнитодиэлектрический (МД) эффект существует во многих системах [1-8], мультиферроиках. Критическое значение при этом обычно имеет циклоидальное спиральное спиновое упорядочение в таких материалах. Важную роль в проявлении собственного МД эффекта играют магнитный порядок и взаимодействие Дзялошинского-Мориа [1-8]. Однофазные мультиферроики обычно проявляют МД эффект при температурах значительно ниже комнатной, что затрудняет практическое применение. Поэтому все чаще объектами исследований, проявляющими МД эффект, становятся керамические поликристаллические системы [9, 10]. В работе [11] показана возможность существования несобственного МД в гетерогенных материалах при наличии магниторезистивности. Механизм проявления МД эффекта в таких материалах основан на существовании эффекта Максвелла-Вагнера и зависимости сопротивления прослойки между кристаллитами от напряженности магнитного поля. При наличии отрицательной магниторезистивности согласно идее Каталана возникает положительный магнитодиэлектрический эффект, что наблюдается во многих материалах. В работе [12] также отмечается, что максимальная величина МД эффекта проявляется в области частот, соответствующих диэлектрической релаксации.

Нами проведено изучение влияния магниторезистивного и магнитодиэлектрического эффектов в компонентах гетерогенного образца на возникновение этих эффектов в самом гетерогенном образце. В качестве модели гетерогенного образца использована модель двухслойного конденсатора с утечкой в каждом из слоев (рис.1). При этом исследовалась, так называемая, «reciprocal composite», т.е. двухслойная структура, в которой диэлектрическая проницаемость одного компонента существенно больше диэлектрической проницаемости второго, зато удельная проводимость второго много больше удельной проводимости первого. Параметры исходного состояния слоев выбраны следующими: $R_1=10^5$ Ом; $R_2=10^6$ Ом; $C_1=5\cdot10^{-9}$ Ф; $C_2=10^{-10}$ Ф. Моделирование влияния магнитного поля заключалось в следующем. По очереди уменьшались значения сопротивления или емкости каждого из слоев, и рассчитывалось изменение емкости и сопротивления всего гетерогенного образца. На

приведенных на рис.2 графиках использовались следующие обозначения. MC1 и MR1 – относительные изменения емкости или сопротивления первого компонента двухслойного конденсатора, а MC2 и MR2 – второго, MC и MR – вызванные этими изменениями относительные изменения емкости и сопротивления соответственно всего диэлектрического образца.

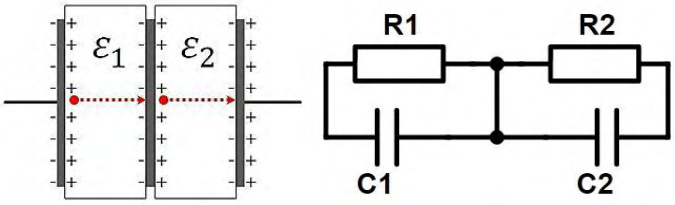


*Рисунок 1.*Двухслойный конденсатор и его эквивалентная схема

По проведенному моделированию можно сделать следующие выводы: изменение параметров любого из компонентов двухслойного конденсатора приводит к возникновению несобственного изменения емкости и сопротивления всего образца; в частотной области междуслойной поляризации эти изменения являются частотнозависимыми; уменьшения сопротивления низкоомного слоя или емкости высокоомного слоя вызывают уменьшение сопротивления и емкости всего образца; уменьшение емкости низкоомного слоя приводит к уменьшению сопротивления всего образца, но к увеличению его емкости; уменьшение сопротивления высокоомного слоя вызывает уменьшение сопротивления образца, но увеличение его емкости. Таким образом, если считать, что изменение сопротивлений и емкостей слоев связано с магниторезистивностью или с магнитодиэлектрическим эффектом в слоях двухслойного диэлектрика, то положительный магнитоемкостный эффект диэлектрика должен возникать только при отрицательном магниторезистивном эффекте в высокоомном слое, или отрицательном магнитоемкостном эффекте в низкоомном слое. При остальных изменениях параметров слоев знаки эффектов сохраняются. Практически во всех случаях магнитодиэлектрический и магниторезистивный эффекты для всего образца оказываются меньше, а иногда и существенно меньше, чем аналогичные эффекты в слоях диэлектрика.

Несомненный интерес вызвало бы изучение взаимосвязи магнитодиэлектрического и магниторезистивного эффектов в компонентах реального гетерогенного диэлектрика и во всем таком диэлектрике. В качестве объекта для изучения такой взаимосвязи мы выбрали керамический
$Ba_{0,5}La_{0,5}MnO_3$ [13]. В работе [13] подробно осужден магнитодиэлектрический эффект, возникающий в керамике $Ba_{0,5}La_{0,5}MnO_3$. Дисперсия диэлектрической проницаемости изменяется при помещении образца этого диэлектрика в магнитное поле. В связи с этим авторы высказали предположение о том, что этот магнитодиэлектрический эффект является несобственным. На рис.3a приведены диэлектрические спектры керамического $Ba_{0,5}La_{0,5}MnO_3$ по данным работы[13]. Результаты количественной обработки этих спектров по методу[14] показывают, что развивающаяся в диэлектрике релаксационная поляризация описывается распределением Коула- Коула с параметром распределения α = 0,72. При отсутствии магнитного поля характеристическое время релаксации $\tau = 9{,}5\cdot10^{-5}$с, а в поле с B=0,85 Тл $\tau = 6{,}0\cdot10^{-5}$с. Соответствующие расчетные и экспериментальные диэлектрические спектры приведены на рис.3b (без магнитного поля) и рис.3c (в магнитном поле). Нами разработан метод расчета по диэлектрическим спектрам гетерогенного диэлектрика при развитии дебаевской релаксационной поляризации сопротивлений и емкостей слоев двухслойного конденсатора с утечкой [15]. Для решения этой обратной задачи мы аппроксимировали полученные спектры дебаевскими спектрами (рис.3d – без магнитного поля и 3-e с магнитным полем). По полученным дебаевским спектрам проведен расчет сопротивлений и емкостей слоев исследуемого гетерогенного диэлектрика.Результаты расчета приведены в таблице 1. В таблице использованы следующие обозначения: R- сопротивление исследуемого диэлектрика на низких частотах; MR – его относительное изменение под действием магнитного поля; $C_{низ}$- низкочастотное значение емкости диэлектрика; $MC_{низ}$ - его относительное изменение под

действием магнитного поля; $C_{выс}$ –высокочастотное значение емкости диэлектрика; $МС_{выс}$ - его относительное изменение под действием магнитного поля.

Как видно из таблицы наиболее интенсивно в слоях диэлектрика развивается магниторезистивный эффект в низкоомном слое (кристаллиты). По-видимому, именно с этим эффектом и связан несобственный магнитодиэлектрический эффект во всем гетерогенном диэлектрике.

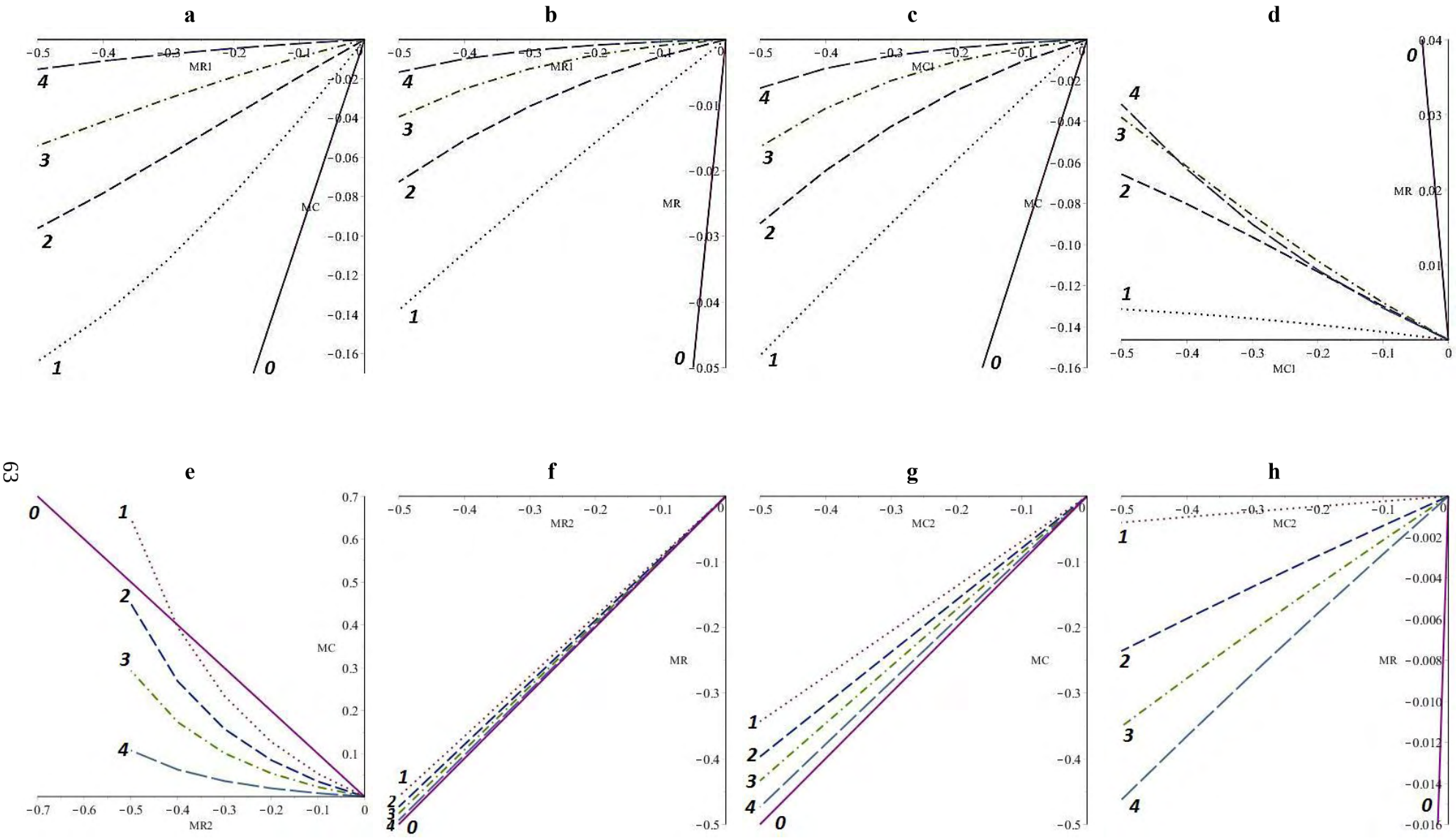


Рисунок 2. Относительные изменения емкостей (a,c,e,g) и сопротивлений (b,d,f,h) двухслойного конденсатора как функции относительного изменения сопротивления первого слоя (a,b), емкости первого слоя (c,d), сопротивления второго слоя (e,f), емкости второго слоя (g,h) на частотах ω (рад/с) 1-100; 2-300; 3-500; 4-1000. Цифрой ноль обозначена прямая, соответствующая относительному изменению абсциссы, равному 100 %.

Таблица 1. Результаты проведенного расчета сопротивлений и емкостей слоев двухслойного диэлектрика без магнитного поля и в магнитном поле, и относительное изменение рассчитанных параметров под действием магнитного поля

Рассчитанные параметры	B=0	B=0,85 Тл	Относительное изменение параметра, %
R_1 (Ом)	$1{,}27\cdot10^{5}$	$4{,}45\cdot10^{5}$	MR1=250
R_2 (Ом)	$6{,}19\cdot10^{5}$	$3{,}29\cdot10^{5}$	MR2= -47
C_1 (Ф)	$4{,}6\cdot10^{-9}$	$1{,}1\cdot10^{-9}$	MC1= -76
C_2 (Ф)	$1{,}75\cdot10^{-11}$	$3{,}29\cdot10^{-11}$	MC2=88
R (Ом)	$7{,}46\cdot10^{5}$	$7{,}74\cdot10^{5}$	MR=3,8
$C_{низ}$ (Ф)	$1{,}43\cdot10^{-10}$	$3{,}8\cdot10^{-10}$	$MC_{низ}$=166
$C_{выс}$ (Ф)	$1{,}7\cdot10^{-11}$	$3{,}19\cdot10^{-11}$	$MC_{выс}$=87

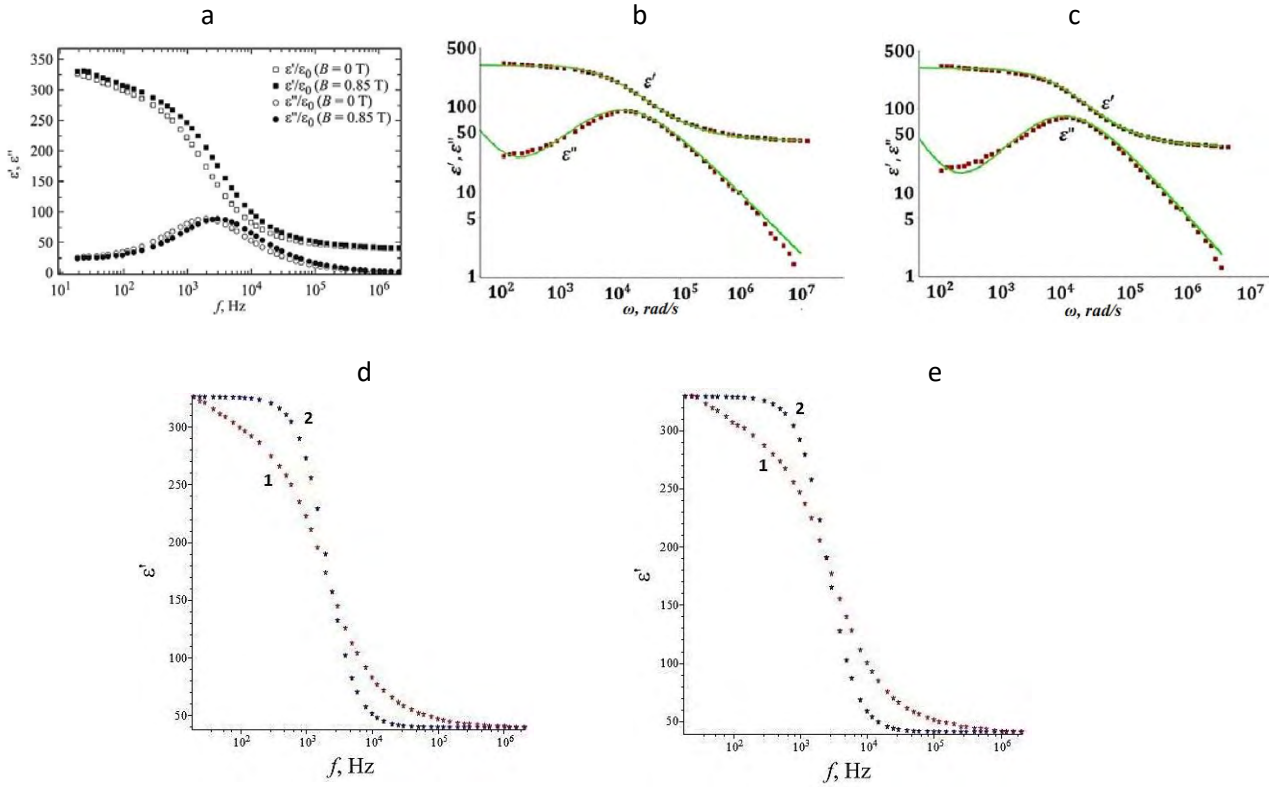


Рисунок 3. a- диэлектрический спектр керамического $Ba_{0,5}La_{0,5}MnO_3$ без магнитного поля и в магнитном поле по[13]; b и c –аппроксимация экспериментального [13] диэлектрического спектр (точки) распределением Коула-Коула (сплошная кривая); d и e –аппроксимация спектров дебаевским распределением; b и e – без магнитного поля, c и e –в магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y.Tokura, Nature. 426, 55 (2003).
2. CNR Rao, A. Sundaresan and R. Saha, J. Phys. Chem. Lett. 3, 2237 (2012).
3. T. Kimura, A P Lawes Gand Ramirez, Phys. Rev. Lett. 94, 137201 (2005).
4. S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose and Y. Tokura, Science 319, 1643 (2008).
5. K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, T. Umetsu Hand Arima, Appl. Phys. Express, 1, 031301 (2008).
6. T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist and A. P. Ramirez, Nat. Mater. 7, 29 (2008).
7. J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V. Y. Ivanov, A.A. Mukhin, A. Balbashov, A. Mand Loidl, Phys. Rev. B, 75, 035118 (2007).
8. N.A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh, Physics Today, 38-43, oct. (2010)
9. Hari Mohan Rai et al., Mater. Res. Express, 2, 096105 (2015).
10. Yajie Chen et al., Appl. Phys. Lett. 94, 10296 (2009).
11. G. Catalan, Appl.Phys.Lett. 88, 102902 (2006).
12. R.A. Mondal et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2432 (2015).
13. А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкин, Константинов Г.М., Письма в ЖТФ. Т. 39(1), 47 (2013).

ГИГАНТСКОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

А.С.Богатин, А.В.Турик, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, Ю.А.Игнатова, Е.В.Андреев, А.Л.Буланова, Е.В.Коваленко, И.О.Носачев

Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru

Обсуждены физические причины увеличения диэлектрической проницаемости и электропроводности гетерогенных диэлектриков. Использована модель двухслойного конденсатора с утечкой при последовательном включении слоев. Рассчитаны возможности этого увеличения как функции электрических параметров слоев. Найдены условия увеличения диэлектрической проницаемости и проводимости как одновременно, так и раздельно.

The inverse problem was solved, which allows to determine the parameters of the relaxation process for the Debye dielectric spectra. The convergence and stability of the solution were tested. The problem can be solved in whole spectrum of the dielectric and in its parts without a significant decrease in the accuracy of determined parameters. The question of the uniqueness of the solution still remains open.

Известно, что в гетерогенных материалах обнаруживается увеличение диэлектрической проницаемости [1]. Это может быть вызвано поляризацией Максвелл – Вагнера и связано с накоплением зарядов на границах неоднородностей в диэлектриках [2]. При этом увеличение диэлектрической проницаемости всегда связано с наличием электрической проводимости у компонент гетерогенного диэлектрика. Увеличение диэлектрической проницаемости поликристаллов авторы работ [3,4] связывают с высокой электропроводимостью кристаллитов. В экспериментальных работах [5,6,7] гигантское увеличение диэлектрической проницаемости связывается с процессами релаксационной поляризации. В работах [8,9] проводится анализ роста низкочастотной диэлектрической проницаемости гетерогенного диэлектрика, представляющего собой случайно – неоднородный объект, с использованием метода конечных элементов и метода Монте-Карло. Автор показывает, что наибольший рост диэлектрической проницаемости имеет место в так называемых «reciprocal composite», т.е. в двухслойных структурах, в которых диэлектрическая проницаемость одного компонента существенно больше диэлектрической проницаемости второго, зато удельная проводимость второго много больше удельной проводимости первого. В ряде работ [10-12] развиваются идеи, изложенные в [8].

Между тем физическая природа гигантского увеличения диэлектрической проницаемости понятна. Оно связано с накоплением заряда на границах раздела компонентов гетерогенного диэлектрика. Рост заряда на границах раздела и приводит к росту эффективной диэлектрической проницаемости. В начальный момент после подачи на образец электрического напряжения электрическая индукция в слоях одинакова, что означает распределение напряженности поля обратно пропорционально диэлектрическим проницаемостям слоев. Однако после завершения процессов установления, плотности токов проводимости выравниваются, и напряженности полей в слоях становятся обратно пропорциональными удельным электропроводностям слоев, что и приводит к росту накапливаемого на границах заряда именно для «reciprocal composite». Эти же физические механизмы приводят и к росту эффективной электрической проводимости.

В работе А.В. Турика с сотрудниками [13] совершенно справедливо указывается на то, что в работах [14,7 и др.] и даже в подробнейшей работе, посвященной гигантскому росту ε [8], даже не упоминается возможность получения гигантских электрических проводимостей. В работах [13, 15] проводится анализ гигантского увеличения проводимости, но только для некоторых видов гетерогенных диэлектриков. Полный анализ возможностей такого роста в

литературе отсутствует. Это и послужило стимулом к проведению нами более подробного анализа.

Для прогнозирования необходимых условий гигантского диэлектрического усиления достаточно использовать простейшую модель электрически неоднородного диэлектрика, рассмотренную в свое время Хиппелем [16]. Воспользовавшись методами импедансной спектроскопии , и поставив в соответствие такому неоднородному образцу диэлектрика эквивалентную электрическую схему (рис. 1).

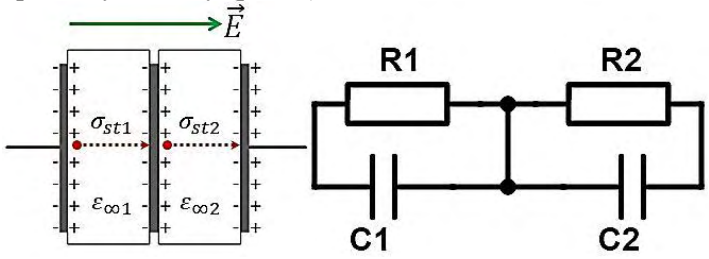


Рисунок 1. Модель гетерогенного диэлектрика и ее эквивалентная электрическая схема

В этом случае проводимость образца в переменных электрических полях и его емкость имеют вид

$$G = \frac{R_1 + R_2 + \omega^2(\tau_1^2 R_2 + \tau_2^2 R_1)}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2(\tau_2 R_1 + \tau_1 R_2)^2}, \qquad C = \frac{\tau_1 R_1 + \tau_2 R_2 + \omega^2(\tau_1\tau_2(\tau_2 R_1 + \tau_1 R_2))}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2(\tau_2 R_1 + \tau_1 R_2)^2}, \quad (1)$$

где $\tau_1 = R_1 C_1$; $\tau_2 = R_2 C_2$.

Из (1) для значений G и C на низких частотах можно записать

$$C_{cm} = \frac{\tau_1 R_1 + \tau_2 R_2}{(R_1 + R_2)^2} \qquad G_{cm} = \frac{1}{R_1 + R_2}, \quad (2)$$

а на высоких

$$C_\infty = \frac{\tau_1\tau_2}{\tau_2 R_1 + \tau_1 R_2} \qquad G_\infty = \frac{\tau_1^2 R_2 + \tau_2^2 R_1}{(\tau_2 R_1 + \tau_1 R_2)^2} \quad (3)$$

Соответствующие коэффициенты увеличения диэлектрической проницаемости $K_C = \frac{C_{cm}}{C_\infty}$ и проводимости $K_G = \frac{G_\infty}{G_{cm}}$ будут иметь вид

$$K_C = \frac{\frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1} + \frac{C_2}{C_1}\frac{R_2}{R_1} + \frac{R_1}{R_2}\frac{C_1}{C_2}}{2 + \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1}}, \qquad K_G = \frac{\frac{R_1 C_1}{R_2 C_2} + \frac{C_2}{C_1} + \frac{C_1}{C_2} + \frac{R_2 C_2}{R_1 C_1}}{2 + \frac{C_2}{C_1} + \frac{C_1}{C_2}} \quad (4)$$

Полученные соотношения (4) позволяют оценить отношения R_1/R_2 и C_1/C_2, при которых возрастают K_G и K_C. Естественно, что при одинаковых постоянных времени слоев дисперсия проводимости и емкости отсутствует, поэтому коэффициенты K_G и K_C равны единице. Как и следует из [5], рост емкости происходит при возрастании как отношения сопротивлений, так и емкостей слоев. Коэффициент роста емкости (K_G) действительно увеличивается сростом отношения емкостей слоев (C_1/C_2). Он также увеличивается с ростом отношения сопротивления слоев, однако этот рост не безграничен.

После того, как отношение сопротивления слоев R_1/R_2 достигает 10, рост K_C практически прекращается (рис. 2). Рост проводимости также имеет место при существенном различии

сопротивлений и емкостей слоев (рис. 2). И в этом случае рост имеет место лишь для «reciprocal composite». С ростом отношения сопротивления слоев R_1/R_2 возможности для роста K_G увеличиваются. И чем больше отношение емкостей слоев C_1/C_2, тем больше этот рост. Однако и на этот раз имеет место ограничение такого роста. После того как отношение емкостей C_1/C_2 достигает 10, дальнейший рост K_G с ростом этого отношения прекращается. Таким образом, подводя итог, можно отметить, что гигантский рост C имеет место с ростом отношения емкостей слоев, а гигантский рост G с ростом отношения сопротивлений.

Удобно проследить за областями больших значений K_G и K_C по диаграмме, приведенной на рис.3. На ней в координатах C_1/C_2 (R_1/R_2) приведены линии K_C = const и K_G = const. Прямая, проходящая по диагонали диаграммы, на которой $K_G = K_C = 1$, соответствует $\tau_1 = \tau_2$. Несомненно, с ростом $\frac{R_1}{R_2}$ и $\frac{C_1}{C_2}$ K_G и K_C возрастают, однако диаграмма в случае необходимости позволяет найти области небольшого K_C при большом K_G и небольшого K_G при большом K_C.

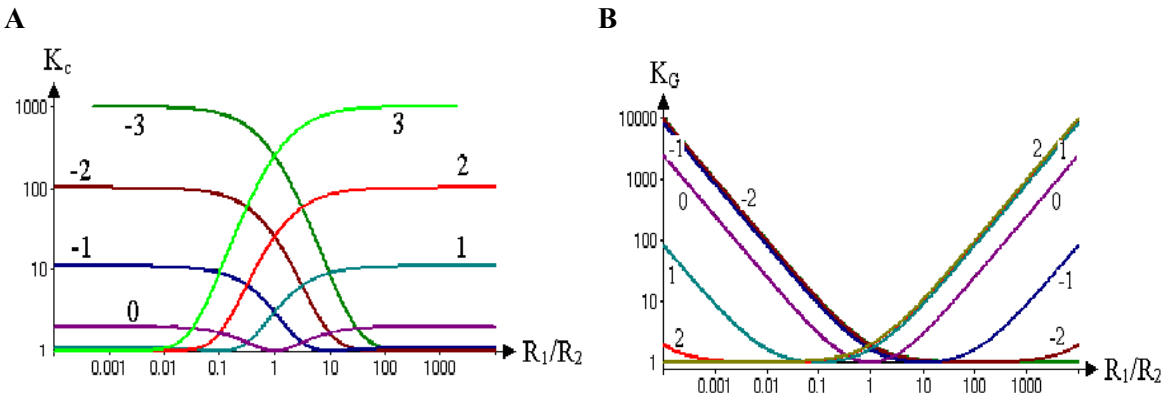


Рисунок 2.А- Зависимость коэффициента увеличения емкости K_c от отношения сопротивления слоев гетерогенного двухслойного диэлектрика. Цифры у кривых – значения десятичных логарифмов отношений емкостей слоев (lg C_1/C_2). В-Зависимость коэффициента увеличения проводимости K_G от отношения сопротивления слоев гетерогенного двухслойного диэлектрика. Цифры у кривых – значения десятичных логарифмов отношений емкостей слоев (lg C_1/C_2).

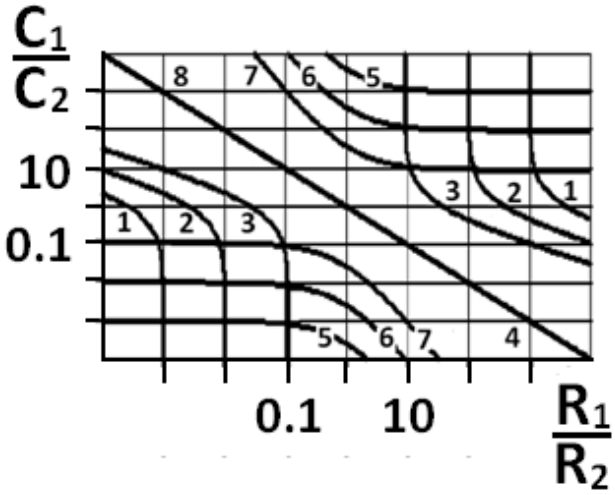


Рисунок 3. Линии равных K_G (1, 2, 3, 4) и K_C (5, 6, 7, 8) . 1 - K_G=1000, 2 - K_G=100, 3 - K_G=10, 4 - K_G=1, 5 - K_C=1000, 6 - K_C =100, 7 - K_C=10, 8 - K_C=1.

Пользуясь рисунком 3, можно найти области гигантского увеличения диэлектрической проницаемости и проводимости как вместе, так и порознь. Найденные области изменения диэлектрической проницаемости и проводимости использованы для графиков (рис.4).

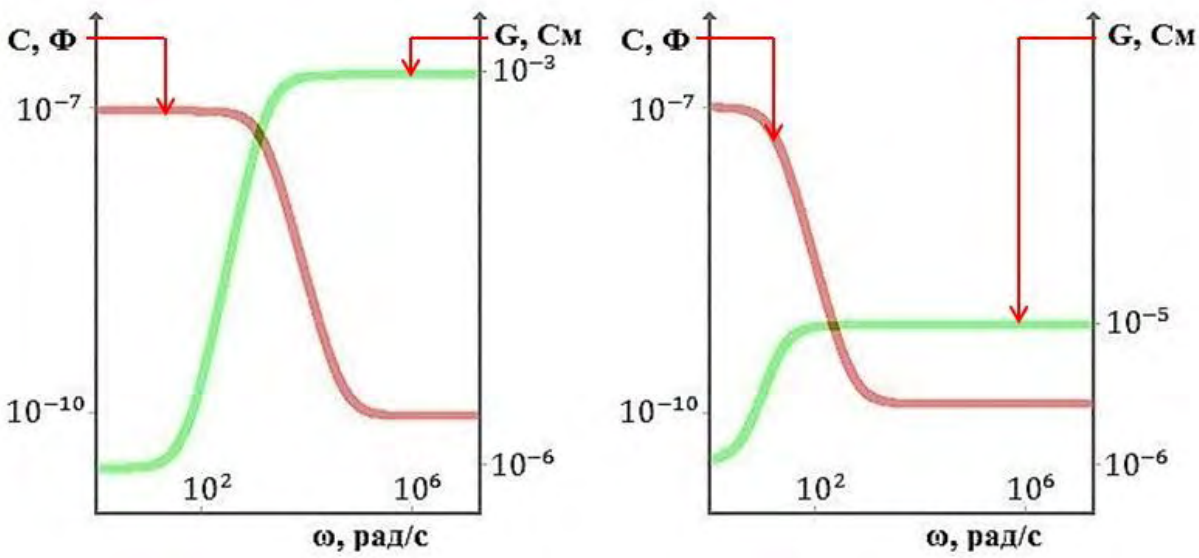


Рисунок 4. Области частотной дисперсии диэлектрической проницаемости и проводимости. Левый рисунок - гигантский рост и диэлектрической проницаемости, и проводимости (C_1/C_2=1000; $R_1|R_2$=1000); правый рисунок гигантский рост диэлектрической проницаемости при небольшом росте проводимости ((C_1/C_2=1000; $R_1|R_2$=10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. C. Maxwell, A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field, Oxford (1864).
2 .Ч. Киттель, Введение в физику твёрдого тела, Мир , М (1981).
3. C. G. Koops, Phys. Rev.,83,1,121 (1951).
4. W. Heywang, Z. angew. Phys.,6,1 (1963).
5. M. Shen, J. Phys. D. Appl. Phys.,34,2935 (2001).
6. J. Diu, C. – G. Duan, W. – G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, Phys. Rev. B.,70,144106 (2004).
7.V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht, ФТТ,44,11,1948 (2002).
8. E. Tuncer, B. Nettelblad, S. M. Gubanski , Journal of Applied Physics,92,8,4612 (2002).
9. E. Tuncer, S. M. Gubanski, B. Nettelblad, Journal of Applied Physics,89,12,8092 (2001).
10. E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski, Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report. Conference on Volume, 665 (2001).
11.E. Tuncer, S. M. Gubanski, B. Nettelblad, Journal of Electrostatics,56,4,449 (2002).
12. B. Hallouet, R. Pelster, Journal of nanomaterials,8 (2007).
13. С. А. Турик, А. И. Чернобабов, А. В. Турик, Г. С. Радченко, Электронный журнал «Исследовано в России»». http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/191.pdf.(2004)
14. Ю. Л. Емец, ЖЭТФ,121,6,1339 (2006).
15. Г. С. Радченко, А. И. Чернобабов, С. А. Турик, В. В. Супрунов,ФТТ, 48,6,1088 (2006).
16. А. Р. Хиппель, Диэлектрики и волны, Издательство иностранной литературы. М (1960).

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕЗИСТИВНЫХ И ЕМКОСТНЫХ ДАТЧИКОВ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А.С.Богатин, Ю.В.Кабиров, Ю.А.Игнатова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина,А.Л.Буланова, И.О.Носачев

Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru

Процесс релаксационной поляризации, искусственно созданный с помощью последовательной RC – цепочки, в которую включены линейный конденсатор и резистивный датчик магнитного поля в виде композитного образца на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и изолятора GeO_2, синтезированных в области перколяции, позволил повысить чувствительность датчика более, чем в два раза. Разработанный метод повышения чувствительности позволяет при использовании переменных электрических полей повышать чувствительность любых резистивных и емкостных датчиков внешних воздействий.

The process of relaxation polarization, artificially created by a serial RC-chain, which includes a linear capacitor and a resistive magnetic field sensor in the form of a composite sample based on manganite La0.7Sr0.3MnO3 and insulator of GeO2, synthesized in the percolation, allowed to increase the sensitivity of the sensor more than twice. The developed method allows to increase the sensitivity by using alternating electric fields to improve the sensitivity of any resistive and capacitive sensors external influences.

Процесс релаксационной поляризации в самом первом приближении можно описывать формулой Дебая, из которой для действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости могут быть записаны выражения

$$\varepsilon' = \frac{\Delta\varepsilon}{1+\omega^2\tau^2}; \varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (1)$$

В выражениях (1) $\Delta\varepsilon$- низкочастотное значение диэлектрической проницаемости, τ-время релаксации, ω - круговая частота измерительного поля. Наряду с описанием релаксационной поляризации с помощью формулы Дебая формальное описание релаксационной поляризации можно провести с использованием метода импедансной спектроскопии [1,2]. При таком описании эквивалентная электрическая схема образца модельного диэлектрика, в котором может развиваться релаксационная поляризация, имеет вид, приведенный на рис.1.

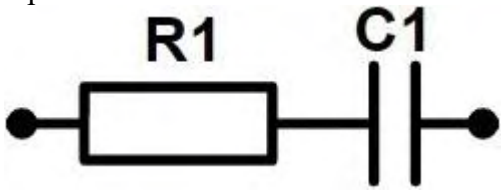


Рисунок 1. Эквивалентная электрическая схема для описания дебаевского релаксационного процесса.

Параметры схемы связаны с характеристиками дебаевского описания соотношениями

$$R_1C_1 = \tau;\ C_1 = \Delta\varepsilon \quad (2)$$

Емкость C и проводимость G рассматриваемой – цепочки могут быть записаны (K-множитель, зависящий от геометрии модельного диэлектрика)

$$C = K\frac{C_1}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad G = K\frac{C_1\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (3)$$

Процесс релаксационной поляризации можно промоделировать в реальной RC-цепочке, состоящей из резистора R_1 и конденсатора C_1 На высокой частоте емкость такой цепочки имеет вид

$$C = \frac{1}{\omega^2 C_1 R_1^2}, \quad (4)$$

а проводимость на низкой частоте

$$G = \omega^2 R_1 C_1^2 \quad (5)$$

Таким образом, в этой частотной области вклад релаксационного процесса в емкость диэлектрика, зависит от квадрата R_1. Формуls (3) и (4) иллюстрируются рис.2, на котором в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости C от R_1, рассчитанные при различных значениях ω. На рисунке четко видны линейные участки, угловой коэффициент которых равен 2, то есть они соответствуют квадратичной зависимости C от R_1. Аналогичная ситуация складывается для G в области низких частот ($\omega\tau << 1$). В этом случае вклад релаксационного процесса в проводимость диэлектрика зависит от квадрата C_1.Формулы (3) и (5) иллюстрируются рис. 3, на котором также в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости G от C_1, также полученные при различных ω. И в этом случае на рисунке четко видны линейные участки с угловым коэффициентом 2, соответствующие квадратичной зависимости $G(C_1)$. Если в диэлектрике с релаксационным процессом поляризации меняется R_1, то на высоких частотах, как это следует из формулы (4), емкость меняется гораздо быстрее, чем изменяется R_1. На низких частотах, как это следует из формулы (5), можно добиться большей быстроты изменения G, чем быстрота измененияC_1.

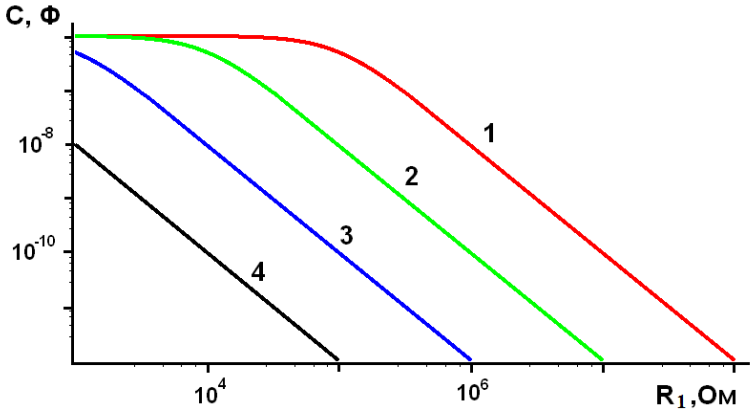


Рисунок 2. Зависимости емкости диэлектрика от R_1, рассчитанные при частотах 1-10 рад/с; 2-100 рад/с;3-1000 рад/с; 4-10000 рад/с. C_1=10^{-6} Ф.

Описанную идею увеличения изменения параметров системы можно реализовать иным образом. При наличии резистивного датчика внешних воздействий (температура, давление, магнитное поле и др.) можно последовательно к нему подключить линейный конденсатор и тогда при изменении сопротивления датчика емкость *RC*-цепочки будет изменяться быстрее, чем сопротивление датчика. Аналогично при наличии емкостного датчика внешних воздействий подключение к нему линейного резистора приведет к тому, что проводимость образовавшейся RC-цепочки будет изменяться быстрее, чем емкость датчика. В нашей работе использованы керамические композитные образцы на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и изолятора GeO_2, синтезированные в области перколяции. Методика их приготовления и магниторезистивные свойства детально описаны в работах [3, 4]. Зависимости сопротивления датчика и емкости последовательной *RC* –цепочки, в которую входит датчик, от напряженности магнитного поля, в котором находится датчик, приведены на рис.4.

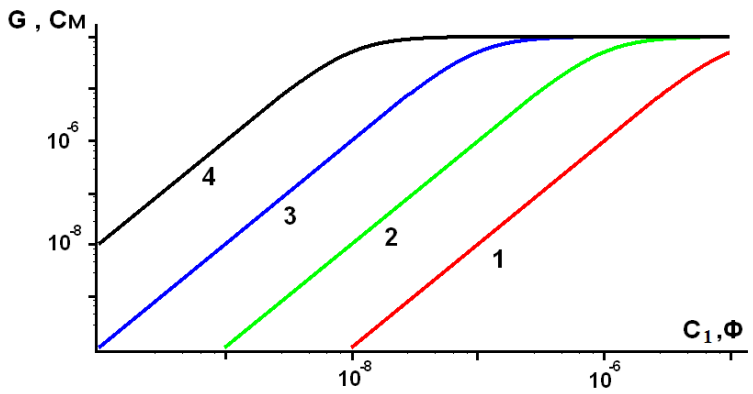


Рисунок 3. Зависимости проводимости диэлектрика от C_1, рассчитанные при частотах 1-10 рад/с; 2-100 рад/с;3-1000 рад/с; 4-10000 рад/с. $R_1=10^4$ Ом.

Описанную идею увеличения изменения параметров системы можно реализовать иным образом. При наличии резистивного датчика внешних воздействий (температура, давление, магнитное поле и др.) можно последовательно к нему подключить линейный конденсатор и тогда при изменении сопротивления датчика емкость *RC*-цепочки будет изменяться быстрее, чем сопротивление датчика. Аналогично при наличии емкостного датчика внешних воздействий подключение к нему линейного резистора приведет к тому, что проводимость образовавшейся RC-цепочки будет изменяться быстрее, чем емкость датчика. В нашей работе использованы керамические композитные образцы на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и изолятора GeO_2, синтезированные в области перколяции. Методика их приготовления и магниторезистивные свойства детально описаны в работах [3, 4]. Экспериментальные зависимости сопротивления датчика и емкости последовательной *RC* – цепочки, в которую входит датчик, от напряженности магнитного поля, в котором находится датчик, приведены на рис.4.

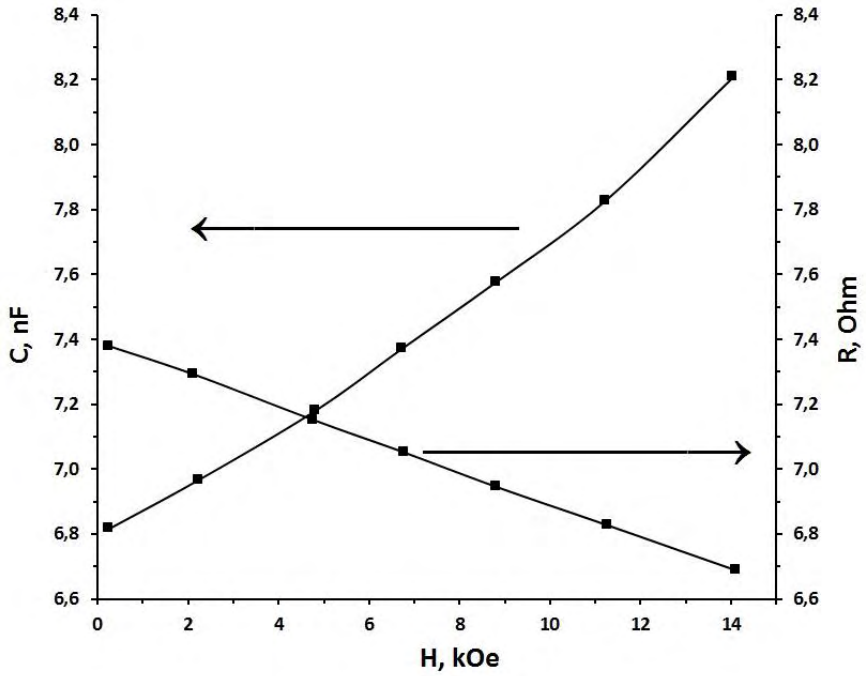


*Рисунок 4.*Зависимость емкости *RC*-цепочки и сопротивления резистивного датчика от напряженности магнитного поля, действующего на датчик.

Как видно из зависимостей, при изменении магнитного поля емкость цепочки действительно меняется существенно быстрее, чем сопротивление датчика.
Принято количественно характеризовать влияние магнитного поля на резистивные и емкостные датчики коэффициентами *MR* и *MC* соответственно (6).

$$MR = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \cdot 100\%; \quad MC = \frac{C(H)-C(0)}{C(0)} \cdot 100\% \qquad (6)$$

Здесь *R(H) и C(H)* соответственно сопротивление и емкость в магнитном поле, а *R(0) и C(0)* Без магнитного поля. Для использованного резистивного датчика *MR*= - 9%, а для цепочки MC=20% , Таким образом, чувствительность использованной системы к воздействию магнитного поля возросла более, чем в два раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy, New York JohnWiley and Songs (1987).
2.А.С.Богатин, А.В.Турик, Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой электропроводностью, Ростов-на-Дону, Феникс (2013).
3. Ю.В.Кабиров, В.Г.Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Т.В. Гавриляченко, ФТТ,57 (1),16 (2015).
4. Ю.В.Кабиров, В.Г.Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В.Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев,Письма в ЖТФ,42(6),1 (2016).

a

ОПРДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДЕБАЕВСКОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СПЕКТРАМ

А.С.Богатин, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, Ю.А.Игнатова, А.Л.Буланова, И.О.Носачев
Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru

Решена обратная задача, позволяющая по дебаевским диэлектрическим спектрам определять параметры релаксационного процесса. Проверена сходимость и устойчивость решения. Задача может решаться как по всему диэлектрическому спектру, так и по его частям без существенного уменьшеня точности определяемых параметров. Вопрос о единственности решения остается открытым.

The inverse problem, which allows for the Debye dielectric spectra to determine the parameters of the relaxation process, is solved. The convergence and stability of the solution were tested. The problem can be solved in whole spectrum of the dielectric and in its parts without a significant decrease in the accuracy of determined parameters. The question of the uniqueness of the solution still remains open.

Сквозная проводимость, развивающаяся в диэлектрике, меняет его диэлектрические спектры и затрудняет определение параметров релаксационной поляризации. Не всегда удается путем исключения вклада сквозной проводимости определять параметры релаксационного процесса. Например, такая ситуация складывается для междуслойной поляризации. Она развивается именно благодаря различию электрической проводимости слоев диэлектрика, и исключение сквозной проводимости диэлектрика приводит к исчезновению и самой релаксационной поляризации. Количественная обработка диэлектрических спектров позволяет определить параметры релаксационного процесса практически при любых сквозных проводимостях и при любых соотношениях вкладов в спектры быстрых и медленных поляризационных процессов.

Решение задачи проводится по исследованию экспериментальной зависимости $\varepsilon'(\omega)$. Измерение действительной части ε^* на трех разных частотах $\omega_1,\omega_2,\omega_3$ позволяет записать систему уравнений

$$\varepsilon_1{}' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+\omega_1^2\tau^2};\ \varepsilon_2{}' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+\omega_2^2\tau^2};\ \varepsilon_3{}' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+\omega_3^2\tau^2} \qquad (1)$$

где $\varepsilon_1',\varepsilon_2',\varepsilon_3'$ - значения действительных частей диэлектрических проницаемостей, измеренные на частотах $\omega_1,\omega_2,\omega_3$ соответственно.

К этим уравнениям, для определения сквозной проводимости, можно присоединить уравнение для ε''

$$\varepsilon_1{}'' = \frac{\sigma_{ст}}{\varepsilon_0\omega_4} + \frac{\Delta\varepsilon_1\tau_1\omega_4}{1+\omega_4^2\tau^2} \qquad (2)$$

Здесь ε_1'' - значение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости диэлектрика, измеренное на частоте ω_4.

Вычитая из второго и третьего уравнений (1) первое и проведя некоторые преобразования получившихся уравнений получаем

$$\frac{\varepsilon_2{}' - \varepsilon_1{}'}{b_1 - b_2} = \frac{\Delta\varepsilon_1\tau^2}{(1+b_1\tau^2)(1+b_2\tau^2)};\quad \frac{\varepsilon_3{}' - \varepsilon_1{}'}{b_1 - b_3} = \frac{\Delta\varepsilon_1\tau^2}{(1+b_3\tau^2)(1+b_1\tau^2)} \qquad (3)$$

Здесь $b_1 = \omega_1^2$, $b_2 = \omega_2^2$, $b_3 = \omega_3^2$, $b_4 = \omega_4^2$

Обозначим $\frac{\varepsilon_2' - \varepsilon_1'}{b_1 - b_2} = a_1$, $\frac{\varepsilon_3' - \varepsilon_1'}{b_1 - b_3} = a_2$.

Тогда $a_1 = \frac{\Delta\varepsilon_1 \tau^2}{(1 + b_2\tau^2)(1 + b_1\tau^2)}$, (4)

а $a_2 = \frac{\Delta\varepsilon_2 \tau^2}{(1 + b_3\tau^2)(1 + b_1\tau^2)}$ (5)

Разделим (5) на (4)

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{1 + b_2\tau^2}{1 + b_3\tau^2} \quad (6)$$

Отсюда для τ получается выражение:

$$\tau = \sqrt{\frac{(a_1 - a_2)}{a_2 b_3 - a_1 b_2}} \quad (7)$$

Определив τ, можно из (4) найти

$$\Delta\varepsilon_1 = \frac{a_1 (1 + b_2\tau^2)(1 + b_1\tau^2)}{\tau^2} \quad . \quad (8)$$

Из (1) $\varepsilon_\infty = \varepsilon_1' - \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + b_1\tau^2}$ (9)

Из (4) теперь нетрудно определить сквозную удельную электропроводность

$$\sigma_{cm} = \varepsilon_1'' \varepsilon_0 \omega_4 - \frac{\Delta\varepsilon_1 \tau b_4 \varepsilon_0}{1 + b_4\tau^2} \quad (10)$$

Таким образом, в случае дебаевского релаксационного процесса достаточно знать три значения действительной части ε^*, измеренные на разных частотах, чтобы рассчитать время релаксации, вклады быстрых и медленных процессов поляризации. Информация еще и о значении ε'', измеренной на одной частоте, позволяет также рассчитать и сквозную удельную электропроводность.

Пример определения параметров дебаевского процесса релаксационной поляризации по изложенной выше методике приведен на рис.1.

Смоделированные «экспериментальные» зависимости ε' и ε'' описаны кривыми 1 и 2 соответственно на рис.1а. На этих кривых выбраны «экспериментальные» значения величин (они отмечены круглыми точками). По этим экспериментальным данным с использованием методики, описанной в уравнениях (1) – (10), определены $\tau, \Delta\varepsilon, \varepsilon_\infty, \sigma_{cm}$, по значениям которых построены расчетные зависимости ε' и ε'' (на рисунке они отмечены пустыми квадратиками). Кроме того, проведенный расчет параметров релаксационного процесса позволили определить за счет вклада релаксационного процесса (кривая 4) и процесса сквозной проводимости (кривая 3) частотные зависимости ε''.

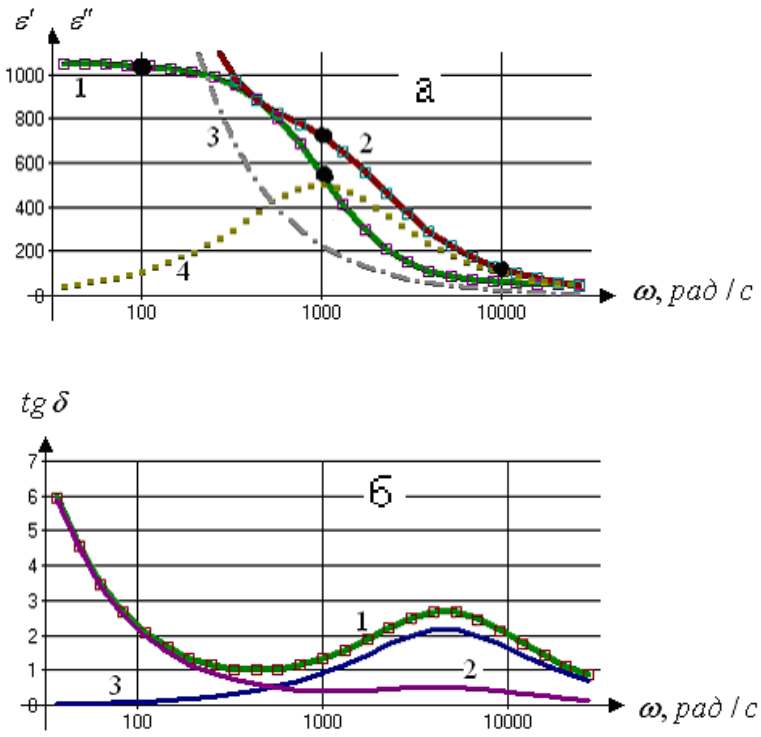


Рисунок 1. Пример моделирования частотных зависимостей. ε' (1) и ε'' (2) по четырем «экспериментальным» точкам (черные кружки). На рисунке а) 3 – расчетный вклад сквозной проводимости в ε'' диэлектрика, 4 – расчетный вклад релаксационного процесса в ε'' диэлектрика. На рисунке б) 1 - моделирование частотной зависимости $tg\delta$, 2 – расчетный вклад сквозной проводимости в $tg\delta$, 3 – расчетный вклад релаксационного процесса в $tg\delta$ диэлектрика.

На рис. 1б для этого же смоделированного диэлектрика приведены «экспериментальная» частотная зависимость $tg\delta(\omega)$ (кривая 1), расчетная зависимость $tg\delta$ - пустыми квадратами, и вклад в $tg\delta(\omega)$, даваемый сквозной проводимостью (кривая 2) и релаксационным процессом (кривая 3). Поскольку для моделирования был выбран диэлектрик с достаточно большой сквозной проводимостью, но с сильным релаксационным процессом, на кривой $\varepsilon''(\omega)$ нет максимума, но он проявился после выделения вклада релаксационного процесса, а в случае $tg\delta(\omega)$ максимумы имеются как на расчетной кривой $tg\delta(\omega)$ так и на вкладе в $tg\delta(\omega)$ релаксационного процесса.

Как уже отмечалось, проводить определение параметров релаксационных процессов можно и не исследуя весь частотный диапазон развития релаксационного процесса. В приведенных на рис. 4.3 данных по расчету релаксационного процесса использовался частотный диапазон (10^2 – 10^4) рад/с. Расчеты можно провести, используя «эксперимент» из более узких частотных диапазонов, не захватывающих всей частотной области развития релаксационного процесса. Результаты такого расчеты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, время релаксации и сквозную проводимость удается определять с высокой воспроизводимостью даже по небольшой части использованного частотного диапазона. Только сужение частотного диапазона до 500 Гц приводит к неточности определения вклада релаксационной поляризации в диэлектрическую проницаемость образца, достигающей 10 %, а вклад быстрых процессов определяется в этом случае с погрешностью до 20%. При расчете параметров релаксационного процесса возникнет вопрос об устойчивости получения результатов. С целью проверки устойчивости мы варьировали «экспериментальные» данные, определяя их с различной погрешностью и рассчитывая параметры релаксационного процесса по этим данным. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 1. Результаты расчета параметров дебаевского релаксационного процесса с использованием различных участков частотного диапазона развития процесса.

№	Частотные границы использованного диапазона, рад/с	Значения рассчитанных параметров процесса			
		$\Delta\varepsilon$	ε_∞	τ, c	$\sigma_{ст}, См/м$
1	$10^2 – 10^4$	1000	49,9	10^{-3}	$1{,}99\cdot10^{-6}$
2	$10^2 - 10^3$	1000	50,6	10^{-3}	$2\cdot10^{-6}$
3	$10^2 - 5\cdot10^2$	890	161	10^{-3}	$2\cdot10^{-6}$

Таблица 2. Результаты расчета параметров дебаевской релаксационной поляризации при определении «экспериментальных результатов» с относительной погрешностью α при исследовании диэлектрического спектра в частотном диапазоне (10^2 - 10^4) рад/с.

α,%	-10	-5	0	5	10
$\frac{\Delta\tau}{\tau}$,%	0,3	0,2	0	0,3	0,5
$\frac{\Delta(\Delta\varepsilon)}{\Delta\varepsilon}$,%	-10	-5	0	5	9
$\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty}$,%	4	2	-0,2	-6	-12

Таблица 3. Результаты расчета параметров дебаевского релаксационного процесса при определении «экспериментальных результатов» с относительной погрешностью α при исследовании диэлектрического спектра в частотном диапазоне ($10^2 – 5*10^2$) рад/с.

α,%	-10	-5	0	5	10
$\frac{\Delta\tau}{\tau}$,%	0,3	0,2	0	0,3	0,5
$\frac{\Delta(\Delta\varepsilon)}{\Delta\varepsilon}$,%	-10	-5	0	5	9
$\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty}$,%	-2	-1	1	3	5

Как видно из таблиц 2 и 3, относительные погрешности результатов расчета не превосходят погрешности определения экспериментальных данных. Таким образом, определение параметров релаксационных процессов проводится по описанному методу устойчиво по отношению к возможным экспериментальным погрешностям. Вопрос о единственности решения обратной задачи остается открытым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.I.Prokopalo, A.S.Bogatin, V.N.Bogatina, P.F.Tarasenko, Ferroelectrics, 18 (1-3),95 (1978).

СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $(1-x)BiFeO_3$-$xSrTiO_3$

Н.А. Болдырев[1], А.В. Павленко[1,2], А.В. Назаренко[2], А.В. Турик[1], Е.И. Ситало[1], А.А Амиров[3], В.В. Родионова[4], К.А. Чичай[4], И.А. Вербенко[1], Л.А. Резниченко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета. 344090. Ростов-на-Дону. пр-т Стачки 194. Россия.

[2]Южный научный центр Российской академии наук. 344006. Ростов-на-Дону. ул. Чехова 41. Россия

[3]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН 367003. г. Махачкала. ул. М. Ярагского. 94. Россия.

[4]Лаборатория новых магнитных материалов Балтийского федерального университета им. И.Канта 236000. г. Калининград. ул. Гайдара 6. Россия

e-mail: nboldyrev@sfedu.ru

Проведены исследования структуры, микроструктуры и диэлектрических откликов твердых растворов системы $(1-x)BiFeO_3$-$xSrTiO_3$ ($0.0 < x \leq 0.5$), изготовленных по обычной керамической технологии. Изучены закономерности формирования их кристаллической, зёренной структуры, диэлектрических и магнитных характеристик в широком диапазоне температур и частот.

Введение

В настоящее время в материаловедении большой внимание уделяется изучению мультиферроиков (материалов, в которых проявляется взаимодействие электрической и магнитной подсистем). Феррит фисмута ($BiFeO_3$, BFO) – представитель данного класса материалов и часто рассматривается как основа для новых многофункциональных материалов [1]. Данная работа посвящена исследованию характеристик твердых растворо бинарной системы $(1-x)BiFeO_3$-$xSrTiO_3$, в которой в качестве второго компонента выступил титанат стронция – «виртуальный сегнетоэлектрик», в котором при понижении температуры наблюдаются все признаки приближающегося сегнетоэлектрического фазового перехода, но сам переход в сегнетоэлектрическое состояние не происходит даже при самых низких температурах - вещество остаётся параэлектриком. Подобное поведение обусловлено как квантовыми эффектами [2,3], так и наличием тетрагонального искажения кубической структуры ниже структурного фазового перехода при 105 К (из кубической в неполярную тетрагональную фазу) [4].

Методы получения и исследования образцов.

ТР системы $(1-x)BiFeO_3$-$xSrTiO_3$ ($0.00 < x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.10$) синтезировались методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах T_1 =1073 К, T_2 = 1093-1123 К (в зависимости от состава) и временах выдержки τ_1 = 8 час., τ_2 = 10 час., соответственно. Спекание керамических заготовок осуществляли при $T_{сп}$ = 1243-1343 К в течение $\tau_{сп}$ = 2 – 2,5 час. в зависимости от состава. Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано отфильтрованное $Co_{K\alpha}$-излучение). Исследование зёренного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCE VK-9700. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ, при T = 300 – 1000 К на частоте $f = 10^5$ Hz изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 2890 и терморегулятора Варта ТП 703. Магнитные свойства твердых растворов изучались на вибрационном магнитометре LakeShore7400. Масса образцов для подсчета удельной намагниченности определялась с помощью термовесов NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости в инфранизкочастотном диапазоне проводили на диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Рентгенофазовый анализ показал, что все ТР образуются без посторонних фаз и имеют структурой перовскита. При увеличении *x* происходит фазовый переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы, соответствующей чистому $BiFeO_3$, в псевдокубическую фазу (Пск), Рэ фаза находится в интервале $0 \le x < 0.5$, Пск - в интервале $0.4 < x \le 0.5$, в интервале $0.4 < x < 0.5$ обе фазы сосуществуют.

На рис. 1 представлены микроснимки сколов исследуемых керамик. Зеренная структура при x = 0.1 схожа с микроструктурой чистого феррита висмута. Она образована крупными кристаллитами, имеющими размытые широкие границы, вероятно, свидетельствующие о жидкофазном характере спекания керамики [1]. С увеличением содержания титаната стронция размер кристаллитов уменьшается, границы между ними становятся более четкими и узкими, что, очевидно связано со снижением влияния плавней на

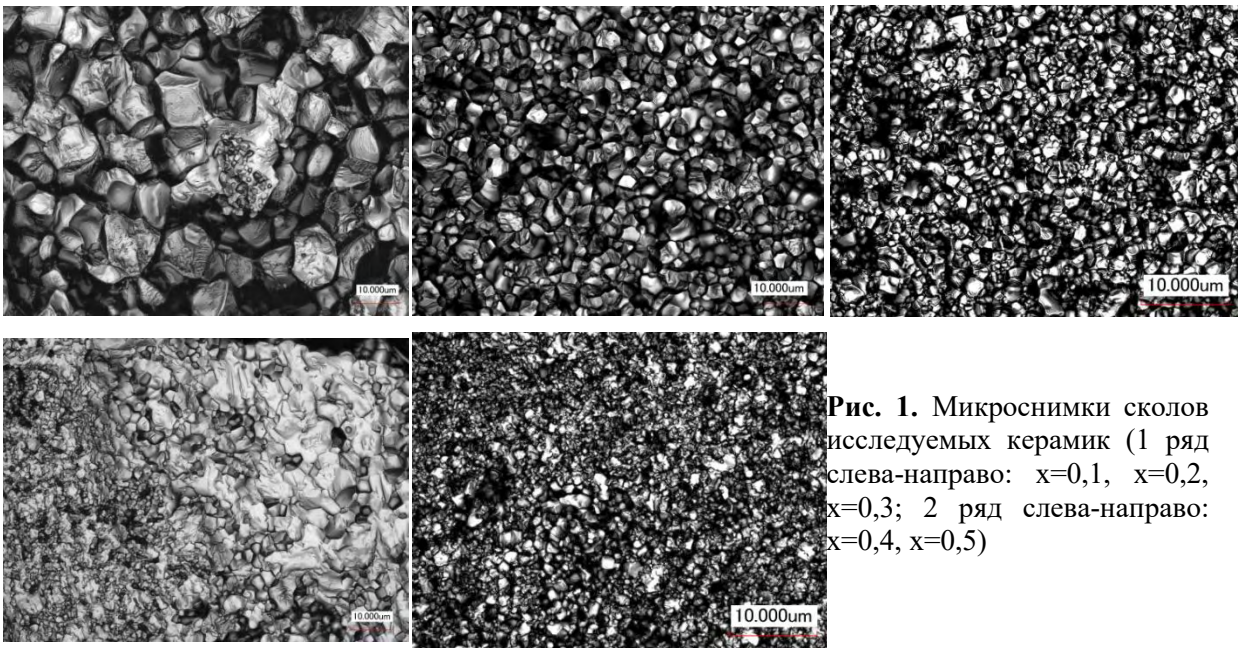


Рис. 1. Микроснимки сколов исследуемых керамик (1 ряд слева-направо: x=0,1, x=0,2, x=0,3; 2 ряд слева-направо: x=0,4, x=0,5)

характер спекания. Наиболее совершенной структурой обладают образцы с x=0.2 и x=0.3. Дальнейшее увеличение x вновь приводит к увеличению содержания аморфизованных фаз и еще большему уменьшению среднего размера зерен. Подобную эволюцию микроструктуры можно объяснить образованием в процессе спекания продуктов разложения перовскитной фазы, в частности, легкоплавких Bi-содержащих соединений, меняющих механизм спекания от твердотельно-диффузионного к жидкофазному. При этом Bi-содержащие соединения, выполняют, преимущественно, роль транспортной среды и благоприятствуют массопереносу в процессе рекристаллизационного спекания. При этом наличие жидких фаз приводит к преобладанию процесса роста кристаллитов над процессом зародышеобразования, что благоприятствует увеличению среднего размера образующихся зерен и приводит к деформации границ между ними.

При исследовании диэлектрических характеристик объектов установлено (рис. 2), что введение $SrTiO_3$ привело к монотонному снижению температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода и усилению его размытия. Для образцов с малым содержанием титаната стронция (x=0.1, x=0.2) характерно наличие в температурном интервале 500-700 К сильноразмытых частотно-зависимых максимумов, сдвигающихся в область высоких температур при повышении частоты. Появление этих максимумов (наиболее ярко выраженных в чистом феррите висмута), скорее всего, обусловлено процессами Максвелл-Вагнеровской релаксации. Сложная фазовая картина, наблюдаемая в исследуемых объектах, практически не отразилась на динамике изменения температуры фазового перехода – расхождение с теоретическим (линейным) законом минимальны (рис. 2 справа). Объяснить это можно тем, что ионы Sr^{2+}

обладают практически одинаковый с замещаемыми ионами Bi^{3+} радиус (1,20Å) [5], в отличие от более крупного иона Ba^{3+} (1,38Å), что приводит к меньшим искажениям структуры перовскита при морфотропных фазовых переходах.

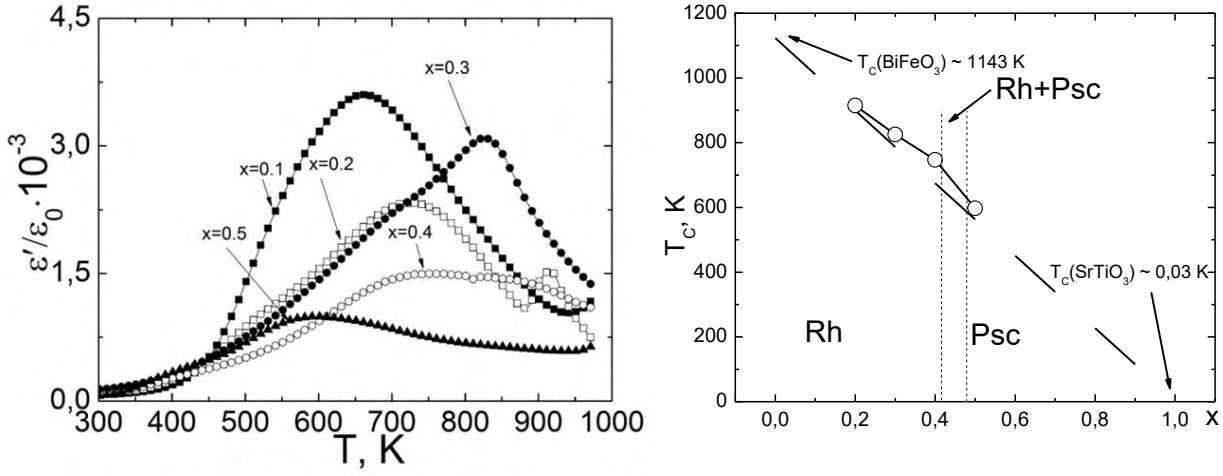


Рис. 2. Температурные зависимости ε'/ε0 и фазовая диаграмма при комнатной температуре исследуемых керамик в диапазоне температур (300÷1000) К на частоте 100 кГц (слева) и зависимость $T_C(x)$ для ТР $(1-x)BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ (справа)

При исследовании диэлектрических характеристик в ряде образцов нами наблюдалась отрицательная действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' < 0$ в низкочастотной области. Для корректного описания наблюдаемых явлений был использован метод, предложенный в [6]. Согласно [6], эквивалентная схема образца может быть представлена параллельно соединенными емкостью *C* (имеет только действительную часть) и комплексной электропроводностью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. В этом случае адмиттанс *Y* и комплексная емкость *C** будут равны:

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C \quad (1)$$

$$C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i\frac{G_1}{\omega} \quad (2)$$

Соответственно, ε' и ε'' будут связаны с действительной γ' и мнимой γ'' частями удельной электропроводности соотношениями:

$$\varepsilon^{*\prime} = \varepsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^{*\prime\prime} = \frac{\gamma'}{\omega\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная.

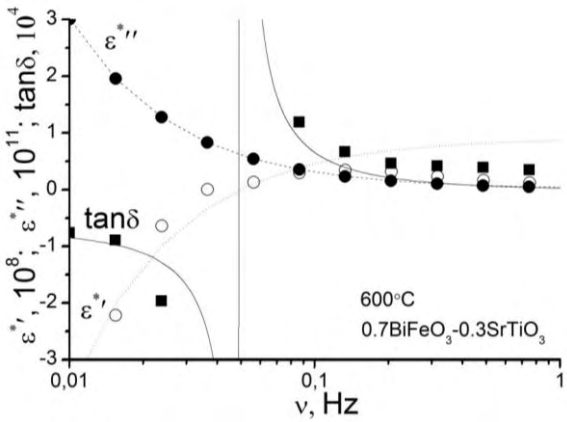


Рис. 3. Экспериментальный диэлектрический спектр керамики $0.7BiFeO_3$ - $0.3SrTiO_3$ при температуре 600° С (точки) и рассчитанные по формулам (1) и (2) параллельной *RC* - цепи (сплошные линии).частотные зависимости ε*', ε*" и tg δ

На рис. 3 представлены экспериментально полученные и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) частотные зависимости $\varepsilon^*{}'$, $\varepsilon^*{}''$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\ \delta = \varepsilon^*{}''/\varepsilon^*{}'$ для состава $0.6BiFeO_3$-$0.4BaTiO_3$. Подгонка экспериментальных данных с помощью формул (1) и (2) для параллельной *RC* - цепи вполне удовлетворительна. Гиперболическая зависимость $\varepsilon^{*}{}'$ и $\varepsilon^{*}{}''$ от частоты ω - следствие прыжковой проводимости. Причем для возникновения антирезонанса с отрицательной величиной $\varepsilon^{*}{}'$ достаточно, чтобы диэлектрик имел нормальную величину ε', большую γ' и малую γ''. Критическая частота, на которой $\varepsilon^{*}{}' = 0$, определяется как $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma''/\varepsilon_0\varepsilon'$. Частотные зависимости действительной и мнимой частей электрического модуля $M'(\omega)$ и $M''(\omega)$ монотонны, причем $M'(\omega) = 0$ при $\omega = \omega_c$.

На рис. 4 приведены кривые намагничивания образцов $0{,}7BiFeO_3$-$0{,}3SrTiO_3$ и чистого феррита висмута. Как видно, чистый феррит висмута демонстрирует типичное антиферромагнитное поведение, намагниченность линейно растет с увеличением магнитного

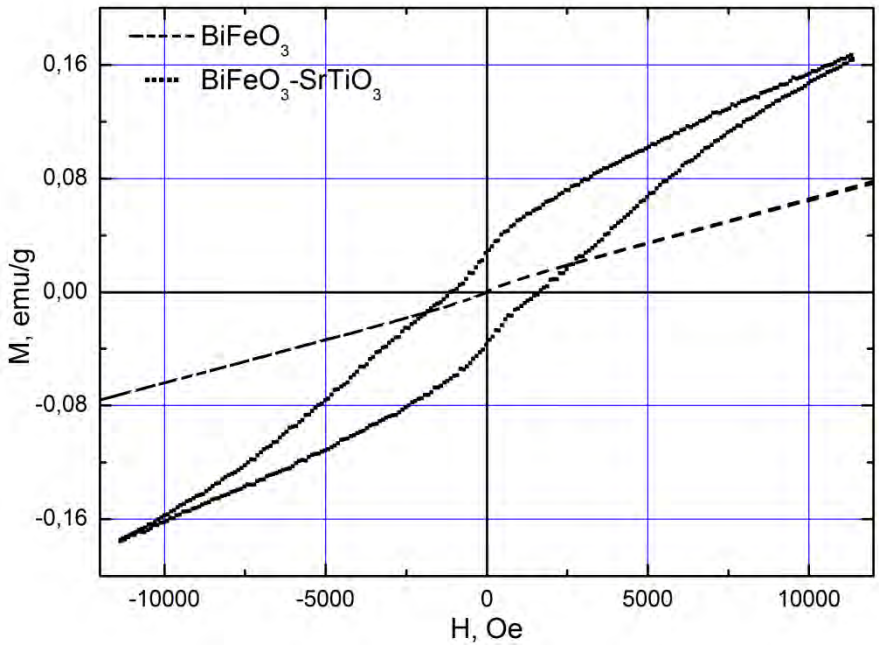


Рис. 4. Кривые намагничивания чистого феррита висмута и ТР $0.7BiFeO_3$ - $0.3SrTiO_3$

поля и находится в согласии с литературными данными [7]. На кривых намагничивания M(H) наблюдается сильно выраженное ферромагнитное поведение с широкой петлей без насыщения. Исследуемый ТР также демонстрирует большие значения остаточной намагниченности M_r и коэрцитивного поля H_c. Подобное поведение связано с изменением условий антиферромагнитных обменных взаимодействий Fe-O-Fe, вследствие замещения Bi^{+3} ионами Sr^{+2} и Fe^{+3} ионами Ti^{+4}. Выбор образцов с концентрацией x=0,3 в данной системе обусловлен тем, что при данном соотношении наблюдается максимум магнитных свойств, дальнейшее увеличении x приводит к ослаблению магнитных свойств в сторону парамагнитного поведения и наблюдается и у других авторов [8-10].

Заключение.

Анализ полученных результатов показал, что исследуемые объекты имеют сложное фазовое строение, оказывающее влияние на их структурные, диэлектрические и магнитные характеристики, что необходимо учитывать при создании и изучении новых многофункциональных материалов на основе данной бинарной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К), СП-1689.2015.3, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Список литературы.

[1] Shilkina, L.A., Pavlenko, A.V., Reznichenko, L.A., Verbenko, I.A. *Crystallography Reports,* **61**(2), 268 (2016)
[2] Barrett, J.H. *Phys. Rev.* **86**(1), 118 (1952).
[3] Rechester, A.B. *JETP Letters* **60(**2), 782 (1971).
[4] Yamanaka, A., Kataoka, M., Inaba, Y., Inoue, K., Hehlen, B., Curtens, E. *Europhys. Lett.* **50**(5), 688 (2000).
[5] Nilol'sky, B.P. et al *Chemical Reference*, **1**, 1072 (1962)
[6] Turik, A.V., Bogatin, A.S. *Functional Materials Letters,* **8**(4), 1550035 (2015).
[7]. Amirov, A.A., Kamilov, I.K., Batdalov, A.B., Verbenko, I.A., Razumovskaya, O.N., Reznichenko, L.A., Silkina, L.A. *Applied Physics Letters,* **34**(17), 72 (2008)
[8] Vura, S., Anil Kumar, P.S., Senyshyn, A., Ranjan, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **365** (2014)76–82
[9] Gotardo, R. A. M., Viana, D. S. F., Olzon-Dionysio, M., Souza, S. D. et. al. *Journal of Applied Physics* **112** (2012)104112
[10] Singh, K., Negi, N.S., Kotnala, R.K., Singh, M. *Solid State Communications* **148** (2008) 18–21

СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И МАКРООТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$

Н.А. Болдырев[1], А.В. Павленко[1,2], Л.А. Шилкина[1], А.В. Назаренко[2], А.В. Турик[1], Е.И. Сигало[1], А.А Амиров[3], В.В. Родионова[4], К.А. Чичай[4], Л.А. Резниченко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета. 344090. Ростов-на-Дону. пр-т Стачки 194. Россия.

[2]Южный научный центр Российской академии наук. 344006. Ростов-на-Дону. ул. Чехова 41. Россия

[3]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН 367003. г. Махачкала. ул. М. Ярагского. 94. Россия.

[4]Лаборатория новых магнитных материалов Балтийского федерального университета им. И.Канта 236000. г. Калининград. ул. Гайдара 6. Россия

e-mail: nboldyrev@sfedu.ru

Проведены исследования структуры, микроструктуры и диэлектрических откликов твердых растворов системы (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$ ($0.0 < x \leq 0.5$), изготовленных в виде керамики. Изучены закономерности формирования их кристаллической, зёренной структуры, диэлектрических и магнитных характеристик в широком диапазоне температур и частот.

Введение

В настоящее время в связи с ростом интереса к многофункциональным средам в различных твердотельных состояниях уделяется большое внимание получению и исследованию свойств твердых растворов (ТР) на основе таких мультиферроиков, как $BiFeO_3$ (BFO)[1], $BiMnO_3$[2], Pb_2FeNbO_6 [3] и др. Данная работа посвящена изучению структуры, микроструктуры, диэлектрических и магнитных характеристик ТР бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$, в которой в качестве второго компонента выступил $BaTiO_3$ – классический сегнетоэлектрик со структурой типа перовскита, на базе которого разработаны материалы, используемые для создания конденсаторов, пьезоэлектрических датчиков, позисторов и пр..

Методы получения и исследования образцов.

ТР системы (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$ ($0.00 < x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.10$) синтезировались методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах T_1 =1073 К, T_2 = 1093 К и временах выдержки τ_1 = 8 час., τ_2 = 10 час., соответственно. Спекание керамических заготовок осуществляли при $T_{сп}$ = (1173) К в течение $\tau_{сп}$ = (1.5 – 2) час. в зависимости от состава. Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано отфильтрованное $Co_{K\alpha}$-излучение). Расчёт параметров ячейки (*a*, *b*, *c* – линейные, α – угловой, $V_{эксп}$ – объем) проводили по стандартной методике [4]. Исследование зёренного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCE VK-9700 и электронного микроскопа Hitachi TM1000. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ, при T = 300 – 1000 К на частоте f = 10^5 Hz изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 2890 и терморегулятора Варта ТП 703. Магнитные свойства твердых растворов изучались на вибрационном магнитометре LakeShore7400. Масса образцов для подсчета удельной намагниченности определялась с помощью термовесов NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости в инфранизкочастотном диапазоне проводили на диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы показали, что во всем исследовательском интервале концентраций, кроме x=0, образуются беспримесные ТР со структурой перовскита (после спекания в керамике BFO фиксировалось небольшое количество соединений $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, относительные интенсивности линий которых не превышают 5%.). При увеличении *x* происходит концентрационный фазовый переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы, соответствующей чистому $BiFeO_3$ и локализованной в интервале $0 \leq x < 0.4$, в

псевдокубическую (Пск) (в интервале $0.3 < x \leq 0.5$), а в ТР с $x = 0.3$ обе фазы сосуществуют. Диффузное рассеяние, усиливающееся с увеличением угла дифракции, искажает профили линий, что не позволяет однозначно определить тип искажения ячейки в ТР с $x > 0.3$. С увеличением x до = 0.4 изменение $V_{эксп}$ соответствует изменению $V_{теор}$, рассчитанному для ТР замещения в положениях A и B (ABO_3), то есть $BaTiO_3$ практически полностью растворяется в $BiFeO_3$ в этом концентрационном интервале.

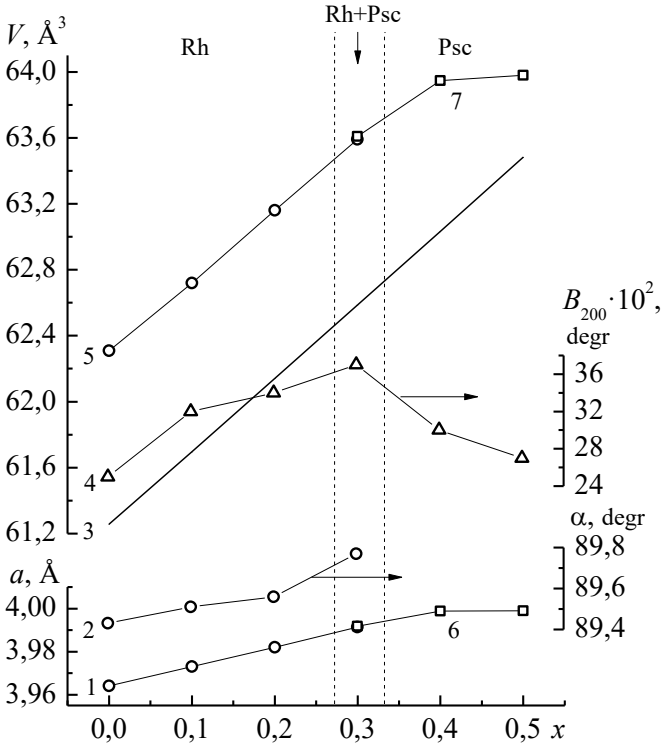
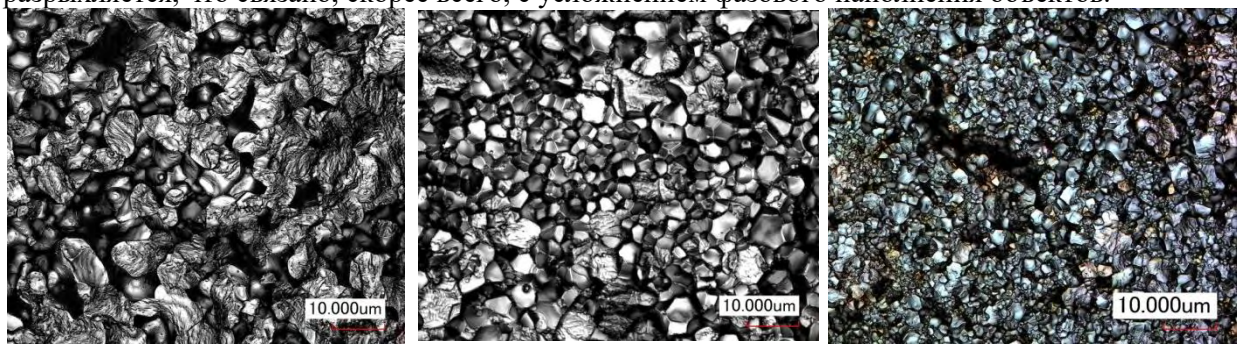


Рис. 1.Зависимости параметров перовскитной ячейки : $a_{РЭ}$ (1), угол α (2), $V_{РЭ}$ (5), $a_{пск}$ (6), теоретического объема, $V_{теор}$ (3) и полуширины линии 200, B_{200}, (4) твердого раствора $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ от x.

На рис. 1 представлены микроснимки сколов исследуемых керамик. По сравнению с зёренным строением чистого феррита висмута [1], микроструктура исследуемых объектов более совершенна. Межкристаллитные прослойки, присущие BFO и имеющие эвтектическую природу, исчезают в составе x = 0.2. Введение $BaTiO_3$ при $0.0 < x \leq 0.2$ приводит к повышению степени однородности зеренной структуры, исчезновению следов примесных фаз и изменению габитуса кристаллитов, приобретающих форму многогранников с плоскими границами. При $x >$ 0.2 с ростом концентрации $BaTiO_3$ происходит уменьшение размера зерен, структура разрыхляется, что связано, скорее всего, с усложнением фазового наполнения объектов.



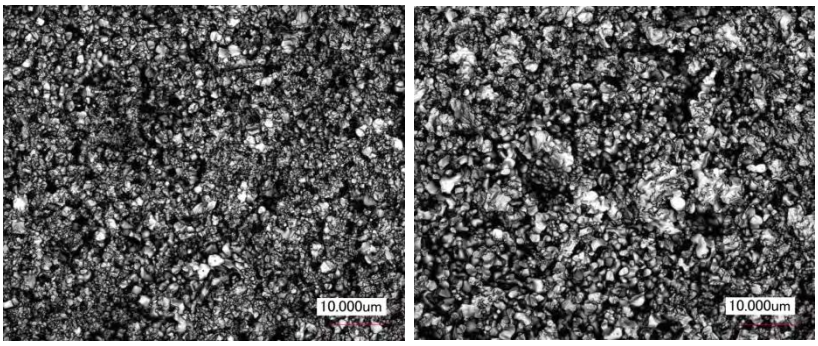


Рис.1 Микроснимки сколов исследуемых керамик (1 ряд слева-направо: x=0,1, x=0,2, x=0,3; 2 ряд слева-направо: x=0,4, x=0,5)

При исследовании диэлектрических характеристик объектов установлено (рис. 2), что введение $BaTiO_3$, как и ожидалось, привело к монотонному снижению температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода и усилению его размытия. Причиной наблюдаемых эффектов является, скорее всего, усиление композиционного беспорядка в А- и В- позициях ячейки перовскита исследуемых объектов, особенности микроструктуры исследуемых ТР (а именно её разрыхление с ростом x), а также сложная фазовая картина, проявляющаяся в наличии концентрационного перехода из Рэ в Пск фазу. Последнее также отразилось и на динамике снижения температуры Кюри - после прохождения морфотропной области (в районе x = 0.3) можно наблюдать «излом», после которого наклон прямой меняется и не совпадает с теоретическим (линейным) законом, что может быть следствием усиления кристаллохимического беспорядка в исследуемых объектах.

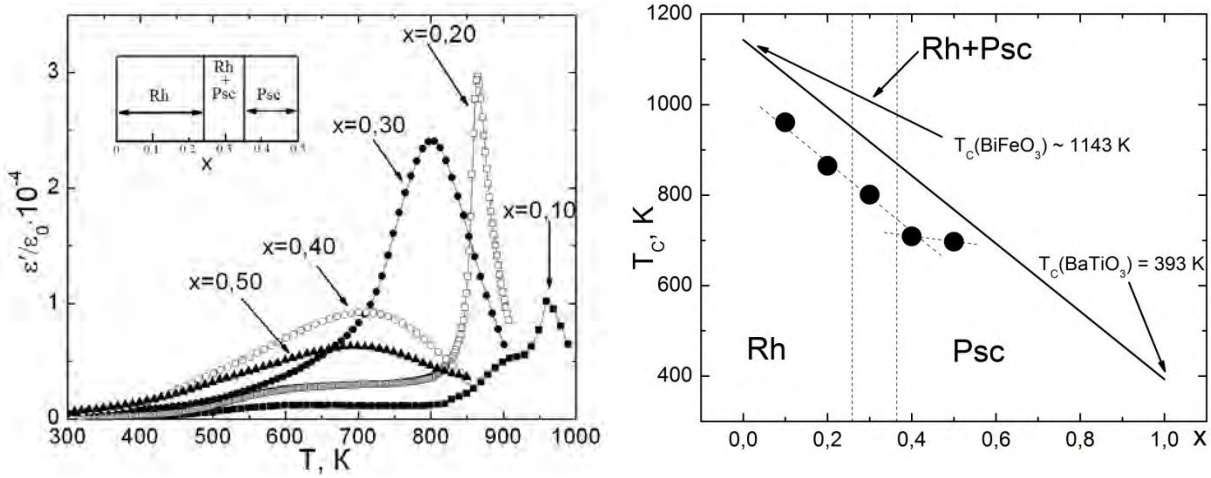


Рис. 2. Температурные зависимости ε'/ε0 и фазовая диаграмма при комнатной температуре исследуемых керамик в диапазоне температур (300÷1000) К на частоте 100 кГц (слева) и зависимость $T_C(x)$ для ТР $(1-x)BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ (справа)

При исследовании диэлектрических характеристик в ряде образцов нами наблюдалась отрицательная действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' < 0$ в низкочастотной области. Для корректного описания наблюдаемых явлений был использован метод, предложенный в [1]. Согласно [1], эквивалентная схема образца может быть представлена параллельно соединенными емкостью *C* (имеет только действительную часть) и комплексной электропроводностью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. В этом случае адмиттанс *Y* и комплексная емкость *C** будут равны:

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C \quad (1)$$

$$C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i\frac{G_1}{\omega} \quad (2)$$

Соответственно, ε' и ε'' будут связаны с действительной γ' и мнимой γ'' частями удельной электропроводности соотношениями:

$$\varepsilon^{*\prime} = \varepsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^{*\prime\prime} = \frac{\gamma'}{\omega\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная.

На рис. 3 представлены экспериментально полученные и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) частотные зависимости $\varepsilon^*{}'$, $\varepsilon^*{}''$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta = \varepsilon^*{}''/\varepsilon^*{}'$ для состава $0.6BiFeO_3$-$0.4BaTiO_3$. Подгонка экспериментальных данных с помощью формул (1) и (2) для параллельной *RC* - цепи вполне удовлетворительна.

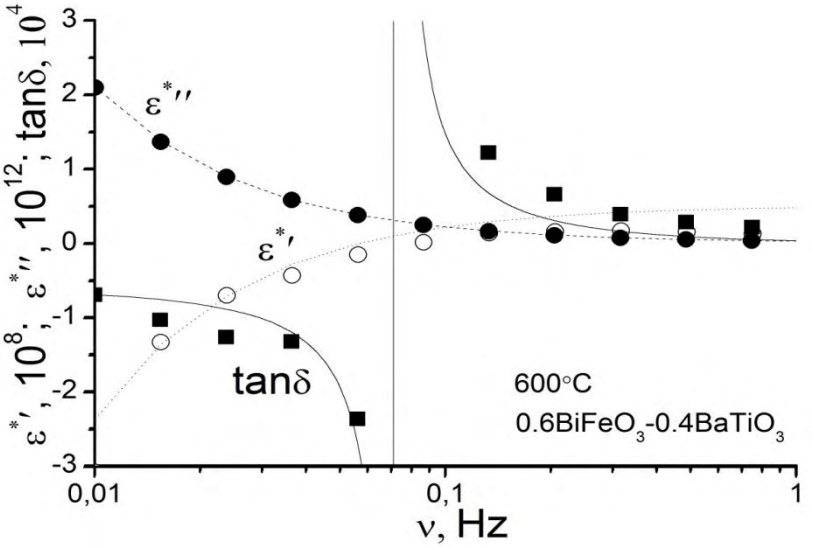


Рис. 3. Рис. 1. Экспериментальный диэлектрический спектр керамики $0.6BiFeO_3$ - $0.4BaTiO_3$ при температуре 600° С (точки) и рассчитанные по формулам (1) и (2) параллельной *RC* - цепи (сплошные линии).частотные зависимости ε*', ε*'' и tg δ

Гиперболическая зависимость $\varepsilon^*{}'$ и $\varepsilon^*{}''$ от частоты ω - следствие прыжковой проводимости. Причем для возникновения антирезонанса с отрицательной величиной $\varepsilon^*{}'$ достаточно, чтобы диэлектрик имел нормальную величину ε', большую $\gamma\,'$ и малую $\gamma\,''$. Критическая частота, на которой $\varepsilon^*{}' = 0$, определяется как $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma\,''/\varepsilon_0\varepsilon'$. Частотные зависимости действительной и мнимой частей электрического модуля $M\,'(\omega)$ и $M\,''(\omega)$ монотонны, причем $M'(\omega) = 0$ при $\omega = \omega_c$.

На рис. 4 приведены кривые намагничивания образцов $0{,}7BiFeO_3$-$0{,}3BaTiO_3$ и чистого феррита висмута. Как видно, чистый феррит висмута демонстрирует типичное антиферромагнитное поведение, намагниченность линейно растет с увеличением магнитного

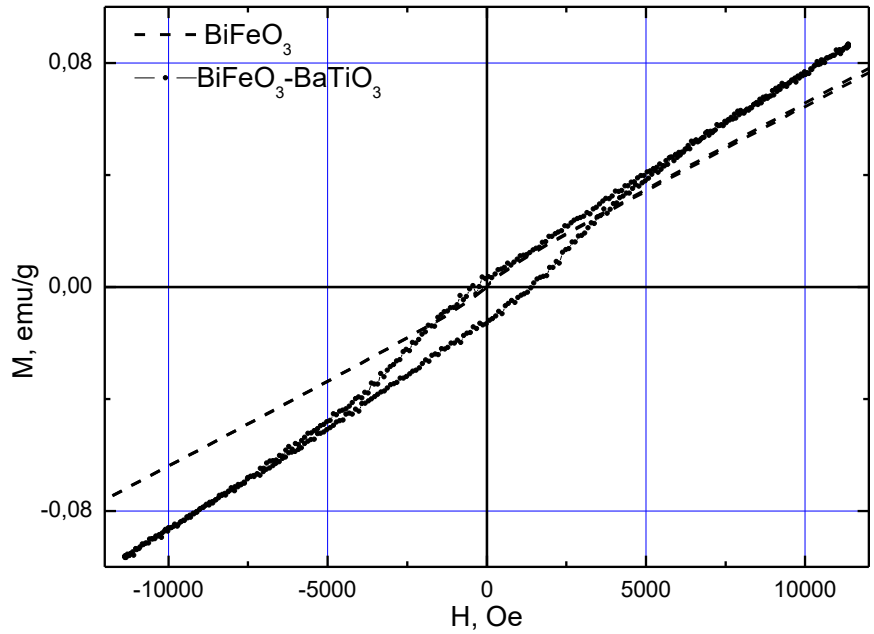


Рис. 4. Кривые намагничивания чистого феррита висмута и ТР $0.7BiFeO_3$ - $0.3BaTiO_3$

поля и находится в согласии с литературными данными [1]. Для образцов твердых растворов на кривых намагничивания M(H) наблюдается небольшой ферромагнитный вклад, наблюдение которого связано с изменением условий антиферромагнитных обменных взаимодействий Fe-O-Fe, вследствие замещения Bi^{+3} ионами Ba^{+2} и Fe^{+3} ионами Ti^{+4}. Выбор образцов с концентрацией x=0,3 в данной системе обусловлен тем, что при данном соотношении наблюдается максимум магнитных свойств, дальнейшее увеличении x приводит к ослаблению магнитных свойств в сторону парамагнитного поведения и наблюдается и у других авторов [2-4].

Заключение.

Анализ полученных результатов показал, что исследуемые объекты имеют сложное фазовое строение, обусловленное композиционным беспорядком в A- и B-позициях ячейки перовскита, а также особенностями микроструктуры.

Полученные данные целесообразно использовать при создании и изучении новых многофункциональных материалов на основе высокотемпературных мультиферроиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К), СП-1689.2015.3, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Список литературы.

[1] Shilkina, L.A., Pavlenko, A.V., Reznichenko, L.A., Verbenko, I.A. *Crystallography Reports,* **61**(2), 268 (2016)

[2] Pavlenko, A.V., Turik, A.V., Reznichenko, L.A., Koshkid'ko, Yu.S. *Physics of the Solid State*,. **56**(6), 1137 (2014)

[3] Turik, A.V., Pavlenko, A.V., Andryushin, K.P., Shevtsova, S.I., Reznichenko, L.A.,Chernobabov, A.I. *Physics of the Solid State*,. **54**(5), 947 (2012)

[4] Fesenko, E.G. *Perovskite family and ferroelectricity*, Moscow: Atomizdat (1972).

[5] Turik, A.V., Bogatin, A.S. *Functional Materials Letters,* **8**(4), 1550035 (2015).

[6] Amirov, A.A., Kamilov, I.K., Batdalov, A.B., Verbenko, I.A., Razumovskaya, O.N., Reznichenko, L.A., Silkina, L.A. *Applied Physics Letters,* **34**(17), 72 (2008)

[7] Vura, S., Anil Kumar, P.S., Senyshyn, A., Ranjan, R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **365,** 76 (2014)

[8] Gotardo, A. M., Viana, D. S. F., Olzon-Dionysio, M., Souza, S. D. et. al., *Journal of Applied Physics,* **112,** 104112 (2012)

[9] Singh, K., Negi, N.S., Kotnala, R.K., Singh, M., *Solid State Communications,* **148,** 18 (2008)

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА, МАКРООТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$

Н.А. Болдырев[1], А.В. Павленко[1,2], Л.А. Шилкина[1], Г.М. Константинов[1], А.В. Турик[1], Е.И. Сигало[1], А.А Амиров[3], В.В. Родионова[4], К.А. Чичай[4], Л.А. Резниченко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета. 344090. Ростов-на-Дону. пр-т Стачки 194. Россия.

[2]Южный научный центр Российской академии наук. 344006. Ростов-на-Дону. ул. Чехова 41. Россия

[3]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН 367003. г. Махачкала. ул. М.Ярагского. 94. Россия.

[4]Лаборатория новых магнитных материалов Балтийского федерального университета им. И.Канта 236000. г. Калининград. ул. Гайдара 6. Россия

e-mail: nboldyrev@sfedu.ru

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены практически беспримесные образцы твердых растворов бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$ ($0.10 \le x \le 0.50$, $\Delta x = 0.10$). Изучены закономерности формирования их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и магнитных характеристик в широком диапазоне температур и частот. Предложено объяснение наблюдаемым эффектам.

Ключевые слова: *мультиферроики, твердые растворы, диэлектрическая проницаемость, температура Кюри.*

Введение

Мультиферроики, в которых сосуществуют электрическое и магнитное упорядочения в широком диапазоне температур выше комнатной, в настоящее время рассматриваются в качестве основы магнитоэлектрических структур [1]. Феррит висмут, $BiFeO_3$, (BFO) – представитель данного класса объектов (температура Кюри, T_C, - 1123 К, температура Нееля, T_N, - 643 К) [1]. Однако, критическая зависимость его фазового состава и характеристик от условий получения, высокая электропроводность и, как следствие, невозможность создания поляризованного состояния не позволяют использовать материал в технике. Это привело к тому, что в материаловедении стало уделяться большое внимание исследованию свойств твердых растворов, ТР, на основе BFO и созданию ряда материалов с высокими T_C и T_N, в которых удалось фиксировать стабильные пьезоэлектрические характеристики [2], магнитодиэлектрический и магнитоэлектрический эффекты [3].

Данная работа посвящена изучению структуры и свойств ТР бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$, в которой в качестве второго компонента выступил $PbTiO_3$ – высокотемпературный сегнетоэлектрик со структурой типа перовскита, являющийся основным компонентом ряда промышленно используемых сегнетопьезоэлектрических материалов. Впервые данная система ТР была изучена еще 60-70-е годы [4], однако, несмотря на более чем полувековую историю исследований, в литературе присутствуют весьма противоречивые данные о свойствах её ТР [5, 6]. Учитывая перспективность ТР данной системы для практического применения, продолжение ее тзучения является актуальным, что и стало предметом настоящего исследования.

Методы получения и исследования образцов.

ТР бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$ ($0.10 \le x \le 0.50$, $\Delta x = 0.10$) изготовлены методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах T_1 =1073 К, T_2 = 1123 К и временах выдержки τ_1 = 8 час., τ_2 = 10 час., соответственно. Спекание керамических заготовок осуществляли при $T_{сп}$ = (1193 - 1283) К в течение $\tau_{сп}$ = (1.5 – 2.5) час. в зависимости от состава.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3

(фокусировка по Брэггу-Брентано отфильтрованное $Co_{K\alpha}$-излучение). Расчёт параметров ячейки (a, b, c – линейные, α – угловой, $V_{эксп}$ – объем) проводили по стандартной методике [7]. Погрешности измерений структурных параметров в однофазных ТР имеют следующие величины: $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002\text{-}0.004)$ Å, $\Delta\alpha = \pm 0.05^o$, $\Delta V = \pm\ 0.05$ Å^3. В морфотропной области (МО) исследуемой системы дифракционные линии очень широкие, поэтому рассчитывали средние параметры ячейки. Теоретический объем перовскитной ячейки ($V_{теор}$) рассчитывали для ТР замещения в позициях А и В по формуле [8]:

$$V_{теор} = (\overline{a}_{теор})^3,$$

$$\overline{a}_{теор} = \frac{\sqrt{2}[(1-x)n_{Bi}L_{BiO} + xn_{Pb}L_{PbO}] + 2[(1-0.5x)n_{Fe}L_{Feo} + 0.5xn_{Nb}L_{NbO}]}{(1-x)\cdot n_{Bi} + x\cdot n_{Pb} + (1-0.5x)n_{Fe} + 0.5xn_{Nb}}, \quad (1)$$

где L – длина ненапряжённой связи катион - кислород с учётом координационного числа катиона по кислороду (для расчета использовались ионные радиусы по Белову-Бокию [9]), n – валентность катионов.

Исследования зеренной структуры (микроструктуры) поверхностей и сколов образцов спеченной керамики осуществляли на электронном сканирующем микроскопе «Hitachi TM - 1000». Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\ \varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 –электрическая постоянная) при T = (300 ÷ 1000) K в диапазоне частот $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц получали с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500.

Магнитные свойства твердых растворов 0,7 $BiFeO_3$-0.3$PbTiO_3$ изучались на вибрационном магнитометре LakeShore7400. Масса образцов для подсчета удельной намагниченности определялась с помощью термовесов NETZSCH TG 209 F3 Tarsus.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Рентгенофазовый анализ показал, что $BiFeO_3$ содержит небольшое количество соединений $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, относительные интенсивности линий которых не превышают 5%. Следы примесных фаз видны и на рентгенограммах ТР с x=0.10 и x=0.20, а ТР с $0.30 \le x \le 0.50$ представляют собой чистую фазу типа перовскита. Появление соединений $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$ в керамиках обусловлено узким концентрационным интервалом существования фазы $BiFeO_3$ на диаграмме состояний Bi_2O_3 и Fe_2O_3, широкими областями кристаллизации соединений $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ [10-12], летучестью Bi_2O_3 [13] и сложностью реакции в эквимолярной смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [14]. Анализ рентгенограмм показал, что при увеличении x происходит фазовый переход (ФП) из ромбоэдрической (Рэ) фазы, соответствующей чистому $BiFeO_3$, в тетрагональную (Т). Рэ фаза существует в интервале $0.00 \le x < 0.50$, Т фаза - в интервале $0.20 < x \le 0.50$, область сосуществования обеих фаз расположена в интервале $0.20 < x < 0.50$.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки ТР исследуемой системы при комнатной температуре.

В интервале $0.00 \le x < 0.10$ уменьшение объема ячейки, V, с ростом x связано с кристаллохимическими особенностями структуры $BiFeO_3$, схожими с особенностями $PbTiO_3$ (ионы Bi^{+3} и Pb^{+2} являются изоэлектронными ионами, оба в соединениях со структурой перовскита образуют внутренний ТР, занимая и А, и В позиции.) [15]. При дальнейшем увеличении x экспериментальный и теоретический объемы ячейки изменяются симбатно, при этом угол α также увеличивается. Совсем иначе ведут себя параметры Т ячейки. Немонотонное изменение всех характеристик с резким уменьшением V, c, c/a и ростом a свидетельствует о том, что ТР с Т симметрией в интервале $0.20 < x < 0.50$ образуются дискретно, то есть, сначала появляются несколько тетрагональных ТР с разным содержанием свинца, а затем происходит их взаимное растворение, что подтверждается рисунком 1б (см. выше).

Установленные выше закономерности проявились и при исследовании зеренного строения объектов, результаты которого представлены на рис. 3. В керамике $BiFeO_3$ (рис. 3а) можно выделить три типа зерен: I – крупные, глыбообразной формы, размером (12÷20) мкм; II – средние, кубической формы, размером (6÷10) мкм; III – мелкие, округлой формы и размером (2÷5) мкм, локализующиеся как на стыках крупных зерен, так и образующие самостоятельные конгломераты. В межкристаллитных пространствах фиксировалось наличие темных «плавней» размером до 9 мкм (на рис. 3а – ЖФ1), и неравномерно распределенных обрамляющих зерна

межкристаллитных прослоек толщиной ~ 1 мкм (на рис. 3a - ЖФ2). Их наличие в керамике $BiFeO_3$ связано, скорее всего, с возникновением при синтезе и спекании материала жидких фаз (ЖФ) эвтектического происхождения [16]. Исходя из того факта, что плавни ЖФ2 обрамляют преимущественно большие зерна типа I и II, разумно предположить, что она выполняют, преимущественно, роль транспортной среды, благоприятствуя массопереносу и диффузии в процессе рекристализационного спекания.

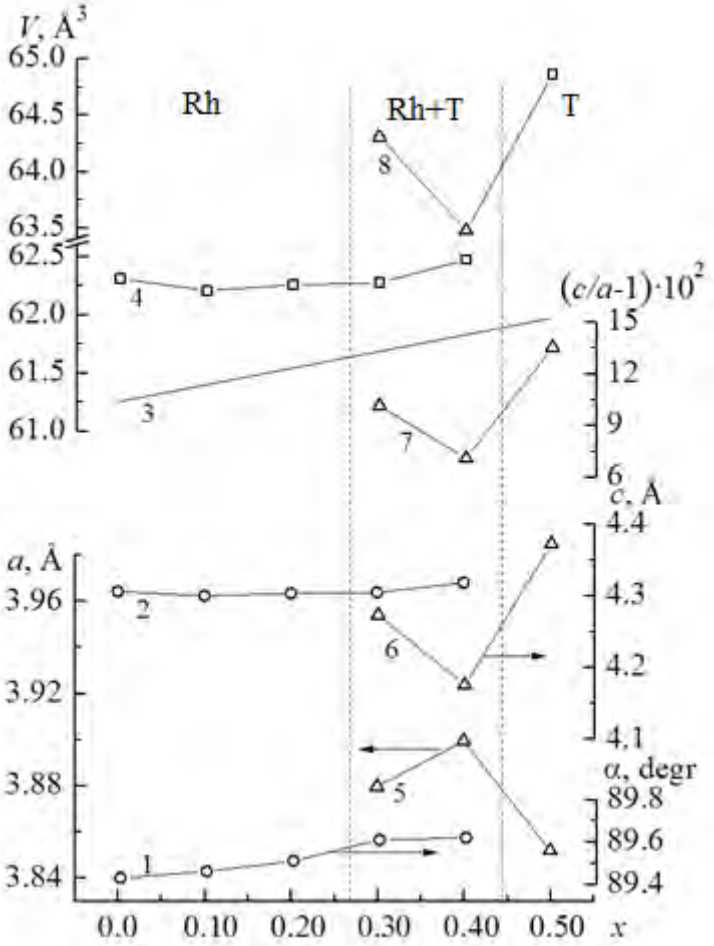


Рис. 2. Зависимости параметров, экспериментального и теоретического объемов ячейки твердых растворов исследуемой системы: ромбоэдрической – α (1), *a* (2), $V_{теор}$ (3), $V_{эксп}$ (4), тетрагональной – *a* (5), *c* (6), *c*/*a* (7), $V_{эксп}$ (8), пунктирными линиями показаны границы фаз и области их сосуществования

Плавни же ЖФ1 локализуются преимущественно на стыках зерен типа III с I или II, и содержат в себе мелкие включения кристаллитов основной фазы, что свидетельствует о «цементирующей» роли данного рода ЖФ [16]. Введение 10 % PT (рис. 3b) приводит к уменьшению степени неоднородности микроструктуры, резкому укрупнению зерен (до 30 мкм), исчезновению ЖФ1 и снижению доли ЖФ2. Это говорит о том, что введение $PbTiO_3$ приводит, с одной стороны, к стабилизации фазы перовскита в объекте (как следствие – практически исчезновению примесных фаз), а, с другой, – исключает возможность возникновения только ЖФ1, что и способствует наблюдаемой эволюции структуры и микроструктуры. Характер прохождения механического скола в керамике с x=0.10, свидетельствующий о близости прочностных характеристик зерен и их границ, позволил наблюдать достаточно сильную внутризеренную неоднородность в объекте, а в отдельных случаях – поры размером до 3 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации $PbTiO_3$ в интервале $0.20 \leq x \leq 0.40$ приводит к измельчению и разрыхлению зеренной структуры объектов, что связано с усложнением фазового состава объектов. В ТР с x=0.50 однородность зеренного

ландшафта восстанавливается, зерна приобретают более четкую огранку и представляют собой многогранники размером (3÷9) мкм с плоскими границами.

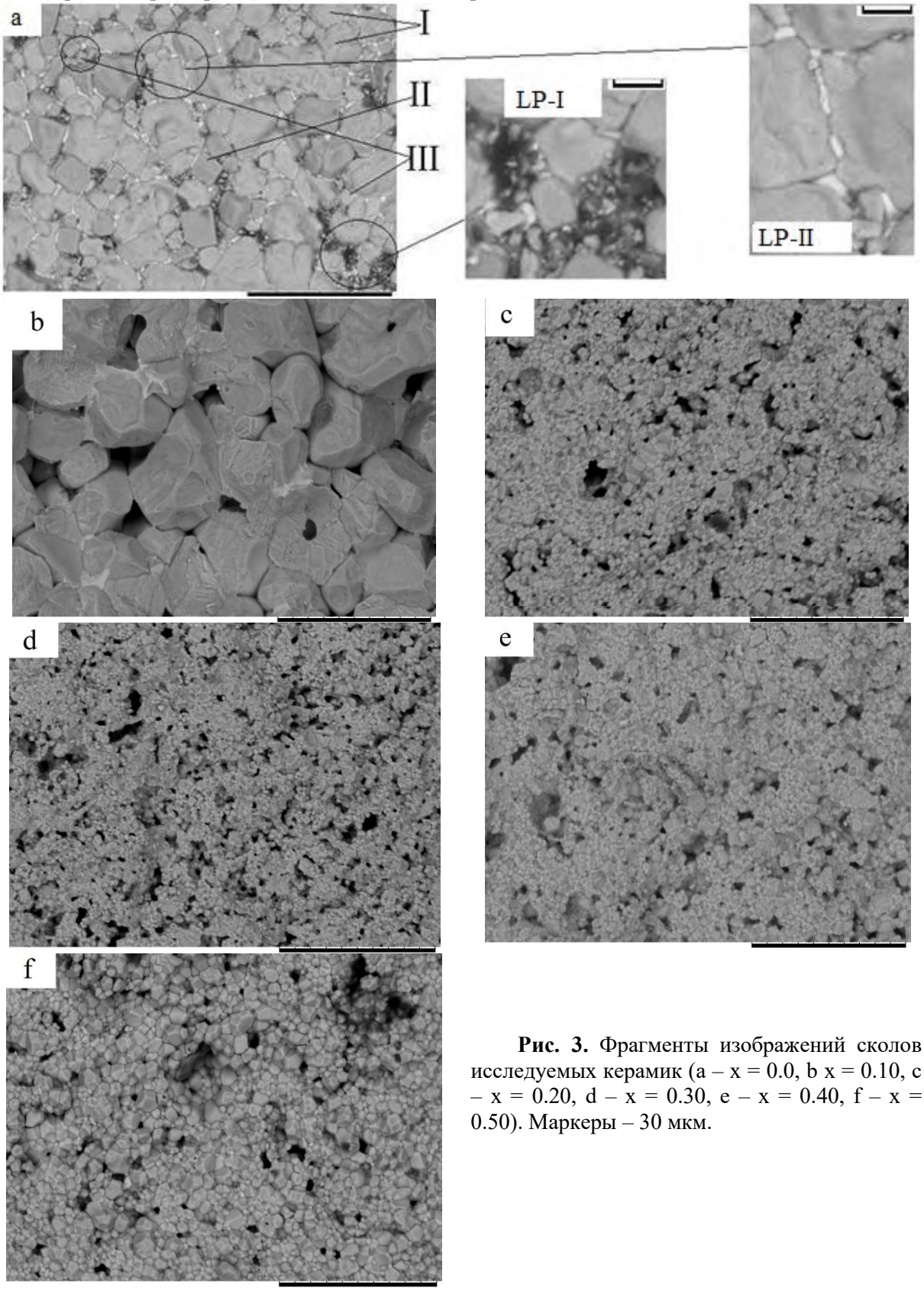


Рис. 3. Фрагменты изображений сколов исследуемых керамик (a – x = 0.0, b x = 0.10, c – x = 0.20, d – x = 0.30, e – x = 0.40, f – x = 0.50). Маркеры – 30 мкм.

На рис. 4 показаны температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и tgδ исследуемых керамик в широком диапазоне температур и частот.

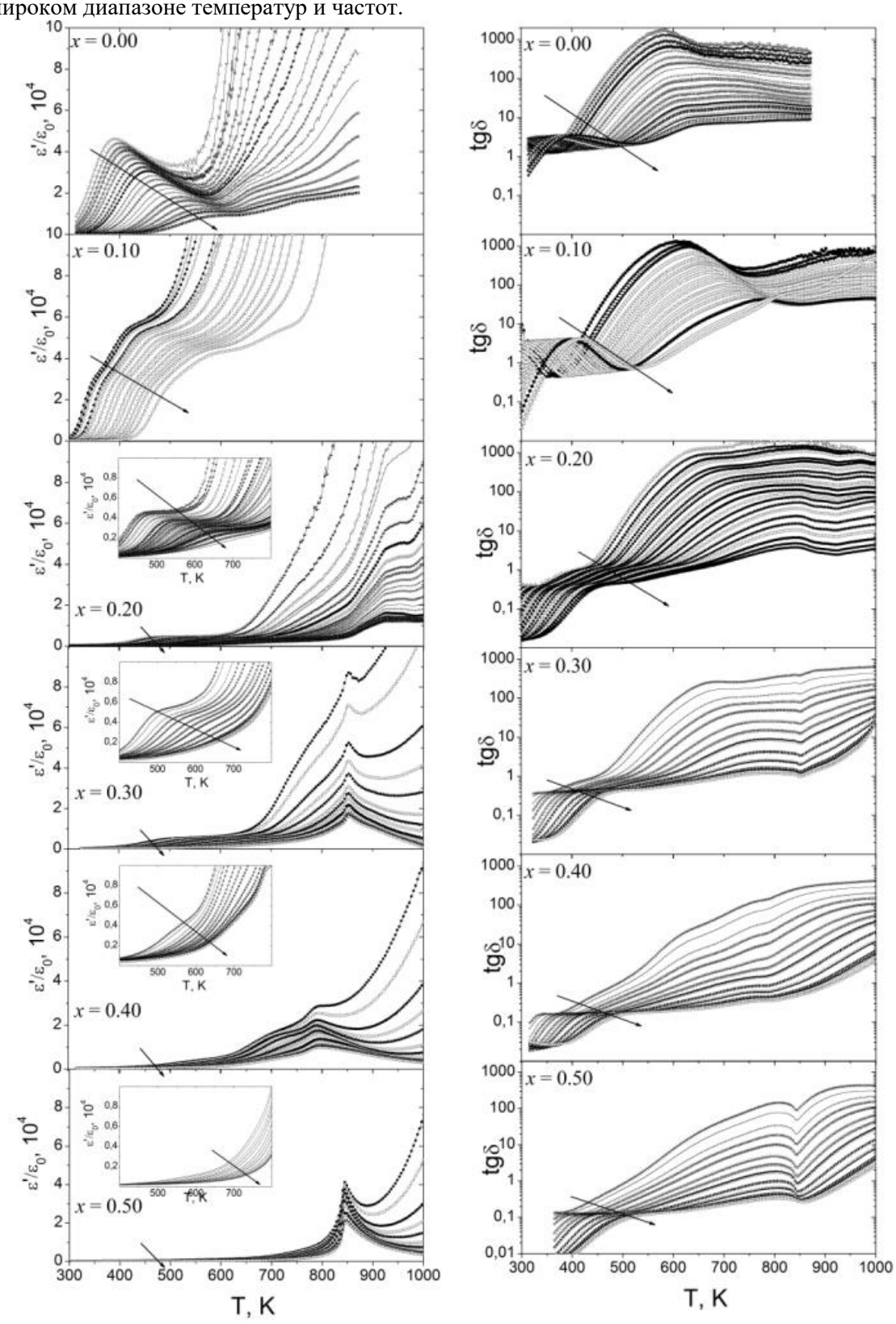


Рис. 4. Температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и tgδ в диапазоне температур (300÷1000) К и частот ($10^2 \div 2 \cdot 10^6$) Гц. Стрелками указано направление роста f.

Видно, что на представленных зависимостях можно выделить три интервала, отличающихся характером изменения $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $tg\delta(T, f)$. Так, при T=(450-700) К во всех исследуемых составах формируются слабые частотно-зависимые максимумы, смещающиеся в область высоких температур при повышении концентрации $PbTiO_3$. Их интенсивность зависит от концентрации вводимого $PbTiO_3$ – увеличение доли последнего приводит к их практически полному исчезновению.

В интервале T=(700-850) К во всех составах, кроме ТР с x=0.50, наблюдается формирование еще одной группы аномалий - слабых максимумов с большой частотной дисперсией, подавляющейся, как и в предыдущем случае, по мере увеличения концентрации титаната свинца. Наблюдаемые аномалии можно было бы связать с изменением степени окисления ионов переходных металлов (Fe, Ti), но вышеописанное подавление этих эффектов по мере обогащения системы вторым компонентом – титанатом свинца, говорит в пользу восстановительных процессов, связанных, по-видимому, только с ионами железа. Во всех исследуемых керамиках выше температуры 800 К наблюдается формирование четких максимумов на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, связанных с сегнето-параэлектрическим ФП из Рэ (или Т – в зависимости от состава) фазы в кубическую. Отметим, что, несмотря на происходящее гетеровалентное замещение катионов как по

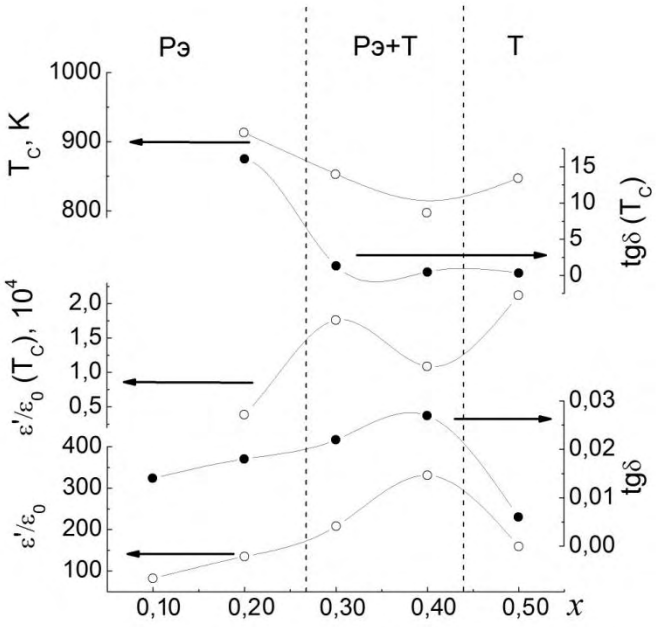


Рис. 5. Концентрационные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T=300 K), tg δ(T=300 K), T_C, $\varepsilon'/\varepsilon_0(T=T_C)$ и tg δ($T=T_C$) керамик ТР исследуемой системы на частоте 10^6 Гц. (T_C определялась по максимуму $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$).

A ($Bi^{3+}\rightarrow Pb^{2+}$), так и по B ($Fe^{3+}\rightarrow Ti^{4+}$) позициям, проявление релаксорных свойств в объектах в окрестности сегнето-параэлектрического ФП не фиксировалось. При $T>T_C$ во всех исследуемых керамиках увеличение температуры приводит сначала к снижению, а затем к резкому росту $\varepsilon'/\varepsilon_0$, начиная с T_i, увеличивающейся по мере увеличения f. Предварительные измерения $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и tg δ(T) в области низких частот показали, что при f < 10 Гц при $T=T_C$ на этих кривых формируется лишь точка перегиба. Такая температурная эволюция диэлектрических характеристик при $T > T_C$, с нашей точки зрения, может быть связана с увеличением электропроводности материала. Последнее обусловлено как близостью сегнето-параэлектрического ФП, так и изменением механизма электропроводности (так как происходит изменение симметрии элементарной ячейки), увеличением количества носителей заряда вследствие исчезновения потенциальных барьеров, связанных с доменной структурой, и «высвобождением» зарядов, участвующих в экранировке спонтанной поляризации.

Как видно из рис. 5, поведение таких характеристик, как T_C, $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и tg δ при T=300 K и $T=T_C$, достаточно хорошо коррелирует с фазовой диаграммой системы. Так, значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T=300 K) и tg δ(T=300 K) с ростом *x* плавно увеличиваются и достигают максимальных значений в ТР с x=0.40, что связано, скорее всего с наибольшей мобильностью доменной структуры в ТР из МО. Зависимость $T_C(x)$ имеет пологий характер и проходит через минимум в МО на границе морфотропного ФП Рэ+Т→Т, что, в целом, характерно для систем ТР с морфотропными границами как на основе $BiFeO_3$[2], так и $PbTiO_3$[7].

В керамике ТР $0.5BiFeO_3$-$0.5PbTiO_3$ в высокотемпературном регионе нами фиксировались отрицательные значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в области инфранизких частот. Для объяснения наблюдаемых явлений мы

использовали описанный в [17] подход, основанный на применении модели параллельной схемы включения емкости C, имеющей только действительную часть, и комплексной проводимости $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. Такой подход позволяет описать экспериментальные данные, в том числе прохождение действительной части комплексной емкости C* или комплексной диэлектрической проницаемости ε' ($\varepsilon^* = \varepsilon^{*'} - i\varepsilon^{*''}$) через нуль.

Существование отрицательных проницаемостей $\varepsilon' < 0$ в металлах и плазме было предсказано в [18], но не было измерено вследствие чрезвычайно большого отношения проводимости к диэлектрической проницаемости. Однако недавно [19,20] вновь возник интерес к изучению происхождения отрицательной ёмкости в неупорядоченных твердых телах. Гигантская отрицательная диэлектрическая проницаемость в инфранизкочастотном диапазоне была обнаружена в керамике $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [21]. Авторы [21] предположили, что основным механизмом может быть механизм заполнения и опустошения ловушек. Ниже 10^{-2} Гц как действительная $|\varepsilon'|$, так и мнимая ε'' части диэлектрической проницаемости увеличивались при уменьшении частоты ν, и $|\varepsilon'|$ быстро достигала величин $|\varepsilon'| > 10^6$ на частоте $\nu \approx 10^{-4}$ Hz. При этом действительная часть проводимости $\gamma' \approx$ const. Согласно [17], такое поведение можно промоделировать в терминах цепи конденсатор – резистор [19,20].

Захваченные на ловушки носители должны для дальнейшего движения преодолевать потенциальные барьеры. Это обусловливает эффект запаздывания, который можно интерпретировать путем введения комплексной подвижности носителей и комплексной проводимости [20]. Параллельное включение емкости и проводимости позволяет адекватно описать экспериментальные данные и прохождение через нуль действительной части комплексной емкости C^* и проницаемости ε^*. В отличие от гомогенных материалов, характеризующихся действительными величинами емкости и проводимости, емкость и проводимость гетерогенных материалов комплексны и имеют как действительные, так и мнимые части. Следуя [17], мы будем использовать параллельную цепь с действительной емкостью C и комплексной проводимостью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. Адмитанс Y и комплексная емкость C^* такой цепи равны

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C, \qquad C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i\frac{G_1}{\omega} \tag{1}$$

соответственно. При этом действительная $\varepsilon^{*'}$ и мнимая $\varepsilon^{*''}$ части диэлектрической проницаемости связаны с мнимой γ'' и действительной γ' частями проводимости соотношениями

$$\varepsilon^{*'} = \varepsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^{*''} = \frac{\gamma'}{\omega\varepsilon_0}, \tag{2}$$

где $\omega = 2\pi\nu$ - круговая частота электрического поля, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m – проницаемость вакуума.

На рис. 6 приведены экспериментально полученные и рассчитанные по приведенным выше формулам диэлектрические спектры исследуемых объектов. Подгонка экспериментальных данных с помощью формул (1) и (2) для параллельной RC - цепи вполне удовлетворительна. Гиперболическая зависимость $\varepsilon^{*'}$ и $\varepsilon^{*''}$ от частоты - следствие прыжковой проводимости. Причем для возникновения антирезонанса с отрицательной величиной $\varepsilon^{*'}$ достаточно, чтобы диэлектрик имел нормальную величину ε', большую γ' и малую γ''. Критическая частота, на которой $\varepsilon^{*'} = 0$, определяется как $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma''/\varepsilon_0\varepsilon'$. Частотные зависимости действительной и мнимой частей электрического модуля $M'(\omega)$ и $M''(\omega)$ монотонны, причем $M'(\omega) = 0$ при $\omega = \omega_c$.

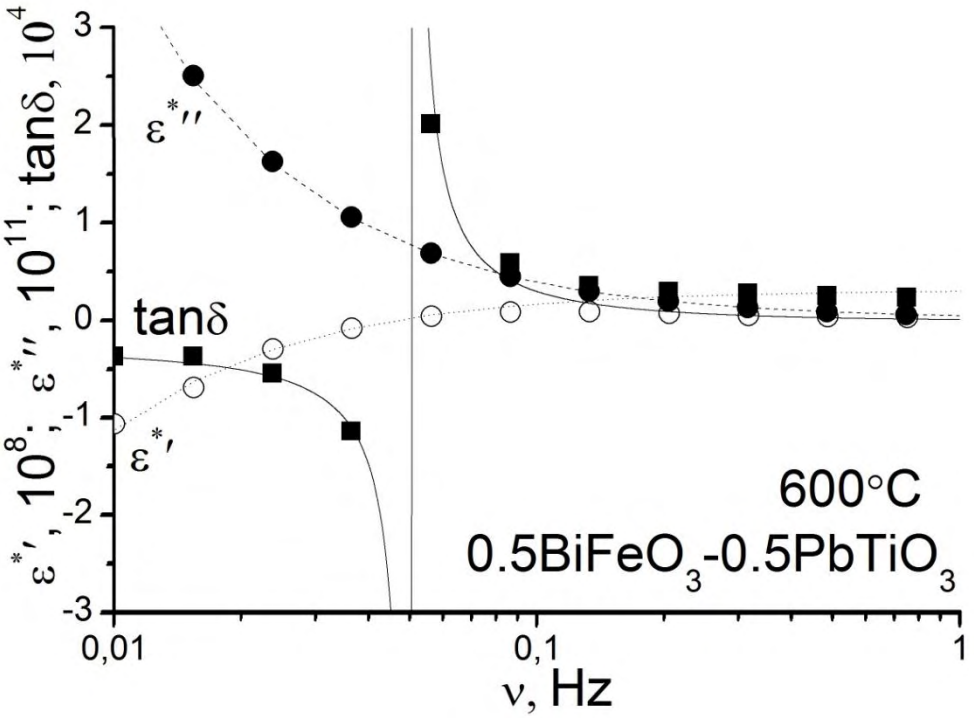


Рис. 6. Полученные экспериментально и рассчитанные по формулам (1) и (2) диэлектрические спектры ТР $0.5BiFeO_3$-$0.5PbTiO_3$ при температуре 600°C

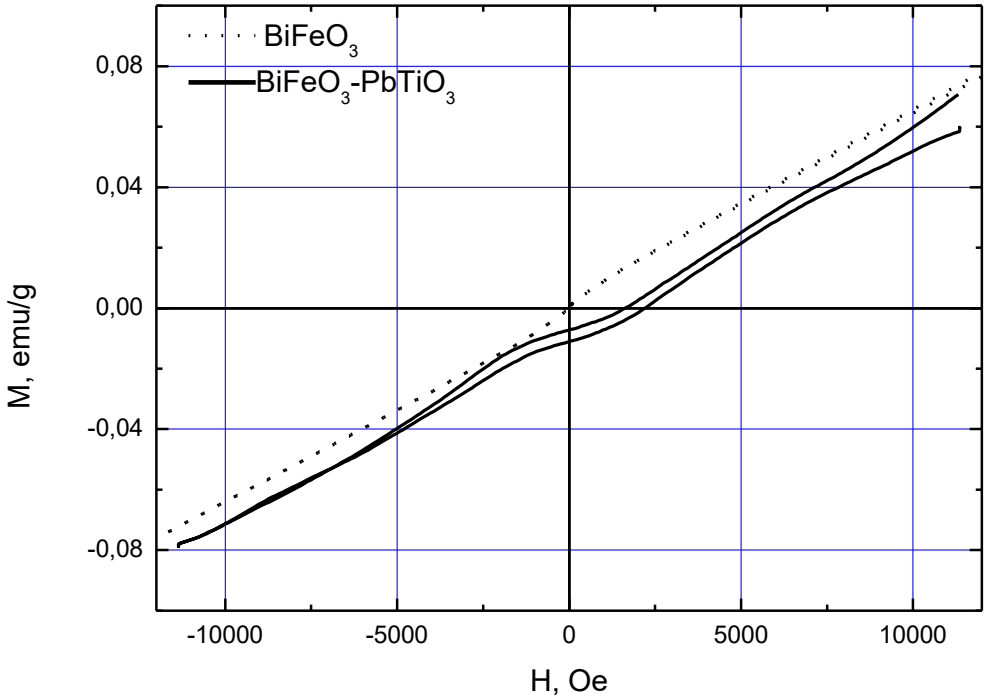


Рис. 7. Кривые намагничивания чистого феррита висмута и ТР $0.7BiFeO_3$-$0.3PbTiO_3$

На рис. 7 приведены кривые намагничивания образцов 0,7 $BiFeO_3$-0,3$PbTiO_3$ и чистого феррита висмута. Как видно, чистый феррит висмута демонстрирует типичное антиферромагнитное поведение, намагниченность линейно растет с увеличением магнитного поля и находится в согласии с литературными данными [22]. Выбор объектов с концентрацией x=0,3 в системе (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$ обусловлен тем, что согласно литературным данным при данном соотношении наблюдается максимум магнитных свойств, дальнейшее увеличение x приводит к ослаблению магнитных свойств в сторону парамагнитного поведения [23-25]. Для исследуемых объектов на кривых намагничивания M(H) наблюдается достаточно слабый ферромагнитный вклад, наблюдение которого может быть связано с изменением условий

антиферромагнитных обменных взаимодействий Fe-O-Fe, вследствие замещения Bi^{+3} ионами Pb^{+2} и Fe^{+3} ионами Ti^{+4}.

Выводы и заключение.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о достаточно сложных фазовых превращениях, происходящих в системе ТР $(1-x)BiFeO_3$-$xPbTiO_3$ по мере увеличения концентрации $PbTiO_3$, приводящих к существенным изменениям как их зеренной структуры, так и электрофизических характеристик, что необходимо учитывать при разработке функциональных материалов на основе ТР данной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект № 1927, темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К) с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

Referens.

[1] Pyatakov A. P., Zvezdin A.K. *Physics-Uspekhi*. **55**(6) 557 (2012).
[2] Fan L., Chen J., Li S., Kang H., Liu L., Fang L., Xing X., *Applied Physics Letters* **37**(2), 022905 (2013).
[3] Manish K., Shankar S., Thakur O.P., Ghosh A.K., *J Mater Sci: Mater Electron*, **26**, 1427 (2015).
[4] Tomashpol'skii Yu.Ya., Venevtsev Yu.N. *Crystallography Reports* **6**(16), 1037 (1971).
[5] Woodward D.I., Reaney I.M., Eitel R.E., Randall C.A. *J. of Appl. Phys*, **5**(94), 3313 (2003).
[6] Burnett T.L., Comyn T.P., Bell A.J., Condliffe E., Lloyd G. *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 239 (2006).
[7] Fesenko E.G. *Perovskite family and ferroelectricity*, Moscow: Atomizdat (1972).
[8] Dergunova N.V., Sakhnenko V.P., Fesenko E.G., *Crystallography Reports*, **1**(23), 94 (1978).
[9] Bokii, G.B. *Vvedenie v Kristallokhimiyu (Introduction to Crystal Chemistry)*, Moscow: MSU Publ. (1954).
[10] Carvalho T.T., Tavares P.B. *Materials Letters*, **62**, 3984 (2008).
[11] Phapale S., Mishra R., Das D. *Journal of Nuclear Materials*, **373,** 137 (2008)
[12] Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redferm S.A.T., Catalan G., Scott J.F. *Phys. Rev,* **77,** 014110 (2008)
[13] Kartavtseva M.S., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R. , Savinov S.A., *Journal of Surface Investigation*, **2**(1), 1 (2008)
[14] Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I, *Ceramics International,* **39**(2), 1285 (2013)
[15] Titov S.V., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Vlasenko V.G., Shuvajev A.T., Dudkina S.I. and Klevtsov A.N. *Inorganic materials,* **37,** 849 (2001)
[16] Pavlenko A.V., Boldyrev N.A., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. *Inorganic Materials,* **50**(7), 806 (2014)
[17] Turik A.V., Bogatin A.S. *Functional Materials Letters,* **8**(4), 1550035 (2015).
[18] Dolgov O.V., Kirzhnits D.A., Maksimov E.G. *Rev. Mod. Phys.,* **53**, 81 (1981).
[19] Kwok H.L. *Solid-State Electronics,* **47**, 1089 (2003).
[20] Kwok H.L. *Phys. Stat. sol. (c),* **5**(2), 638 (2008).
[21] Kabirov Yu., Gavrilyachenko V., Panchenko E., Milov E., Klenushkin A.. *Adv. Mater. Research*, **705**, 52 (2013).
[22] Amirov A.A., Kamilov I.K., Batdalov A.B., Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Silkina L.A. *Applied Physics Letters,* **34**(17), 72 (2008)
[23] Vura S., Anil Kumar P.S., Senyshyn A., Ranjan R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **365,** 76 (2014)
[24] Gotardo A. M., Viana D. S. F., Olzon-Dionysio M., Souza S. D. et. al., *Journal of Applied Physics,* **112,** 104112 (2012)
[25] Singh K., Negi N.S., Kotnala R.K., Singh M., *Solid State Communications,* **148,** 18 (2008)

ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ТВЁРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕДАХ

В.А. Борисёнок[1], М.В. Жерноклетов[2], В.Г. Симаков[2],
Е.Е. Шестаков[1,2], В.А. Брагунец[2]
[1]Саровский физико-технический институт НИЯУ МИФИ,
607190, Саров, Россия, bva@sarfti.ru
[2]РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики, 607190, Саров, Россия

В работе изложены общие сведения о полимерной плёнке отечественного производства марки Ф-2МЭ, технологии изготовления ПВДФ-датчика давления во РФЯЦ-ВНИИЭФ и о внедрении его в практику ударно-волнового эксперимента. Приведены результаты регистрации ударной волны в различных средах.

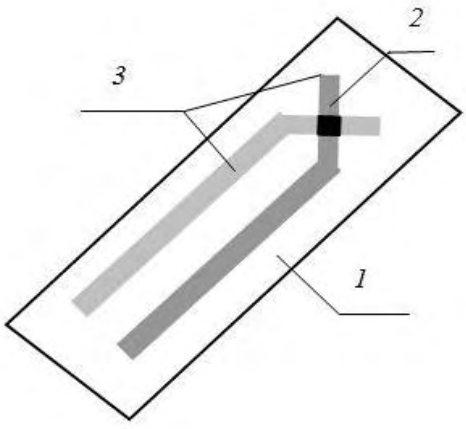
GAUGE BASED ON POLYVINYLIDENEFLUORIDE FOR MEASURING THE DYNAMIC PRESSURE IN SOLID, LIQUID AND GASEOUS MEDIA

V.A. Borisenok[1], M.V. Zhernokletov[2], V.G. Simakov[2],
E.E. Shestakov [1,2], V.A. Bragunets[2]
[1]Sarov Physicotechnical institute, NRNU MEPHI, 607190, Sarov, Russia, bva@sarfti.ru
[2] RFNC-VNIIEF Institute for Experimental Physics, 607190, Sarov, Russia

The paper presents general information on the polymer tape and the domestically produced mark Ф-2МЭ, manufacturing technology of the PVDF pressure gauge in RFNC-VNIIEF and its introduction into the practice of shock-wave experiment. The results of registration of the shock waves in different environments.

Для изготовления ПВДФ-датчиков используется пьезопленка отечественного производства. Материал плёнки Ф-2МЭ – винилиденфторид (94÷95%), обладающий в β-фазе пьезоэлектрическими свойствами, модифицирован для повышения эластичности и увеличения механической прочности тетрафторэтиленом (5÷6%) [1]. Технологический процесс получения пьезопленки из порошка Ф-2МЭ включает в себя стадии изготовления пленки методом экструзии и одноосной ориентации ее путем вытяжки в 4-5 раз.

Токосъемные электроды из меди шириной 2÷3мм и толщиной ~ 0,5 мкм напыляются последовательно с двух сторон ПВДФ-пленки, при этом чувствительная зона датчика формируется в области пересечения напыленных электродов и имеет площадь ~ 4÷9мм^2 (рисунок 1).



1 - пленка ПВДФ; 2 - чувствительный элемент;
3 - токовыводы; 4 - акустический отвод
Рис. 1. Изображение ПВДФ-датчика.

В основу методики поляризации ПВДФ-датчиков, принятой в ИФВ ВНИИЭФ, был положен метод Бауэра [2], позволяющий добиваться устойчивой, однородной и воспроизводимой поляризации.

Экспериментальная калибровка ПВДФ-датчика проведена в диапазоне давлений от 0 до 36 ГПа. Результаты калибровки во всем диапазоне давлений хорошо описываются аналитическими выражениями для амплитудной характеристики, полученной в рамках физической модели [3],[4]. Амплитудная характеристика ПВДФ-датчика приведена на рисунке 2.

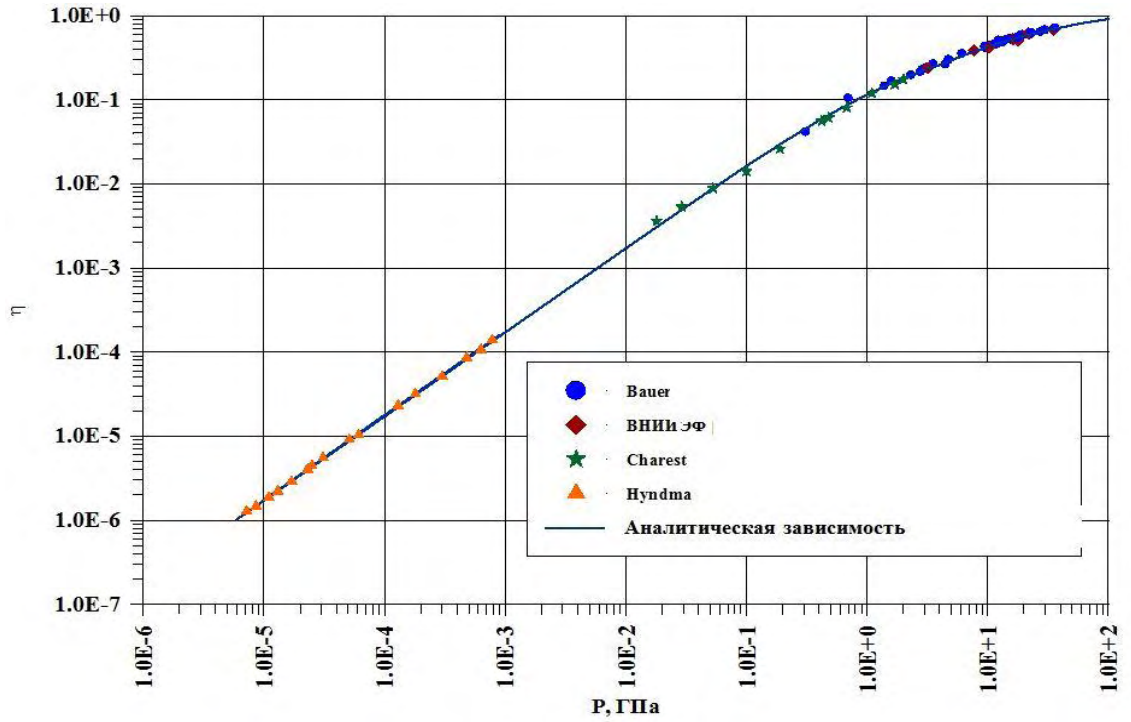


Рис. 2. Амплитудная характеристика ПВДФ-датчика (0,1ГПа-36,3ГПа).
η - отношение плотности регистрируемого заряда с датчика к остаточной поляризации

Особенностью ПВДФ-датчика является то, что его ток пропорционален производной давления по времени. По этой причине на осциллограмме тока (рисунок 3а) более четко выражены временные интервалы, соответствующие каждой из вышеназванных составляющих P(t)-зависимости. Это позволяет измерять временные интервалы, необходимые, например, для определения скоростей звука, с меньшей, чем при использовании P(t)-зависимости, погрешностью.

Возможности датчика для измерения профилей давления показаны на примере опытов с алюминием, результаты которого представлены на рисунке 3. Опыт проведён в режиме симметричного удара.

Анализ результатов показывает, что в структуре зависимости P(t), приведенной на рисунке 3б, можно выделить следующие части: упругий предвестник – пластическую волну – область постоянного течения – упругую разгрузку – пластическую разгрузку – откольный импульс.

При низких давлениях, когда скорость ударной волны близка к скорости звука, временное разрешение датчика составляет 5÷15 нс (D>C).

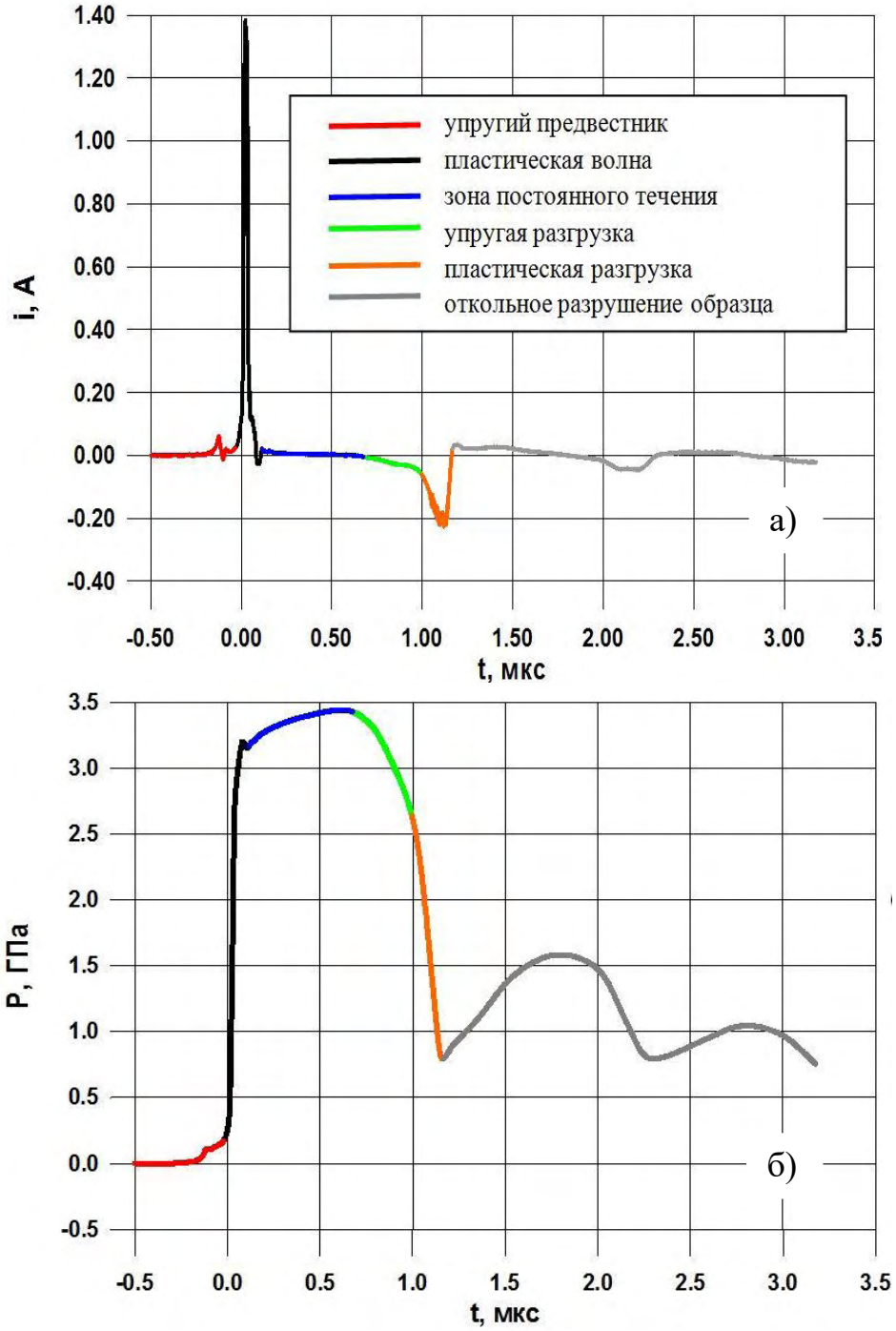
Результаты одного из опытов и компьютерного моделирования эксперимента в воде даны на рисунке 4. То, что расчет и эксперимент хорошо согласуются, указывает на перспективность использования ПВДФ-датчиков в воде и других жидкостях. На рисунке 5 приводятся зарегистрированный ток и полученная зависимость давления от времени в воздухе.

В заключение отметим основные результаты, по разработке ПВДФ-датчика динамического давления:

– разработаны технологии изготовления и поляризации, которые позволяют изготавливать датчики со стабильными характеристиками. Регистрация профиля давления проведена с наносекундным временным разрешением;

– разработана физическая модель, в рамках которой получены аналитические выражения для характеристик электрического отклика и амплитудной характеристики датчика. Теоретическая зависимость хорошо описывает имеющиеся в литературе и полученные во ВНИИЭФ результаты экспериментальной калибровки в диапазоне давлений 0–36 ГПа;

– показана принципиальная возможность измерения профилей давления в воздухе и в воде с высоким временным разрешением.



Толщина мишени 5мм, толщина ударника 2.9 мм,
измеренная подлетная скорость снаряда 450 м/с

Рис. 3. Зарегистрированный ток (а) и зависимость давления от времени (б) в алюминиевой мишени.

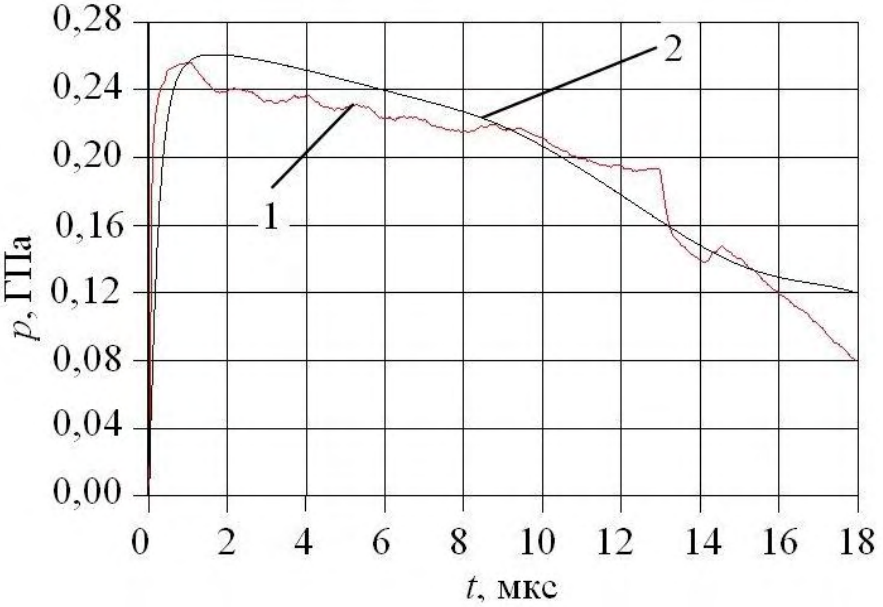


Рис. 4. Результаты эксперимента (1) в воде
и компьютерного моделирования (2).

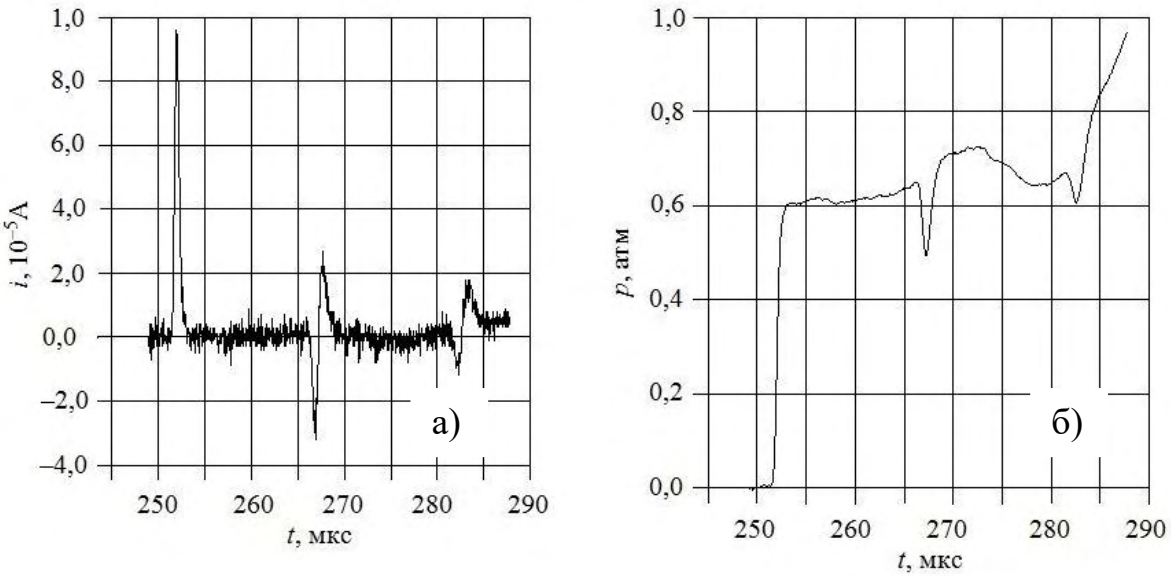


Рис. 5. Результаты измерений $p(t)$ в воздухе (ударная труба):
а – зарегистрированный ток; б – зависимость давления от времени.

Список литературы

1.Пьезопленка полимерная. Технические условия ТУ-6-05-041-966-88. Л. 1988.

2.Bauer F. French Patent 822102S (1982), U.S. patents 4611260 (1986) and 4684337 (1987).

3.Борисенок В.А., Симаков В.Г., Брагунец В.А. ПВДФ-датчик давления: физическая модель и результаты экспериментов // ФГВ. - 2003. №5. С.109-115.

4.Борисенок В. А. , Симаков В. Г. и др. ПВДФ-датчик динамического давления: технология, теория, эксперимент// Приборы и техника эксперимента- №10 2005г. С.102-121

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ В ПРИСУТСТВИИ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Бунина О.А. [1], Куприна Ю.А.[1], Раевская С.И.[1], Chen H., Chou C.-C., Mezzane D. [4], Раевский И.П.[1], Завьялов В.П.[1], Максимов С.М.[5], Ситало Е.И.[1]

[1] НИИ физики и физический факультет ЮФУ, пр. Стачки,194, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия. kyprins@rambler.ru

[2]Institute of Applied Physics and Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China

[3]National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, 106,Taiwan

[4]LMCN, F.S.T.G. Universite Cadi Ayyad, BP 549 Marrakech, Morocco

[5]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, 344000, Россия.

Представлены результаты рентгенографических и электрофизических исследований поликристаллических образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ в температурном интервале 25-300 °C. Показано, что присутствие остаточных механических напряжений в образцах горячепрессованной керамики вызывает деформацию сжатия кристаллической решетки и снижение температуры, соответствующей размытому фазовому переходу $D_{4h}^5 \rightarrow C_{4v}^2$.

PHASE TRANSITION IN THE $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ HOT-PRESSED CERAMIC SAMPLES IN THE PRESENCE OF THE INTERNAL MECHANICAL STRESSES

Bunina O.A.[1], Kuprina Yu.A. [1], Raevskaya S.I. [1], Chen H. [2], Chou C.-C. [3], .Mezzane D. [4], Raevski I.P. [1], Zavyalov V.P.[1], Maksimov S.M. [5], Sitalo E.I.[1]

[1]Research Institute of Phisics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia. kyprins@rambler.ru

[2]Institute of Applied Physics and Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China

[3]National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, 106,Taiwan

[4]LMCN, F.S.T.G. Universite Cadi Ayyad, BP 549 Marrakech, Morocco

[5]Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000, Россия.

The results of X-ray and dielectric studies of polycrystalline $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ samples in the temperature range 25-300 °C are reported. It is shown that the presence of residual stresses in the hot-pressed ceramic samples causes compressive strain of the crystal lattice and lowers the temperature of the diffuse phase transition $D_{4h}^5 \rightarrow C_{4v}^2$.

В работе приведены результаты исследований керамических образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (KSN) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Сравнивались характеристики высокоплотной текстурированной керамики, полученной методом горячего прессования, и изотропных (безтекстурных) образцов.

KSN_p (Powder) – тщательно измельченный изотропный образец, приготовленный методом твердофазных реакций двухстадийным отжигом [1].

KSN_N||P - керамический образец, приготовленный последующим горячим прессованием материала KSN_p [1]. Для измерений использовались образцы в виде дисков, нормаль к поверхности которых ориентирована параллельно оси давления при горячем прессовании (N||P).

KSN_uc (usual ceramic) – керамический образец, приготовленный по обычной керамической технологии [2].

Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-7 с использованием отфильтрованного Co-Kα излучения. Обзорное θ-2θ сканирование в угловом интервале (10-120) градусов при комнатной температуре подтверждает для всех образцов формирование структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы; примесные фазы отсутствуют. Рентгенограммы полностью индицируются в предположении тетрагональной ячейки; систематические погасания соответствуют пространственным группам D_{4h}^5 и C_{4v}^2 в

параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. Погрешность определения параметров решетки *a* и *c* составляла ± 0.005 Å и ± 0.003Å, соответственно.

Рентгенографические данные указывают на то, что образец, изготовленный по обычной технологии, является практически изотропным (безтекстурным), в то время как горячепрессованная керамика текстурирована со степенью, оцененной фактором Лотгеринга [3] f=45 % [1].

Диэлектрические измерения проводились с помощью анализатора импеданса Novocontrol (Alpha-A) на полученных образцах с воженными серебряными электродами.

Для изотропного нетекстурированного керамического образца KSN_uc температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε имеет размытый максимум при температуре ≈160 ºC, что соответствует литературным данным [2] (Рис. 1). Значение параметра δ размытия максимума ε(T), оцененное с использованием квадратичной формулы [1], составляет примерно 50 К. Несмотря на значительное размытие, ни высота ни температура максимума ε(T) практически не изменяются при изменении частоты в пределах 10^2-10^6 Гц.

Данные, полученные на текстурированном образце горячепрессованной керамики KSN_N||P, показывают боле низкую температуру фазового перехода, при этом формирование текстуры сопровождается значительной анизотропией значений диэлектрической проницаемости во всем исследованном интервале температур (20-300 ºC) [1]. Наибольшие значения анизотропии наблюдаются в области максимума ε(T) [1].

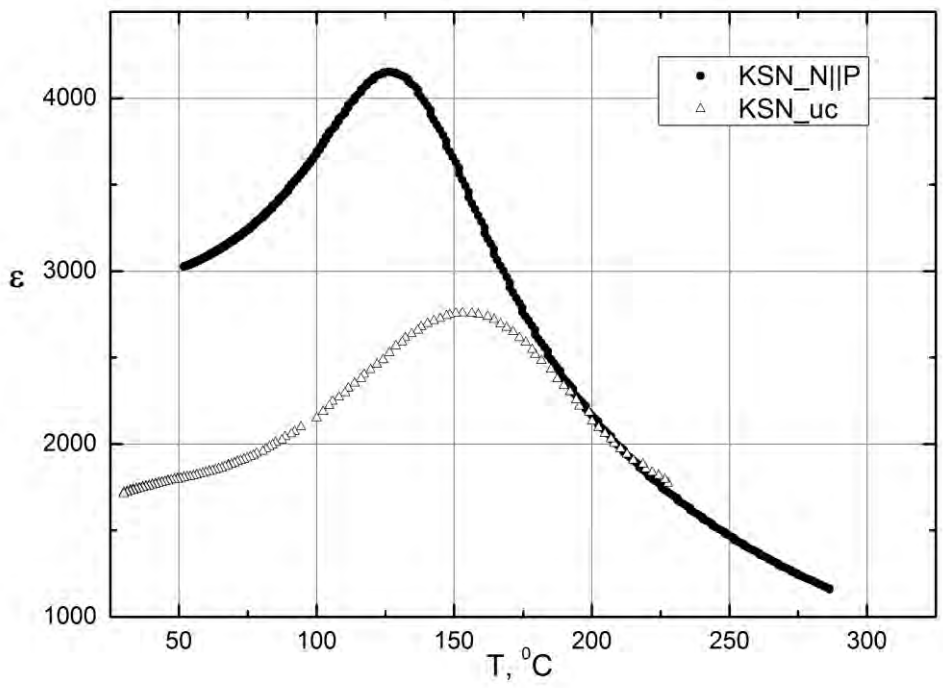


Рис 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости горячепрессованной керамики $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, измеренная на частоте 1 кГц. для текстурированного (N||P) и изотропного (uc) керамических образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$.

Температурные рентгендифракционные исследования текстурированного образца KSN_N||P и изотропного порошкового образца KSN_p проведены с использованием дифрактометрической приставки Anton Paar. Данные для построения температурной зависимости параметров решетки регистрировались в угловом интервале 48-56 градусов с шагом θ-2θ сканирования 0.04 градуса и временем интегрирования 10 секунд.

На температурных зависимостях параметров решетки изотропного (безтекстурного) образца и горячепрессованного керамического образца наблюдается размытый фазовый переход в области температур, соответствующих наблюдаемым максимумам диэлектрической проницаемости. По рентгендифракционным данным области перехода можно оценить как 130 - 160 ºС для порошка и 120-130 ºС – для горячепрессованного керамического образца (Рис. 2).

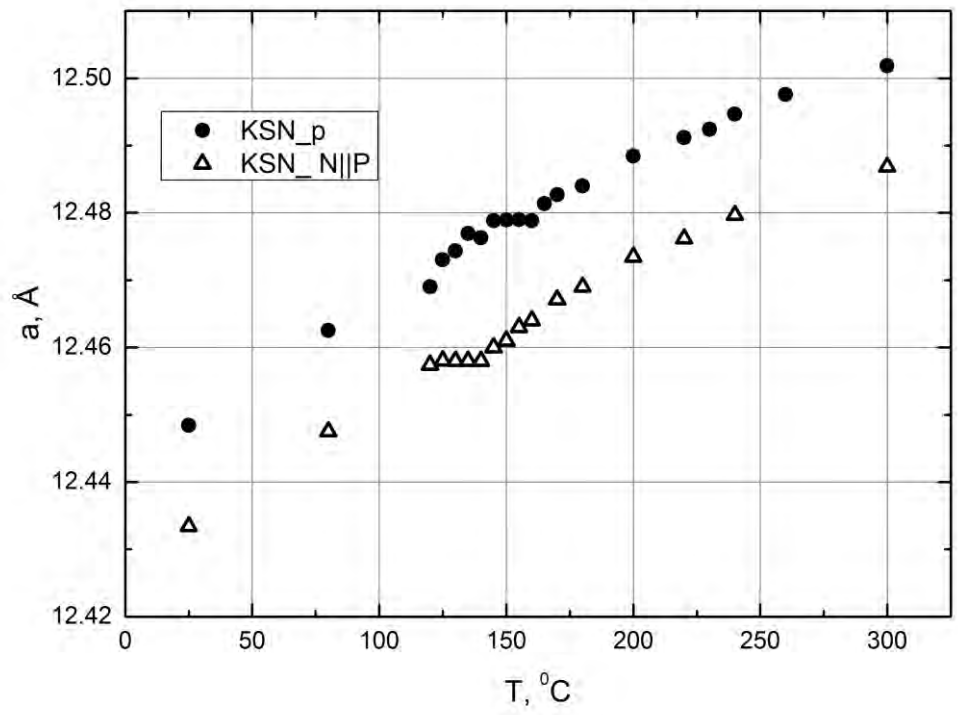


Рис 2. Температурная зависимость параметра *a* кристаллической решетки для изотропного порошка (KSN_p) и текстурированного керамического (KSN_N||P) образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$.

При комнатной температуре параметры решетки двух безтекстурных образцов в пределах погрешности совпадают между собой и с литературными данными [4]. Остаточные механические напряжения, возникшие в результате горячего прессования, вызывают сжатие кристаллической решетки керамического образца в направлении [100] (Таблица 1):

Таблица 1. Параметры решетки образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ при комнатной температуре

Образец	*a*, Å (±0.005)	c, Å (±0.003)
KSN_uc	12.448	3.933
KSN_p	12.448	3.933
KSN_N||P	12.433	3.931
по данным [4]	12.4577(3)	3.94036(9)

Относительная к изотропному образцу деформация кристаллической решетки керамического текстурированного образца оценена как:

$$\sigma_a = \frac{a_c - a_p}{a_p}; \qquad \sigma_c = \frac{c_c - c_p}{c_p}$$

где индексом c (ceramics) обозначены величины, относящиеся к керамическому образцу KSN_N||P, индексом p–к порошку KSN_p. Для KSN_N||P относительная деформация σ_a во всем интервале температур отрицательна, то есть является деформацией сжатия. В области фазового перехода значение σ_a испытывает аномалию (резко увеличивается по абсолютной величине) (рис. 3).

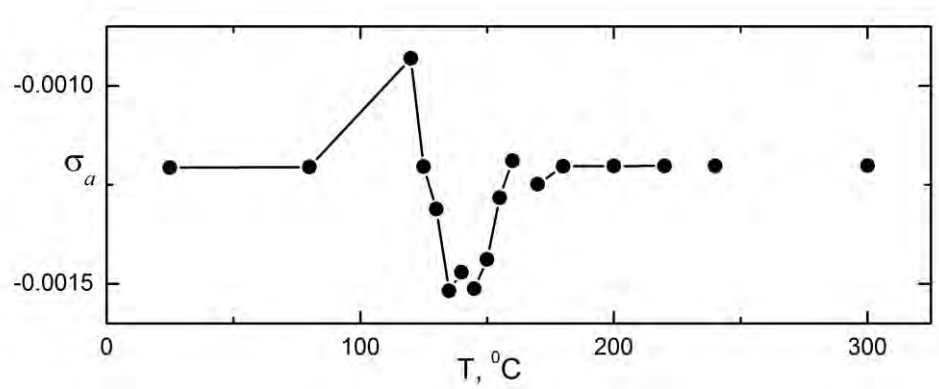


Рис 3. Температурная зависимость относительной деформации кристаллической решетки текстурированного керамического образца KSN_N||P в направлении [100].

Обнаруживаемое понижение температуры размытого фазового перехода в текстурированных образцах KSN, по-видимому, обусловлено деформациями кристаллической решетки в направлении [100], вызванными остаточными механическими напряжениями горячего прессования.

Работа выполнена при поддержке ЮФУ (грант № 213.01-2014/011-ВГ)

Литература

1. Bunina O.A., Kuprina Yu.A., Raevski I.P., Knyazeva Ya.S., Raevskaya S.I., Chen H., Chou C.-C., Titov V.V., Mezzane D., Sitalo E.I. // Ferroelectrics 2016. V.501. http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2016.1203641.

2. Белова Л.А., Гольцов Ю.И., Максимов С.М., Прокопало О.И., Раевский И.П., Тарасенко П.Ф. // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. 1985. Т.21. С.850

3. Lotgering F.K. //J. Inorg. Nucl. Chem. 1954. V. 9. P. 113–123.

4..*Lanfredi S., Darie C., Bellucci F. S.. Colin C. V., Nobre M. A. L.* //Dalton Trans. 2014. *V.43. P.10983.*

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКОСТИ РЕЗИН ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Э.Ф. Вайнштейн[1], Л.А. Жарких[2], Е.И. Андреева[2]
[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН 117977, Москва, ул. Косыгина, 4;
e-mail:ibcp@sky.chph. ras.ru
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации 125993, Москва, Волоколамское ш., 77;
e-mail:izdanie@vimi.ru

Разработан метод расчета температуростойкости резин в зависимости от длины цепей между химическими узлами. Температуростойкость — одна из основных технологических характеристик резин — определяется в соответствии с равновесной термодинамикой. Показано, что при оценке температуростойкости резин необходимо учитывать вклад всех составляющих изменения свободной энергии процесса по Гиббсу, в том числе и изменений свободных энергий образования химических и межмолекулярных связей. При разработке метода учтена приложенная к резине нагрузка, совершающая над ней определенную работу. Метод может быть применен при разработке резин с заданной температуростойкостью.

Ключевые слова: каучук, резина, температуростойкость, давление, абсолютная температура, нагрузка, работа, изменение свободной энергии процесса по Гиббсу, равновесная термодинамика, начальное состояние системы, конечное состояние системы, межмолекулярное взаимодействие, деструкция, химические (валентные)связи.

DEPENDENCE OF TEMPERATURE RESISTANCE OF RUBBERS ON THEIR COMPOSITION

E.F.Vainstein[1], L.A. Zharkikh[2], E.I. Andreeva[2]
[1]Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel of RAS, Moscow, Russia 117977, Moscow, Kosygin st., 4;
e-mail:ibcp@sky.chph. ras.ru
[2]All-Russian Research Institute for Inter-industry Information, Moscow, Russia 125993, Moscow, Volokolamsk hw.,77;
e-mail:izdanie@vimi.ru

Calculation method of rubbers temperature resistance depending on chain length between chemical branch points is created. Temperature resistance — one of base technological characteristics rubber — is defined in accordance with equilibrium thermodynamics. It is shown that at assess of rubbers temperature resistance contribution of all components of Gibbs free energy change including of free energies changes of formation of chemical and cohesion bonds is necessary to considerate. Load accompanying to rubber and performing appointed job under it is taken into account at creation of method. Method can be used at creating of rubbers with defined temperature resistance.

Keywords: caoutchouc, rubber, temperature resistance, pressure, absolute temperature, load, job, Gibbs free energy change, equilibrium thermodynamics, system initial state, system final state, intermolecular interaction, destruction, chemical (valence) bonds.

При разработке новых рецептур резин и эксплуатации изделий из них очень важно знать их температуростойкость, которая является одной из основных технологических характеристик резин. Она может быть определена в соответствии с равновесной термодинамикой [1].

Если в системе самопроизвольно протекает химическая реакция, то в случае, если давление p = const и абсолютная температура T = const, условия возникновения и протекания реакции характеризуются изменением свободной энергии процесса по Гиббсу [2]. Для самопроизвольного протекания химической реакции необходимо, чтобы изменение свободной энергии процесса по Гиббсу (разность значений свободных энергий образования конечного и начального состояний системы) было меньше нуля [3]. В случае, если это изменение больше нуля, то химическая реакция в системе затухает или, по крайней мере, не возникает. Поэтому за критерий возникновения новой химической реакции в системе можно принять равенство нулю разности изменений свободных энергий образования конечного и исходного (начального) состояний [4].

В качестве химической реакции рассмотрена реакция деструкции цепи, протекающая по схеме, представленной на рис. 1 [5].



Рис 1. Схема реакции деструкции цепи (к — константа скорости химической реакции)

Сумма длин разорванных участков цепей равна длине деструктируемой (разрываемой) цепи.

Применим условие термодинамического равновесия к цепям резины, в которых возникает реакция деструкции. Свободную энергию образования процесса по Гиббсу запишем как разность свободных энергий образования конечного и исходного состояний с учетом знаков составляющих изменений свободных энергий. В равновесной термодинамике все составляющие изменений свободных энергий по Гиббсу предполагаются обычно аддитивными [6].

Аддитивность составляющих изменений свободных энергий обусловлена независимостью их значений от пути перехода из конечного состояния в начальное [1]. Она предполагает суммирование составляющих изменений свободных энергий (со своими знаками). Под температуростойкостью резины понимается первоначальная температура ее разложения, которая может быть введена через равновесную термодинамику [7].

Рассмотрим модель для определения температуростойкости резин. Резина представляет множество изогнутых в пространстве цепей. Цепи упираются в полимерные четырехугольники, одно из направлений которых характеризует пространственную структуру сшивающего агента (т. е. каждый элемент имеет четыре угла, соединенных между собой отрезками цепей), другое направление характеризует изменение локальной жесткости цепи (рис. 2). Пространственная структура сшивающего агента определяется его химическим строением.

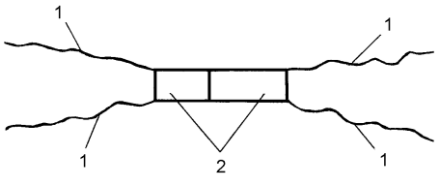


Рис. 2. Схема части модели, содержащей полимерные цепи и сшивающие агенты (в случае, если соединяются два сшивающих агента, то в них наблюдается изменение локальной жесткости; величина сшивающего агента задается условиями синтеза):
1 — цепи; 2 — сшивающие агенты

Отметим, что температуростойкость резин обычно определяется экспериментально, однако в данном случае предложен метод ее расчета на основе равновесной термодинамики, позволяющий ввести понятие температуры начала разложения резины. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало их довольно близкое совпадение [5].

Допустим, что к резине приложена нагрузка, совершающая над ней работу A. После разрыва цепи работа равна A_1.

В качестве первой составляющей изменения свободной энергии рассмотрим свободную энергию образования химических связей в отрезках цепей элемента сетки резины $G_{\text{х}}$, равную произведению свободной энергии образования одного моля связей $q_{\text{х}}$ на количество химических связей в отрезках цепей $n_{\text{х}}$

$$G_{\text{х}} = q_{\text{х}} n_{\text{х}} = (\Delta h_{\text{х}} - T\Delta s_{\text{х}}) n_{\text{х}}, \tag{1}$$

где Δh и $T\Delta s$ — изменения энтальпии и температурные изменения энтропии образования одного моля химических связей в цепях, соответственно (характеризуют прочность одного моля химических связей); T — абсолютная температура.

Для учета потерь свободной энергии изгиба необходимо учесть потери локальной жесткости цепи, характеризуемые коэффициентом α

$$G_{\text{изг}} = \alpha RT(n_{\text{х}} - n_{\text{ф}}). \tag{2}$$

Свободная энергия изгиба цепи равна произведению свободной энергии образования одного моля межмолекулярных связей на количество связей (в молях). Согласно [8] энергия образования одного моля межмолекулярных связей равна $RT_{\text{пр}}$, где $T_{\text{пр}}$ — предельная температура, выше которой межмолекулярное взаимодействие не проявляется.

Свободную энергию образования начального (исходного) состояния можно записать в виде уравнения

$$G_{\text{исх}} = \left|G_{\text{х}}\right| - \alpha RT(n_{\text{х}} - n_{\text{ф}}) - n_{\text{ф}} RT_{\text{пр}} + A. \tag{3}$$

Свободная энергия образования конечного состояния системы по Гиббсу включает все те же составляющие. Поскольку одна из химических связей цепи предполагается разорванной (рассматривается первый разрыв), то это приводит к возникновению концевых групп. Поэтому от $G_{\text{х}}$ необходимо отнять свободную энергию образования разорванной связи и прибавить свободную энергию образования концевых групп

$$\Delta G_{\text{кг}} = \Delta H_{\text{кг}} - T\Delta S_{\text{кг}}, \tag{4}$$

где $\Delta H_{\text{кг}}$ и $T\Delta S_{\text{кг}}$ — изменение энтальпии и температурные изменения энтропии при образовании концевых групп, соответственно.

Свободная энергия образования межмолекулярных связей в конечном состоянии равна

$$G'_{\text{ф}} = RT_{\text{пр}} n'_{\text{ф}}. \tag{5}$$

По аналогии с начальным состоянием запишем изменение свободной энергии в конечном состоянии, обусловленное изменением локальной жесткости после разрыва одной связи цепи (предполагается, что разрыв происходит в наиболее вероятном месте),

$$\Delta G'_{\text{изг}} = \alpha' RT(n_{\text{х}} - 1 - n'_{\text{ф}}),$$

(6)

где α' — коэффициент потери локальной жесткости разорванных цепей в конечном состоянии системы. Ясно, что α' — усредненная величина, связанная с разрывом одной химической связи в цепи. Так как в связи с разрывом цепи образуются ее свободные концы, то $\alpha \neq \alpha'$. Снижение количества химических связей учтено ранее. Ясно, что количество химических связей, на которое должен быть изменен размер цепи, определяется количеством участвующих в разрыве атомов и механизмом конкретной реакции. Величина $\Delta G'_{\text{изг}}$ является отрицательной. Совершаемая над сеткой работа до разрыва может не равняться работе, совершаемой над ней после разрыва, так как после разрыва связи нагрузка может перераспределяться между участками цепи, находящимися между узлами разветвлений. Поэтому свободную энергию образования системы в конечном состоянии запишем

$$G_{\text{кон}} = \left|G_{\text{х}} + \left(\Delta H_{\text{кг}} - T\Delta S_{\text{кг}}\right)\right| - \\ -\alpha' RT(n_{\text{х}} - 1 - n'_{\text{ф}}) - n'_{\text{ф}} RT_{\text{пр}} + A' \ . \tag{7}$$

Индекс « ′ » относится к величинам, характеризующим составляющие свободных энергий системы после разрыва цепи.

Термодинамическим условием возможности возникновения реакции разрыва одной связи цепи на исследованных бутадиен-нитрильных резинах является химическая реакция (в данном случае — реакция разрыва системы), обусловленная равенством нулю разности свободных энергий образования системы в конечном и начальном состояниях. В однотипных реакциях при $\Delta G < 0$ процесс будет протекать тем быстрее, чем больше значение ΔG [9].

В химии обычно принимается, что связь между константой скорости реакции и изменением свободной энергии процесса монотонная.
Из условия $\Delta G = 0$ следует:

$$\left|G_{\text{хим}}\right| - \alpha RT\left(n_{\text{х}} - n_{\text{ф}}\right) - n_{\text{ф}} RT_{\text{пр}} + A = \left|G_{\text{хим}} + \left(\Delta H_{\text{кг}} - T\Delta S_{\text{кг}}\right)\right| \\ -\alpha' RT(n_{\text{х}} - 1 - n'_{\text{ф}}) - n'_{\text{ф}} RT_{пр} + A'. \tag{8}$$

После несложных математических преобразований получим уравнение определения температуростойкости элемента эластомерной сетки

$$T = \frac{\Delta H_{\text{кг}} + RT_{\text{пр}}(n_{\text{ф}} - n'_{\text{ф}}) - (A - A')}{\Delta S_{\text{кг}} - R[\alpha(n_{\text{х}} - n_{\text{ф}}) - \alpha'(n_{\text{х}} - 1 - n'_{\text{ф}})]}, \tag{9}$$

где T — температуростойкость — абсолютная температура, выше которой появляется термодинамическая возможность возникновения реакции разрыва одной связи в цепи (деструкции цепи);

$\Delta H_{\text{кг}}$, $\Delta S_{\text{кг}}$ — изменения энтальпии и энтропии химической части системы при образовании концевых групп после разрыва цепи (характеризуют прочность химических связей);

$T_{\text{пр}}$ — температура, выше которой энергией межмолекулярных связей можно пренебречь;

$n_{\text{х}}$ — число химических связей в отрезках цепей;

$n_{\text{ф}}$, $n'_{\text{ф}}$ — число физических связей в элементе сетки до и после разрыва цепи, соответственно;

α, α' — коэффициенты потери локальной жесткости цепей до и после их разрыва,

соответственно (характеризуют потери свободной энергии изгиба моля связей цепи, $\alpha \to 0$ при росте локальной жесткости цепи; $\alpha \to 1$ при приближении цепи к состоянию "свободного вращения");

A, A' — работа, производимая над элементом сетки до и после разрыва цепи, соответственно;

Значение T можно рассматривать как термодинамический критерий температуростойкости сшитой полимерной (резиноподобной) системы при заданных условиях. Поскольку критерий работает при постоянных значениях p и T, то между ними существует зависимость, что качественно экспериментально было показано, в частности, на резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука [10].

Уравнение температуростойкости резин позволяет оценить вклад различных составляющих изменений свободных энергий в возникновение и протекание процесса. Для понимания физико-химического смысла уравнения температуростойкости резин (9) рассмотрим две модели.

В первой модели принято, что в ее конечном и начальном состояниях межмолекулярные связи отсутствуют ($n_{\text{ф}} = 0$ и $n'_{\text{ф}} = 0$). Если цепи между узлами разветвления достаточно длинные, то в начальном и в конечном состояниях возможно их "свободное вращение" вокруг одинарных химических связей. Кроме того, локальная жесткость в начальном и конечном состояниях может быть одинаковой. Считаем, что в исходном (начальном) состоянии работа к элементу сетки не прикладывается. Фактически первая модель является наиболее простым выражением температуростойкости резин [11].

$$T = \frac{\Delta H_{\text{кг}}}{\Delta S_{\text{кг}} + R\,[n_{\text{x}}(1-\alpha) - 1]}. \quad (10)$$

При $\alpha = \text{const}$ температуростойкость T гиперболически уменьшается с ростом n_{x}, а при $n_{\text{x}} = \text{const}$ она гиперболически растет с увеличением α, достигая максимального значения при $T_{\max} = \Delta H_{\text{кг}} / (\Delta S_{\text{кг}} - R)$ при ($\alpha = 1$).

Согласно принципу П. Флори, на котором основана современная химическая кинетика полимерных молекул, в изолированном состоянии предельно короткий отрезок цепи и бесконечно длинная цепь при одинаковых реакционноспособных химических группах обладают близкими реакционными способностями, определяемыми прочностью химической связи, т. е. реакционные способности одинаковых химических групп в бесконечно длинной цепи и низкомолекулярном аналоге близки [12]. Качественно новым выводом из первой модели является экстремальная зависимость температуростойкости цепи от ее длины (рис. 3).

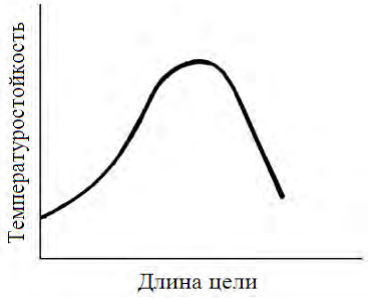


Рис. 3. Зависимость температуростойкости цепи от ее длины

Экстремальная зависимость лежит в плоскости, перпендикулярной к направлению деформирования. Кроме того, данная модель позволяет рассмотреть зависимость

температуростойкости резин от размеров системы и расположения жестких и гибких участков в цепях (количество цепей, расположение сшивающих агентов, возможности образования межмолекулярных связей и т. д.). Зависимость температуростойкости от расположения гибких и жестких участков можно получить, промоделировав различное расположение участков в системе. Гибкие участки моделируются химическими связями, в которых отсутствуют межмолекулярные взаимодействия, а жесткие — сшивающим агентом (см. рис. 2).

Для усложнения модели сетки введем в нее некоторое количество межмолекулярных связей $n_ф$ (вторая модель). Допустим, что после разрыва системы (система находится в конечном состоянии) все межмолекулярные связи разорваны. Уравнение температуростойкости в этом случае будет иметь вид

$$T = \frac{\Delta H_{кг} + n_ф R T_{пр}}{\Delta S_{кг} + R[(n_х - 1) - \alpha(n_х - n_ф)]}. \quad (11)$$

Как видно из уравнения (14), при постоянных значениях $n_х$ и $n_ф$ температуростойкость сетки возрастает с ростом α, а при постоянных α и $n_ф$ понижается с ростом $n_х$. Максимальное значение температуростойкости достигается при условии $\alpha = 1$ и $n_ф = 1$ (min).

Таким образом, анализ упрощенных моделей эластомерных сеток позволил установить, что зависимости их температуростойкости от длины цепей между химическими узлами имеют экстремальный (с минимумом) характер. Это положение существенно дополняет принцип Флори об одинаковой реакционной способности одинаковых химических групп в бесконечно длинной цепи и в низкомолекулярном аналоге. Кроме того, это положение применимо в практических рецептурных работах по разработке резин с заданной температуростойкостью.

Литература

1. **Орлов В. А., Никифоров Г. Г.** Равновесная и неравновесная термодинамика. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 122 с.
2. **Еремин Е. Н.** Основы химической термодинамики. — М.: Высш. шк., 1974. — 341 с.
3. **Пригожин И., Дефей Р.** Химическая термодинамика.— Новосибирск: Наука, 1966. — 568 с.
4. **Вайнштейн Э. Ф.** Изучение особенностей комплексообразования цепных молекул в разбавленных растворах. Автореф. дис. на соискание д-ра хим. наук. — М.: ИХФ АН СССР, 1981. — 49 с.
5. **Вайнштейн Э. Ф.** Определение температуростойкости резин на основе равновесной термодинамики // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 4. С. 45—50.
6. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1973. — 480 с.
7. **Шевердян О. Н., Бобров А. П., Ильина И. А.** Технология резиновых изделий. — М. МГОУ, 2001. — 271 с.
8. **Вайнштейн Э. Ф., Солодышева Е. С., Криволуцкая И. И., Андреева Е. И.** Кинетика одноосной механической деформации растяжения полимеров при постоянной температуре // Конструкции из композиционных материалов. 2012. № 3. С. 36—42.
9. **Флори П.** Статистическая механика цепных молекул. — М.: Мир, 1971. — 357 с.
10. **Губеладзе К. М., Соколовский А. А., Вайнштейн Э. Ф., Кузьминский А. С.** Влияние внутренних напряжений на термомеханические процессы в бутадиен-нитрильном эластомере// Высокомолек. соед. 1986. Т. 28-Б. № 9. С. 651—654.
11. **Соколовский А. А., Губеладзе К. М., Ухова Е. М., Вайнштейн Э. Ф.** О взаимосвязи между молекулярной подвижностью и термоокислительной стойкостью резин в напряженном состоянии // Там же. 1988. Т. 30-Б. № 4. С. 244—248.
12. **Flory P.J.** // J.Amer.Chem.Soc. 1939.V. 61. P.3354.

КИРАЛЬНАЯ СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ ФАЗА СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

В.В.Вальков[1], Т.А.Валькова[2], В.А.Мицкан[1,3]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, Красноярск
[2]Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск
[3]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева, 660037, Красноярск
vvv@iph.krasn.ru

В рамках *t-J-V* и *t-J*-V* - моделей на треугольной решетке методом диаграммной техники для операторов Хаббарда найдена область реализации сверхпроводящей фазы с киральным *d+id* параметром порядка. Показано, что при учете взаимодействий в пределах двух координационных сфер, существуют два сценария возникновения бесщелевой фазы при критической концентрации носителей заряда x_c. Прохождение по концентрации через критическую точку сопровождается топологическим квантовым переходом с изменением топологического параметра Q.

CHIRAL SUPERCONDUCTING PHASE OF STRONGLY CORRELATED ELECTRONS IN A TRIANGULAR LATTICE

V.V. Val'kov[1], T.A. Val'kova[2], V.A. Mitskan[1,3]
[1] L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS, 660036 Krasnoyarsk, Russia
[2]Siberian Federal University, 660041 Krasnoyarsk, Russia
[3] Siberian State Aerospace University, 660037 Krasnoyarsk, Russia
e-mail: vvv@iph.krasn.ru

In the framework of *t-J-V*- and *t-J*-V* models on triangular lattice by the diagram technique for Hubbard operators found the area of the superconducting phase with a chiral d + id order parameter. It is shown that taking into account the interactions within two coordination spheres, there are two scenarios for occurrence of a gapless phase at the critical concentration of charge carriers x_c. Walkthrough by the concentration of the critical point is accompanied by a topological quantum transition with the change of the topological parameter Q.

Открытие сверхпроводимости в слоистом Na_xCoO_2 в окрестности x=0.3 с T_c=5K [1] вызвало значительный интерес к исследованию двумерных систем с треугольной решеткой. Особое внимание уделялось симметрии сверхпроводящего параметра порядка (СПП). Поскольку симметрия треугольной решетки делает возможным реализацию кирального *d*+i*d* СПП, то важным становится вопрос о наличии (или отсутствия) щели в спектре фермиевских возбуждений такой сверхпроводящей фазы. В работе [2] указывалось, что для потенциала спаривания, реализующегося только для ближайших соседей, сверхпроводящая фаза с *d*+i*d* типом симметрии СПП характеризуется наличием щели во всей области концентраций *x*,.что противоречило экспериментальным данным. Так же в [2] было показано, что потенциал спаривания только для второй координационной сферы может дать бесщелевую сверхпроводимость с киральной симметрией СПП.

В данной работе исследовалась возможность реализации бесщелевой сверхпроводящей фазы в слоистых материалах на треугольной решетке. Бесщелевая фаза представляет интерес при изучении возможности наблюдения майорановских фермионов в спин-синглетных сверхпроводниках с нодальным спектром.

В качестве минимальной модели электронного строения CoO_2-плоскости была выбрана одноорбитальная модель Хаббрада. Для Na_xCoO_2 увеличение концентрации сопровождается заполнением верхней хаббардовской подзоны. При этом актуальное гильбертово подпростран-

ство формируется на базе однократно заполненных электронных состояний $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, а также двоечных состояний $|2\rangle$.

Действующий в этом усеченном пространстве эффективный гамильтониан может быть получен по операторной форме теории возмущений [3]. Эффективная модель, полученная с точностью до членов второго порядка малости по параметру $|t_{fm}/U|$ называется *t-J**-моделью. Её гамильтониан имеет вид:

$$H=\sum_{f\sigma}(\varepsilon-\mu)X_f^{\sigma\sigma}+\sum_f(2\varepsilon+U-2\mu)X_f^{22}+\sum_{fm\sigma}t_{fm}X_f^{2\bar\sigma}X_m^{\bar\sigma 2}+$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{fm\sigma}J_{fm}\left(X_f^{\bar\sigma\sigma}X_m^{\sigma\bar\sigma}-X_f^{\bar\sigma\bar\sigma}X_m^{\sigma\sigma}\right)+H_{(3)}. \qquad (1)$$

Слагаемые верхней строки описывают наличие в системе одноэлектронных и двухэлектронных состояний (ε - одноэлектронная энергия; μ - химпотенциал электронного ансамбля), а также процессы перескоков электронов между узлами треугольной решетки (параметр t_{fm}). Первое слагаемое второй строки гамильтониана учитывает обменное взаимодействие между одноэлектронными состояниями на узлах f и m ($J_{fm}=2t_{fm}t_{mf}/U$). Слагаемое $H_{(3)}$ является трехцентровым оператором и описывает коррелированные перескоки

$$H_{(3)}=-\sum_{\substack{fmg\sigma\\(f\neq g)}}\frac{t_{fm}t_{mg}}{U}\left(X_f^{2\bar\sigma}X_m^{\bar\sigma\sigma}X_g^{\sigma 2}-X_f^{2\bar\sigma}X_m^{\sigma\sigma}X_g^{\bar\sigma 2}\right). \qquad (2)$$

Хотя интенсивность спин-коррелированных перескоков имеет тот же порядок малости, что и обменное слагаемое, в эффективном гамильтониане (1), часто пренебрегают слагаемым $H_{(3)}$, и получают так называемую *t-J*-модель. Иногда *t-J*-модель рассматривается как самостоятельную модель, а не эффективную для модели Хаббрада. При этом соотношение $J_{fm}=2t_{fm}t_{mf}/U$ может не выполняться.

Если в исходной модели Хаббарда учесть межузельное кулоновское отталкивание электронов

$$H_V=\frac{1}{2}\sum_{f\delta}V\left(\hat n_f-\langle\hat n_f\rangle\right)\left(\hat n_{f+\delta}-\langle\hat n_{f+\delta}\rangle\right), \qquad (3)$$

то получим гамильтониан модели Шубина-Вонсовского, а в качестве эффективных моделей будут выступать *t-J*-V* и *t-J-V*-модель соответственно. При процедуре проецирования слагаемое H_V не изменяется, и в эффективные модели войдет в таком же виде (3). Оператор числа электронов на узле *f* определяется выражением $\hat n_f=X_f^{\uparrow\uparrow}+X_f^{\downarrow\downarrow}+2X_f^{22}$.

Для описания сверхпроводящего состояния воспользуемся диаграммной техникой для операторов Хаббарда [4, 5]. С помощью аномальных мацубаровских функций Грина в атомном представлении, после проведения суммирования по мацубарвоским частотам, найдем уравнение самосогласования для сверхпроводящего параметра порядка. Для *t-J-V*-модели уравнение примет вид [4]:

$$\Delta(p)=\frac{1}{N}\sum_q\left(J_{p+q}+J_{p-q}-V_{p-q}\right)\Delta(q)\frac{\mathrm{th}(E_q/2T)}{2E_q}, \qquad (4)$$

где $E_q=\sqrt{\xi_q^2+|\Delta(q)|^2}$ – спектр возбуждений в сверхпроводящей фазе, $\xi_q=\varepsilon+U+\frac{1+x}{2}t_q-\mu$ – спектр хаббардовских фермионов в нормальной фазе, t_q, J_q и V_q – фурье-образы соответствующих интегралов взаимодействия, x – концентрация "двоек", которая связана с плотностью электронов n соотношением $x=n-1$.

Учет слагаемого $H_{(3)}$ приводит к перенормировке спаривательного взаимодействия, обусловленного обменными процессами. В результате, для *t-J*-V*-модели уравнение самосогласования принимает вид:

$$\Delta(p)=\frac{1}{N}\sum_q\left(\tfrac{1-x}{2}\left(J_{p+q}+J_{p-q}\right)-V_{p-q}\right)\Delta(q)\frac{\mathrm{th}(\tilde{E}_q/2T)}{2\tilde{E}_q},$$
$$\tilde{E}_q=\sqrt{\tilde{\xi}_q^2+|\Delta(q)|^2},\qquad \tilde{\xi}_q=\varepsilon+U+\tfrac{1+x}{2}t_q+\tfrac{1-x^2}{4}t_q^2-\mu. \tag{5}$$

Нетрудно убедиться, что решение уравнения для сверхпроводящей щели с *d*+i*d* типом симметрии (орбитальный момент $l=2$) как для *t-J-V*, так и для *t-J*-V*-модели может быть записано в виде суперпозиции

$$\Delta_2(q)=2\Delta_{21}^0\varphi_{21}(q)+2\Delta_{22}^0\varphi_{22}(q), \tag{6}$$

где киральные базисные функции $\varphi_{21}(q)$ и $\varphi_{22}(q)$ соответствуют первой и второй координационным сферам [2, 6].

Тот факт, что ядра уравнений самосогласования расщепляются по импульсам, позволяет подстановкой выражения (6) в уравнения (4), (5) перейти к системе двух алгебраических уравнений для амплитуд:

$$\begin{aligned}(1-A_{11})\Delta_{21}^0-A_{12}\Delta_{22}^0=0,\\ -A_{21}\Delta_{21}^0+(1-A_{22})\Delta_{22}^0=0.\end{aligned} \tag{7}$$

При учете межузельного кулоновского отталкивания только для ближайших соседей, а обменного взаимодействия в рамках двух координационных сфер, входящие в эти уравнения функции A_{ij} определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned}
A_{11}&=(\alpha J_1-V)\frac{1}{N}\sum_q\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x+\frac{1}{2}q_y\right)\left[\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x+\frac{1}{2}q_y\right)-\cos q_y\right]L_q,\\
A_{12}&=(\alpha J_1-V)\frac{1}{N}\sum_q\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x+\frac{1}{2}q_y\right)\left[\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x-\frac{3}{2}q_y\right)-\cos\sqrt{3}q_x\right]L_q,\\
A_{22}&=\alpha J_2\frac{1}{N}\sum_q\cos\left(\sqrt{3}q_x\right)\left[\cos\left(\sqrt{3}q_x\right)-\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x+\frac{3}{2}q_y\right)\right]L_q,\\
A_{21}&=\alpha J_2\frac{1}{N}\sum_q\cos\left(\sqrt{3}q_x\right)\left[\cos q_y-\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x+\frac{1}{2}q_y\right)\right]L_q,
\end{aligned} \tag{8}$$

где $L_q=\mathrm{th}\left(E_q/2T\right)/E_q$, коэффициент α равен 2 для *t-J-V*-модели и $\alpha=1-x$ для *t-J*-V*-модели. Система (7) описывает температурную зависимость $\Delta_2(q)$, а температура упорядочения T_c определяется из существования при $\Delta_2(q)=0$ нетривиального решения уравнения

$$(1-A_{11})(1-A_{22})-A_{12}A_{21}=0. \tag{9}$$

Учет кулоновского взаимодействия приводит к относительному возрастанию вклада второй базисной функции, и за счет этого переход в сверхпроводящую фазу сохраняется, несмотря на то, что подавляется тенденция к куперовскому спариванию, обусловленная только обменным взаимодействием из первой координационной сферы. Перенормировка, обусловленная включением трехцентровых слагаемых, приводит к уменьшению критической температуры.

Важность учета кулоновских корреляций связана, в частности, с дополнительной возможностью индуцирования квантового топологического перехода при увеличении плотности носителей тока. Изменение топологических свойств СП фазы возникает при пересечении поверхностью Ферми нодальных точек параметра порядка. При наличии только одной базисной функции, соответствующей второй координационной сфере, нули СПП располагаются внутри зоны Бриллюэна. При учете взаимодействий из двух координационных сфер ситуация качественно изменяется и положение нодальных точек зависит от отношения апмлитуд Δ_{21}^0 и Δ_{22}^0 (6).

Рассмотрим условия формирования бесщелевой фазы в рамках *t-J-V*-модели.

В отсутствие межузельного кулоновского взаимодействия при увеличении x движение нодальных точек СПП к центру зоны, вызванное изменением отношения $\Delta_{21}^0 / \Delta_{22}^0$, происходит быстрее, чем смещение контура Ферми, и бесщелевая фаза не образуется. В результате, изменение концентрации фермионов в данном режиме не будет сопровождаться квантовым топологическим переходом.

При учете кулоновских корреляций ситуация может значительно измениться. В частности, существует область параметров ($V \sim J_1$), для которой взаимная динамика нодальных точек и контура Ферми меняется качественно. В этом случае нодальные точки смещаются относительно медленно, и контур Ферми успевает их «догнать». При критической концентрации система нодальных точек параметра $\Delta_2(q)$ располагается на контуре Ферми. Таким образом, учет кулоновских корреляций между фермионами Хаббарда из первой координационной сферы не просто подавляет тенденцию к спариванию, а, модифицируя парциальные амплитуды $\Delta_{21}^0 \varphi_{21}(q)$ и $\Delta_{22}^0 \varphi_{22}(q)$, может существенно повлиять на динамику нодальных точек и, тем самым, инициировать топологический квантовый переход в сверхпроводящем состоянии.

В том случае, когда $V \gg J_1$ система нодальных точек становится близкой к системе, определяемой только второй базисной функцией. При этом концентрационное поведение системы соответствует сценарию, описанному в [Zhou], а увеличение кулоновского взаимодействия проявляется лишь в уменьшении температуры перехода и области реализации сверхпроводящей фазы, но не влияет на положение нодальных точек.

Как было показано выше, учет трехцентровых слагаемых приводит к перенормировке спаривательного взаимодействия, что выражается в уменьшении величины критической температуры и области реализации сверхпроводящей фазы. Относительно формирования бесщелевой фазы поведение *t-J*-V*-модели качественно совпадает с поведением *t-J-V*-модели. В отсутствие кулоновских корреляций нодальные точки СПП смещаются к центру быстрее, чем контур Ферми, и их пересечения не происходит. При учете межузельного отталкивания переход в бесщелевую фазу наблюдается, но меньших значениях V ($V \sim \frac{1}{2} J_1$), чем для *t-J-V*-модели. При больших значениях V, не смотря на то, что внутри зоны Бриллюэна существуют нодальные точки СПП, бесщелевая фаза не реализуется, так как сверхпроводимость разрушается раньше, чем контур Ферми успевает их пересечь. Таким образом, сценарий, описанный в [2], в рамках *t-J*-V*-модели не реализуется.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы СО РАН №II.2П, проект 0358-2015-0005.

[1] *Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Dilanian R.A., Sasaki T.* Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers // Nature. 2003. V. 422. P. 53.
[2] *Zhou S., Wang Z.* Nodal d+id pairing and topological phases on the triangular lattice of $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$: evidence for an unconventional superconducting state // Phys.Rev.Lett. 2008. V. 100. P. 217002.
[3] *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды в трех томах. Т. 2 // Киев: Наукова думка, 1970. 520с.
[4] *Зайцев Р.О.* Обобщенная диаграммная техника и спиновые волны в анизотропном ферромагнетике // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 1. С. 207-215.
[5] *Зайцев Р.О.* Диаграммная техника и газовое приближение в модели Хаббарда // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 3. С. 1100-1111.
[6] *Вальков В.В., Валькова Т.А., Мицкан В.А.* Сверхпроводящая фаза ансамбля фермионов Хаббарда с киральным (d+id) параметром порядка на треугольной решетке // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. Вып. 6. С. 399-404

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И МАКРООТКЛИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕЗОСКОПИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ.

И.А. Вербенко, С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, А.В. Грицких, Н.А. Болдырев
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: ilich001@yandex.ru
e-mail: ilich001@yandex.ru

Аннотация.
В этой статье представлены результаты детального исследования ряда многокомпонентных систем на основе ниобатов щелочных металлов, сегнетоэлектриков-релаксоров, феррита висмута. Описаны возможные применения этих материалов в электронной технике.

PHASE DIAGRAMS AND MACRO RESPONSES OF MULTICOMPONENT MACROSCOPICALLY INHOMOGENEOUS MATERIALS WITH SPECIAL ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES.

I.A. Verbenko, S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, A. Gritskikh, N.A. Boldyrev
Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.
e-mail: ilich001@yandex.ru

In this paper, the resultes of the results of careful study of some multicomponent systems based on lead-free alkaline niobates, relaxor ferroelectrics PZN-PT and bismuth ferrite are presented. Possible applications of these materials in electronic technology are proposed.

1. Введение

Сложно организованные на макроскопическом, микроскопическом и мезоскопическом уровне твердые растворы с особыми электрическими и магнитными свойствами составляют основыу компонентной базы современных микро и наноэлектроники. Среди них наиболее перспективные группы представлены бессвинцовыми твердыми растворами на основе ниобатов щелочных металлов [1], мультиферроиков [2] и сегнетоэлектриков релаксоров [3]. Детальное изучение свойств более 30 квазибинарных систем на их основе позволило придти к ниже изложенным выводам.

2. Результаты и обсуждение.

Коэффициент электромеханической связи и механическая добротность – важнейшие характеристики пьезоэлектрически активных сред, высокие значения которых являются совершенно необходимым условием их практического использования в силовых режимах (более 70% применений пьезокерамики в бытовой технике).

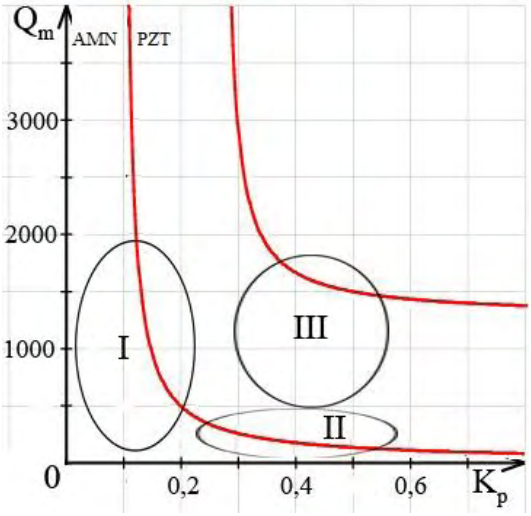


Рис. 1 – Взаимосвязь между механической добротностью и коэффициентом электромеханической связи в различных группах свинецсодержащих и бессвинцовых сегнетоэлектрических керамик.

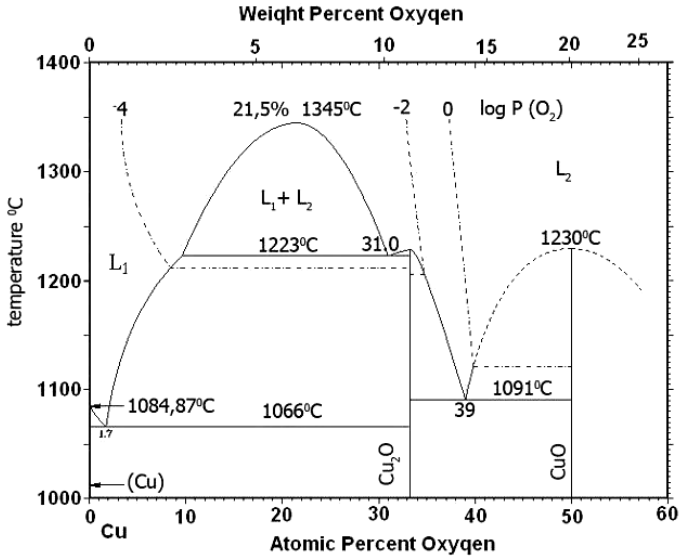


Рис. 2 – Фазовая диаграмма Cu-O.

На рис 1. представлены зависимости иллюстрирующие взаимосвязь между механической добротностью и коэффициентом электромеханической связи для различных групп свинцсодержащих сегнетоэлектрических керамик. Хорошо видно, что во всех случаях эти зависимости имеют форму гиперболы, ограничивающей область экспериментально достижимых значений.

Среди соединений, используемых для модифицирования ниобатов щелочных металлов особое положение занимают колумбитоподобные соединений с формулой ANb2O6. При получении ТР на основе ниобатов щелочных металлов с ними существуют достаточно широкие области гомогенности, размер которых существенно зависит от термодинамической предыстории. При этом, как видно из фазовой диаграммы Cu-O, в подобных системах вероятно образование жидких фаз, активно влияющих на кинетику рекристаллизации (рис.2).

В ходе исследования твердых растворов системы (Na,K,Cu)NbO3 было установлено что предельное соотношение между коэффициентом электромеханической связи и механической добротностью может быть повышено за счет изменения природы рекристаллизационных процессов (от твердофазных к жидкофазным) и соданием квазикомпозитного состояния, влияющего на характер межзеренных границ и доменных перестроек.

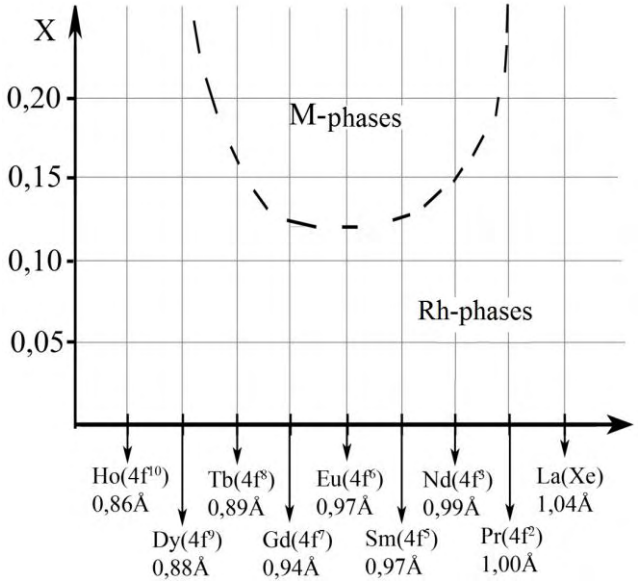


Рис. 3. – Фазовая диаграмма в координатах концентрация модификатора – колличество f-электронов.

Другой перспективной группой объектов являются высокотемпературные мультиферроики такие как феррит висмута. Так на основе изучения керамических твердых растворов на основе феррита висмута, полученных введением редкоземельных элементов было установлено, что при реализации наиболее высокоспинового состояния в ряду лантанойдов увеличивается концентрационная область стабильности низкосимметрийных фаз при комнатной температуре, возникновение которых приводит к разрушению пространственной спиновой модуляции. [4, 5]. Это явление коррелирует с изменением знака спин-орбитального взаимодействия f-электронов (Figure 3).

Исследование диэлектрических свойств феррита висмута позволило также установить, что аномальное поведение его диэлектрических спектров связано с упорядочением точечных дефектов и последующей их агломерацией с формированием зон типа Генье-Престона.

Другим важнейшим классом пространственно неоднородных сред, активно изучаемых современной физикой конденсированного состояния являются сегнетоэлектрики-релаксоры. Наиболее перспективные многокомпонентные среды на основе сегнетоэлектриков-релаксоров представлены соединениями типа AB'B"O3 [6], получение которых осложнено кинетически, за счет формирования устойчивых фаз со структурой пирохлора и, в ряде случаев, термодинамически [7].

Фазовые диаграммы квазибинарных сечений многокомпонентных систем на основе сегнетоэлектриков-релаксоров (Рис. 4) свидетельствуют, что с увеличением содержания титаната свинца поликристаллические мезоскопически неоднородные среды претерпевают постепенную эволюцию от фазовых состояний кубических на макроскопическом уровне к низкосимметрийным, а затем – тетрагональным фазам.

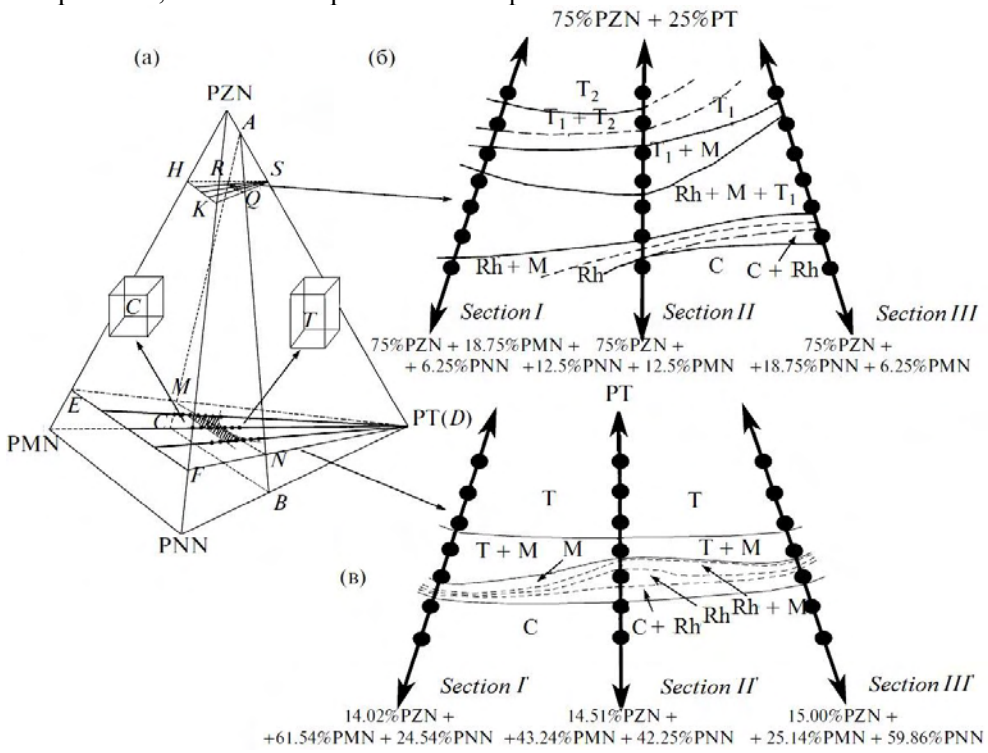


Рис. 4 – Фазовые диаграммы квазибинарных сечений многокомпонентных систем на основе сегнетоэлектриков-релаксоров.

Анализ эволюции электрофизических характеристик твердых растворов изученных систем показывает, что максимальная пьезоактивность твердых растворов наблюдается в многофазных областях, при морфотропных границах между низкосимметрийными и тетрагональными фазами [8]. Кроме того было установлено, что характер процессов диэлектрической релаксации в керамических сегнетоэлектриках-релаксорах определяется не только изменением химического состава, но и в существенной степени зависи от термодинамической предыстории.

3. Заключение

Установленные в ходе работы закономерности позволили разработать новые материалы с экстремальными характеристиками, которые были защищены 18 патентами на изобретения.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (тема № 1927, Задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ).

Список литературы

1. Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Andryushin K.P. Production and dielectric properties of lead-free ceramics with formula $[(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$. *Inorganic Materials.* 2008, *vol. 45*, No 6, pp. 762-768.
2. Reznichenko L.A., Batdalov A.B., Verbenko I.A., O.N. Razumovskaya, Shilkina L.A., Amirov A.A. On the prospects for technical applications of $BiFeO_3$ compounds substituted with rare-earth elements. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2010, *vol. 37*, No. 1, pp. 16-17.
3. Reznitchenko L.A., Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Bokov A.A., Miller A.I., Talanov M.V. Preparation, structure and properties of PZN-PMN-PT ceramics in the composition range of large PZN concentrations. *Ceramics International.* 2012, *Vol.38*, pp. 3835-3839.
4. Verbenko I.A., Gufan Yu.M., Kubrin S.P., Amirov A.A., Pavelko A.A., Aleshin V.A., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Osipenko I.A., Sarychev D.A., Batdalov A.B. The crystal and grain structure and physical properties of $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A=La,Nd) Solid Solutions. *Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics.* 2010, *Vol. 74,* No.8. pp.1141-1143.
5. Miller A.I., Gusev A.A., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A. Properties of Mechanically Activated Bismuth Ferrite. *Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics.* 2012, *Vol. 76,* No. 7, pp. 798-800.
6. Bokov A.A. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. *Solid State Communication.* 2000, *Vol.116*, No. 1, pp.105-108.
7. Chen S.-Yu., Wang Ch-M., Cheng S.-Y. Role of perovskite PMN in the formation and electrical properties of high dielectric $Pb[(Mg_x,Zn_{1-x})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ceramics. *Mater. Chem. and Phys*, 1998, *Vol. 52,* pp. 207-213.
8. Talanov M.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Impact of Ba^{2+} on structure and piezoelectric properties of PMN-PZN-PNN-PT ceramics near the morphotropic phase boundary. *Journal of American Ceramic Society.* 2015, *Vol.98,* No.3, pp. 838-845.

К ВОПРОСУ О МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА И ЭНТРОПИЙНО- ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МАТЕРИАЛОГИИ

А.Д. Верхотуров[1], В.Г. Крюков[2], З.Г. Мирзеханова[1], Л.А. Коневцов[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук,
verhoturov36@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук,
kryukov-vg@mail.ru
[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук,
konevts@narod.ru

Показано, что Дальневосточный федеральный округ – колоссальный источник минерально-сырьевых богатств. Рассмотрены научные подходы к решению рационального их использования, руководящие материалы РАН и правительства, подтверждающие особую значимость в академической науке энтропийно- экологических проблем освоения этих ресурсов. Показана необходимость комплексного научного подхода к изучению производственно-экологического циклического круговорота вещества во “второй природе”, необходимость разработки критериев энтропийной и экологической безопасности.

TO A QUESTION ON MINERAL RESOURCES OF THE FAR EAST AND ENTROPIJNO - ECOLOGICAL МАТЕРИАЛОГИИ

A.D.Verhoturov[1], V.G.Krjukov[2], Z.G. Mirzekhanova[1], L.A.Konevtsov[3]

[1]Федеральное the state budgetary establishment of a science Institute water and environmental problems of Far East compartment of the Russian Academy of Sciences,
verhoturov36@mail.ru
[2]Федеральное the state budgetary establishment of a science Institute of mining of Far East compartment of the Russian Academy of Sciences,
kryukov-vg@mail.ru <mailto:kryukov-vg@mail.ru>
[3]Федеральное the state budgetary establishment of a science Institute of materials technology of the Khabarovsk centre of science of Far East compartment of the Russian Academy of Sciences,
konevts@narod.ru

It is shown that Far East region - an enormous source of mineral-raw riches of our country. Scientific approaches to the decision of their rational use, supervising materials of the Russian Academy of Sciences and the governments is confirming the special importance in the academic science entropic - environmental problems are considered. Necessity of the complex scientific approach is shown, the variant industrial-ecological Cyclic circulation of substance and materials in “the second nature”, necessity of working out of criteria entropic and ecological safety is offered.

Минеральное сырьё – исходное составляющее звено решения энтропийно- экологических проблем Дальневосточного ресурсодобывающего региона.

Российский Дальневосточный федеральный округ обладает огромными запасами полезных ископаемых и представляет собой крупнейшую минерально-сырьевую базу страны. Дальневосточные субъекты РФ имеют обширный перечень видов полезных ископаемых . По разным оценкам на его территории выявлено порядка 65-85 видов рудного и нерудного минерального сырья, из которых осваивается 25-30 (рис. 1).

Цель настоящего исследования заключается в анализе возможности обеспечения минеральным сырьем инновационное направление в металлургии.

Формирование металлургической отрасли, являющейся основой экономики государства на Дальнем Востоке, представляется одной из первоочередных задач его развития. Для этого

имеются определённые предпосылки. В регионе функционирует металлургическое предприятие со сталелитейным и прокатным производством – ОАО «Восток-металл». Компаниями ГК «Петропавловск» начато освоение железо-титанового месторождения Куранахское в Амурской области и готовится к эксплуатации Кимканское и Сутарское месторождения железных руд. На этой базе планируется создание Дальневосточного металлургического кластера. Это крупные базовые структуры черной металлургии. Их развитие требует постоянной поддержки со стороны государства и тщательно сбалансированной стратегии действий каждого комплекса.



Рис.1. Основные виды минеральных ресурсов субъектов ДФО и степень их использования по состоянию на 2005-2010 г.г. [1] (числитель: добываемые; знаменатель: не добываемые).

Вместе с тем, в металлургической отрасли могут функционировать малые предприятия, производящие композиционные, сварочные и наплавочные материалы, ферросплавы, электроискровое легирование, а также малоформатные предприятия, приближенные к местам добычи полезных ископаемых [2]. В последние годы в мировой науке и практике появились разработки по компьютерному объёмному моделированию природного сырья. Эти направления обеспечивают передовой фронт инновационных процессов и достаточно высокую их рентабельность. Следует подчеркнуть, что объёмы минерального сырья для отмеченных направлений промышленности определяются первыми тоннами, реже – десятками тысяч тонн.

В настоящее время в институтах ДВО РАН – материаловедения, машиноведения и металлургии, а также в Дальневосточном государственном университете путей сообщения (ДВГУПС) выполнен значительный объём исследований по получению материалов с использованием методов порошковой металлургии, алюминотермии, электрошлакового переплава, СВС-метода. Изучены возможности комплексного использования сырья месторождений циркония, вольфрама, титана и бора [3-6]. Эти исследования подтвердили возможность производства материалов из местного минерального сырья на участке его добычи.

Методами порошковой металлургии в лабораторном варианте изготовлена композиционная оксидная и боридная керамика на основе бадделеитовых концентратов Алгаминского месторождения [5]. Цирконий обнаруживается в рудах многих комплексных месторождений редкометаллльно-редкоземельного сырья. Такие проявления известны на севере Хабаровского края: Алгаминское месторождение, Арбарастах, Красная Горка, Улканское, Бугундя и др. Наиболее подготовлено для освоения Алгаминское месторождение. В более освоенных районах следует отметить Чергиленское месторождение комплексных бериллий- редкоземельных руд. Содержания оксида циркония в этом объекте в среднем составляет 0,46 %. Учитывая близость желез-

ной дороги и востребованность такого сырья, можно прогнозировать доизучение этого месторождения и последующее его освоение.

Алгаминское месторождение расположено на севере Хабаровского края, в Аяно-Майском районе [7]. К доломитам юдомской свиты нижнего кембрия приурочены циркониевые руды. Рудные тела представляют пологолежащие пласто- и линзообразные залежи в карстовых образованиях. В составе руд отмечаются бадделеит, до 50 %, циркон и гельциркон до 45 %, кварц и карбонаты. Руды комплексные, содержания элементов (в %): оксид циркония 0,1-12; вольфрам до 1,5; иттрий до 0,3; уран до 0,1; гафний – 0,066; ниобий – 0,052; тантал. Запасы оксида циркония категорий C_1+C_2 составляют 73 тыс. т, ресурсы категории P_1 – 200 тыс. тонн. В зоне окисления формируется природный концентрат. Добыча, обогащение, доставка концентрата к местам его переработки, а также получение материалов представляются экономически выгодным предприятием.

В г. Хабаровске, в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ДВГУПС [4, 6], произведены новые сварочно-наплавочные материалы на основе использования шеелитового концентрата месторождений Восток-2 и Лермонтовское. Полученные материалы превосходят стандартные сплавы по изнашиванию в 1,5 раза; по жаростойкости в 1,2-1,5 раза. Разработана технология изготовления железомедных сплавов и лигатур на основе минеральных концентратов месторождений Комсомольского рудного района в Хабаровском крае.

Это направление определяется подготовленностью сырьевой базы таких металлов как вольфрам, медь, молибден, железо, хром, никель и кобальт, алюминий. Месторождения практически всех металлов выявлены в южной части Дальнего Востока. Вольфрам в настоящее время добывается из руд месторождений Восток-2 и Лермонтовское. Приморье ежегодно поставляет на рынок около 4000 т. вольфрамового концентрата.

Месторождение вольфрама Восток-2 находится в северо-западной части Приморского края. Рудные тела локализуются в скарнированных терригенно-осадочных породах мезозойского возраста, прорванных интрузиями гранитоидов и эксплозивными брекчиями. Руды месторождения комплексные, содержат вольфрам (3,9 % оксида вольфрама), медь, свинец, цинк, висмут, кадмий, серебро, золото, таллий и другие компоненты. Минеральные формы вольфрама – шеелит, в меньшей мере вольфрамит. При достигнутом уровне добычи запасов хватит на 8-10 лет.

К этому объекту близки по составу руд Лермонтовское, Скрытое, Малиновское и др, расположенные в северо-западной части Приморья. Подобные проявления выявлены и изучаются в Амурской области (Геткачинское). В недалеком прошлом при добыче золота на Харгинском месторождении попутно получали шеелитовый концентрат. В Хабаровском крае шеелитовый концентрат получали из руд олово-сульфидного месторождения Фестивального. Следует отметить наличие в крае недоизученного месторождения Богучанского.

Вместе с тем, интерес представляют крупнообъёмные проявления сложных по составу вольфрамовых руд в комплексе с другими попутными металлами. К числу таких объектов относится Зимовьинское рудное поле (Северный Сихотэ-Алинь, Ванинский район Хабаровского края). В геологическом строении рудного поля принимают участие нижнемеловые терригенные отложения, прорванные гранитоидами позднемелового возраста. В пространственном положении интрузивных тел, метасоматитов и руд существенная роль принадлежит кольцевым и линейным разломам, формирующим Зимовьинскую интрузивно-купольную структуру. В пределах её «ядра» располагаются три рудопроявления. На двух из них, Пестром и Цокольном, выявлены комплексные золото-вольфрамовые руды. Содержание вольфрама от 0,05 до 4,7 % (среднее – 0,88 %), золота – первые граммы на тонну руды. В руде присутствуют медь, висмут, свинец, цинк, в меньших количествах молибден, олово, тантал, серебро. Авторские запасы оксида вольфрама составляют 19,8 тыс. т, ресурсы – около 80 тыс. тонн. Район достаточно хорошо освоен.

Медь и молибден образуют как собственные месторождения медно-молибден-порфировой формации (месторождение Малмыж в Хабаровском крае), так и участвуют в сложении руд комплексных, чаще всего, олово-сульфидных объектов. К числу последних относятся эксплуатируемые месторождения Комсомольского рудного района (Фестивальное и Перевальное), а также не осваиваемые объекты (Соболиное, Октябрьское).

Наиболее представительным в ряду комплексных является месторождение Фестивальное. Оно располагается в центральной части Хабаровского края. В пределах рудного поля выявлено свыше 30 субпараллельных минерализованных зон дробления и смятия мощностью до 30 метров. Они формируют субмеридиональную зону кварц-турмалиновых тел, секущих меловую туфогенно-осадочную толщу. Эти рудные зоны содержат основные запасы олова, меди, вольфрама и ряда других рудных компонентов. Руды месторождения включают (в %): олово 1,41; медь 0,65-1,48; вольфрам 0,05-0,12; висмут 0,021-0,044; свинец 0,05; цинк 0,11; сера, мышьяк. В повышенных количествах присутствуют (в г/т): индий 18; золото 0,16; серебро 20,0-55,3; скандий, молибден, сурьма, кадмий и другие элементы. По технологическим особенностям руды месторождения Фестивального относятся к труднообогатимым. Основная масса оставшихся от эксплуатации руд Фестивального месторождения, сконцентрирована в зоне Геофизической и насчитывает более 12 000 т. меди. На половину выработано рудное тело Водораздельное. В настоящее время отрабатывается зона Красивая с запасами меди более 50000 тонн.

Достаточно велики перспективы медно-порфирового оруденения. Этот тип объектов до начала XXI века не представлял интереса для горной промышленности Дальнего Востока. Однако разведка рудопроявления Малмыж в Хабаровском крае позволила перевести его в разряд уникального по запасам месторождения. Возможности выявления подобных объектов существуют практически в каждом дальневосточном регионе России.

Месторождение Малмыж представляет протяженную, более 15 км, линейную рудоносную структуру, состоящую из отдельных участков - потенциальных месторождений [8]. Оно пространственно и генетически связано с гранодиоритами и кварцевыми диоритами, образующими штоки размерами от 100х100 м до 1-2 кв. км, а также дайки. Вмещающие породы представлены алевролитами, песчаниками и гравелитами. На участках устанавливаются значительные поля метасоматитов, в границах которых локализуются штокверки двух типов: магнетит-сульфидный существенно медный и кварц-сульфидный золото-медный. Первичная рудная минерализация представлена гнездами, вкрапленностью и прожилками магнетита, пирита, халькопирита, в подчиненном количестве отмечаются борнит, сфалерит и пирротин, галенит, очень редко молибденит. Самородное золото присутствует в виде очень мелких выделений, 3-5 мкм, в халькопирите, магнетите, пирите.

Расположение большинства рудных тел контролируется разрывными нарушениями преимущественно северо-восточного простирания. В рудных интервалах мощностью от 140 м до 474 м фиксируются «струи» мощностью от 18 до 140 м, обогащенные медью и золотом. Наиболее перспективными считаются проявления "Центральное", "Долина" и "Плоское", в пределах которых рудная минерализация осталась не оконтуренной как по площади, так и на глубину (при максимальной глубине скважин 476 м). Авторские запасы и ресурсы, категории C_2 и P_1, составляют 5,7 млн. т меди и 230 т золота при средних содержаниях меди 0,4 % и золота 0,1-0,3 г/т.

Никель и кобальт: Медно-никелевые месторождения, представленные рудами пирротин-пентландит-халькопиритового состава, выявлены на границе Хабаровского края и Амурской области. В пределах Восточной Становой зоны установлена никеленосность тел мафит-ультрамафитов [9]. Запасы подготовлены на месторождении Кун-Маньё. Содержания основных компонентов: никель 0,5-1,0 (до 1,5) %; кобальт и медь – десятые доли процента. Запасы категорий C_1 и C_2 составляют (тыс. тонн): 121,9 никеля; 2,2 кобальта и 23,7 меди, а также 3,8 т платины и платиноидов. Во вкрапленных рудах содержание суммы платиноидов составляет 1 г/т, в брекчированных и сплошных рудах достигает 4 г/т.

Проявления никеля установлены в Амурской области – Лукиндинское и другие, но промышленная ценность их невелика.

Источником алюминия могут служить вторичные кварциты (алунитовая фация), анортозитовые массивы, силлиманитовые сланцы. Наиболее подготовленным для освоения считается Шелеховское месторождение вторичных кварцитов. Объект располагается в освоенном районе, в 20 км от ст. Шелехово. Вторичные кварциты развиваются по позднемеловым эффузивам кислого состава. Авторские запасы алунита по категории C_2 превышают 4,64 млн. т. Состав руд довольно прост: главные минералы – кварц, алунит, пирофиллит, серицит, попутные – пирит, гематит, рутил, гидрослюда, диккит, диаспор, андалузит. Содержание алунита колеблется в пределах от 15-20 до 50-60%. Среднее содержание составляет 28,3%. Запасы оксида алюминия составляют 1,69 млн. тонн.

Перспективны для получения глинозема анортозиты. Это комплексные железо-титан-фосфорные руды со значительным количеством алюминийсодержащих минералов андезина и лабрадора (содержание оксида алюминия 27-32 %) во вмещающих андезинитах. Такие месторождения известны в Амурской области (Куранахское, Большой Сейим) и Хабаровском крае (Маймаканское, Богидэ, Гаюмское, Урожайное и др.). В 2009 году начато освоение Куранахского месторождения. Андезиниты складируются в отвалах. Технологические исследования таких пород во Всесоюзном алиминиево-магниевом институте (ВАМИ) показали принципиальную возможность извлечения из них глинозема.

В качестве флюсов использовались графит, флюорит, гранит. Это направление также достаточно хорошо обеспечено минеральными ресурсами. Наиболее доступны граниты. Практически во всех дальневосточных субъектах эксплуатируются карьерами месторождения гранитов. Остальные компоненты в концентрированном виде встречаются реже. Число подготовленных для освоения объектов не превышает двух десятков.

Графит в настоящее время не добывается, но имеются месторождения в ЕАО (Союзное, Сутарское, Бирское и др) и в Приморском крае (Тургеневское). Месторождение Союзное относится к числу крупнейших в России по запасам графита. Рудой считаются графитсодержащие породы, в которых количество углерода превышает 5%. Они наблюдаются в виде тел мощностью от нескольких десятков метров до 550 метров. Запасы графита по объекту оцениваются в 1044 млн. тонн. Главными минералами графитсодержащих пород являются кварц и графит, второстепенными полевой шпат, биотит и флогопит, а также пирротин. В меньших количествах отмечаются актинолит, роговая обманка, эпидот хлорит, серицит, пирит, халькопирит, магнетит.

Флюорит добывался на месторождении Вознесенском, расположенном в Приморском крае. После кризиса 2008 г эксплуатация периодически прекращается из-за убыточности предприятия. Месторождение считается одним из крупнейших в России по запасам: в недрах и хвостах, осталось более 20 млн. т. флюорита. Оруденение локализуется в нижнекембрийских известняках, прорванных массивом лейкократовых гранитов вознесенского комплекса. Рудная зона имеет протяженность около 1,5 км. Морфология рудных тел – залежи, штоки. Границы их проводятся по изоконцентрате флюорита в 20 %. В рудах установлены флюорит, кварц, карбонаты, литиевые слюды, топаз, а также тантало-ниобаты, берилл, сфалерит, касситерит. В качестве примесей отмечаются рубидий и цезий. На фланге главного рудного тела обособляются сфалеритовые руды.

Такое же комплексное оруденение устанавливается на соседнем Пограничном месторождении плавикового шпата. Более сложный состав руд свойствен Лагерному месторождению (F, Be, W, Ta, Nb, Sn, B, Zn, Pb), расположенному в пределах этого рудного района.

Известны также комплексные с флюоритом месторождения олова (Хинганское в ЕАО, Тигриное, Арсеньевское, Искра и др. в Приморье, Правоурмийское в Хабаровском крае), бериллия (Преображеновское в ЕАО, Учаминское в Хабаровском крае), вольфрама (Богучанское в Хабаровском крае, Забытое в Приморье, Гетканчинское в Амурской области).

Таким образом, научно-исследовательскими институтами Хабаровского и Приморского краев осуществлены комплексные работы по использованию минерального сырья и отходов без существенной их переработки для получения материалов и изделий. При этом были объединены усилия геологов, горняков, материаловедов, механиков, экологов и экономистов. Новым представляется выбор технологий, исключающих использование различных химикатов, прежде всего кислот и щелочей и замена их перспективными технологиями концентрированных потоков энергии (дугового, искрового разрядов, плазмы, методов порошковой металлургии).

На Дальнем Востоке России сформирована научная и опытно-экспериментальная основа развития металлургической отрасли, включающей не только традиционное сталелитейное и прокатное производства, но и инновационные направления. В их числе следует отметить производство композитов, сварочных и наплавных электродов, ферросплавы, электроимпульсное легирование, малоформатные предприятия, территориально совмещенные с горнодобывающими комплексами. Реализация новых направлений не требует больших капитальных затрат, крупных инвестиций в горнодобывающую промышленность, сооружение мощных перерабатывающих предприятий.

Высокотехнологичная продукция получается из сырья или рудных концентратов месторождений циркония, титана, вольфрама, бора. При производстве используется весь комплекс элементов составляющих руду. Продукция по качественным характеристикам превосходит лучшие мировые образцы, произведенные из чистых металлов или их соединений. Для получения относительно чистых металлов предусматривается территориальное совмещение малоформатных перерабатывающих комплексов с ГОКами.

Таким образом, ресурсодобывающий ДВ регион представляет собой колоссальный источник богатств нашей страны, во многом несоизмеримый с другими ресурсодобывающими регионами мира. Рациональное использование ДВ региона есть прямой путь к превращению России в передовую богатейшую державу Земли.

Руководящие материалы РАН и правительства отражающие энтропийно- экологические аспекты в приоритетных направлениях науки.

Если не оказывать влияния на развитие человеческой цивилизации, то при сохранении современного подхода к её развитию, на наш взгляд, существует только два пути её будущего (рис. 2). Первый связан с отсутствием комплексного решения проблем ресурсодобывающих регионов, глобальных проблем человечества (ГПЧ) и сохранением приоритета научно- технического прогресса, когда человечеству грозит небытие. В связи с этим существует необходимость изменения направления вектора развития человечества и, в первую очередь, изменения вектора развития науки, в том числе науки о материалах. Поэтому второй путь связан с общечеловеческим прогрессом, дальнейшим развитием человеческой цивилизации и возможен при новом подходе к науке о материалах, приоритете нравственности, решении энтропийно- экологических проблем при создании материалов и “второй природы” из них.



Рис. 2. Пути развития человеческой цивилизации.

Важно отметить, что планы РАН, Распоряжения правительства показывают понимание и большую озабоченность разработчиков в комплексных исследованиях и развитии наук о материалах, получении изделий (“второй природы”) из них в условиях экологического равновесия.

Так, в “Приоритетных направлениях” развития науки, технологий и техники в РФ, являющихся одним из основных инструментов государственной политики в области развития науки и технологий (Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 2899; от 30.03.2002. № Пр-576) говорится о приоритетах наук о жизни, наук о рациональном природопользовании.

В “Перечне критических технологий РФ” (Указы Президента РФ от 07.07.2011 г. № 988; от 30.03.2002.№ Пр-578) говорится о приоритете развития и использования технологий разведки, разработки месторождений полезных ископаемых, технологий их добычи, не оказывающих губительного влияния на состояние окружающей среды, о заинтересованности в создании технологий предотвращения загрязнения, обезвреживания техногенных сред, комплексном освоении месторождений, глубокой переработке сырья, предупреждения чрезвычайных ситуаций, переработки и утилизации отходов, создании и обработки композиционных и керамических материалов, технологий для металлургических мини-производств.

В государственной программе РФ “Развитие науки и технологий” на период до 2020 года (Распоряжение Правительства РФ от 03.12.2012 г. № 2237-р до 2020 г.), говорится о необходи-

мости проведения комплексных теоретических и экспериментальных исследований по созданию новых процессов и перспективных материалов рационального природопользования.

В Программе фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013-2020 г. (Распоряжение правительства РФ от 03.12.2012 № 2237-р) говорится о необходимости глубокой переработки минерального сырья (с. 110, с. 177), инновационных процессах для его глубокой переработки, комплексной переработке месторождений полезных ископаемых при глубокой переработке минерального сырья (Приложения: 3, с. 28; 5, с. 12, 18; 6, с. 16). Показана необходимость развития методов нахождения энтропийных характеристик (с. 6), энтропийных моделей (с. 16). Говорится также о необходимости рационального освоения природных ресурсов (с. 54), рациональном природопользовании (с. 99), рациональном природопользовании и охране окружающей среды (с. 109), рациональном природопользовании и устойчивом развитии (183), экологическом обосновании условий и инновационных принципов рационального природопользования, обеспечивающих устойчивое развитие (с. 184, а также в Приложениях: 4, с. 8, 19, 30; 5, с. 6, 12, 19; 6, с. 4, 9, 18; 7, с. 9, 11, 16).

В “Плане фундаментальных исследований РАН на период до 2025 г. указаны важнейшие научные проблемы. Среди них: разработка технологий превращения альтернативного и возобновляемого сырья в продукты народно-хозяйственного назначения; разработка новых принципов и методов комплексной переработки нетрадиционного сырья, разработка основ научной стратегии рационального и поддерживающего природопользования. Решение этих проблем связывается с разработкой новых технологий, среди которых: “разработка технологии создания материалов и изделий на использовании высококонцентрированных потоков энергии”; “применение импульсной плотной плазмы для создания новых материалов”; “разработка плазменных устройств”; “мощных компактных лазеров для технологических применений”; “разработка предложений к государственной политике комплексного развития Сибири, Севера и ДВ”.

В докладе РАН 2014 г. Президента РАН Е.И. Фортова (подготовленном совместно с отделениями РАН) отмечено, что по прежнему большой интерес будут вызывать: исследования фундаментальных проблем нетрадиционных технологий лазерного излучения для получения материалов с новыми заданными функциональными свойствами; разработкой плазменных технологий для создания новых, в том числе композиционных, материалов с заданными физико-химическими свойствами (актуальность подобных технологий связана с их потенциальными возможностями стать заменой традиционным технологиям, с. 21), что по-прежнему актуальными останутся исследования глобальной структуры и эволюции нашей Вселенной от момента первоначального взрыва до современной эпохи (с. 25). В числе важнейших научных проблем говорится о создании основ рационального природопользования и охраны окружающей среды, проведении фундаментальных исследований в области наук о материалах, разработке научных основ создания новых материалов с заданными свойствами и функциями (с. 41), фундаментальные исследования в области материаловедения в интересах страны (с. 42). Отмечено, что важной особенностью наук является теснейшая и неразрывная связь фундаментальных проблем с вопросами устойчивого и безопасного развития человеческого общества, решением проблем восполнения минерально-сырьевых ресурсов страны (с. 61).

В докладе особо выделено направление комплексного освоения и сохранения недр Земли, инновационным процессам глубокой переработки минерального сырья с ориентацией на решение фундаментальных и прикладных проблем эффективного, технологически безопасного и максимально экологически чистого производства (с. 72). Отмечено, что задачи современной науки состоят в междисциплинарном анализе, установлении закономерностей взаимодействия общества и окружающей среды, позволяющих научно обосновать пути природопользования, создания основ стратегии экологически безопасного и устойчивого развития страны и её регионов (с. 77), в междисциплинарном анализе состояния природы и создания основ стратегии экологически безопасного и устойчивого развития страны и её регионов (с. 78). А также в создании новых основ регионального развития на базе инновационного развития России, развитии технологий, учитывающих ресурсный потенциал и инновационную привлекательность территорий, создании новых экологически безопасных технологий рационального природопользования (с. 79), что важной государственной задачей является поиск, добыча и обогащение полезных ископаемых, экологически безопасных технологий использования природных месторождений полезных ископаемых (с. 81). А также создания инновационных технологий добычи и

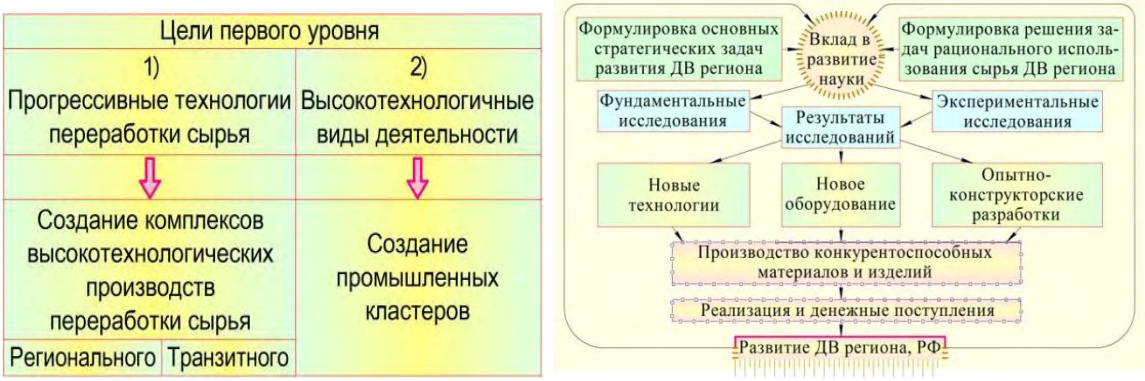
комплексной переработки минерального сырья, получение новых знаний в соответствии с требованиями ресурсосбережения, промышленной и экологической безопасности (с. 83). Отмечено, что применение новых технологий становится тем более важным, чем большую роль начинает играть интеллектуальное соперничество экономических систем всех уровней в сфере поиска и реализации стратегий устойчивого развития (с. 84).

Таким образом, руководящие материалы РАН и правительства подтверждают особую значимость и первостепенное значение в академической науке энтропийно- экологических проблем. Следует также отметить, что замеченное нами направление развития человеческой цивилизации к благу через решение ГПЧ в руководящих материалах РАН и правительства не имеет обобщённое и сконцентрированное выражение, а “размазано”, зачастую сформулировано “на подсознательном уровне” при определении приоритетов науки в различных областях. Тем не менее, данные материалы могут быть основой утверждения приоритетного направления науки сегодня, решения её первоочередных энтропийно- экологических проблем.

Подходы к устойчивому развитию ресурсодобывающих регионов.

Можно утверждать, что подавляющее число ресурсодобывающих регионов, стран стремятся стать не поставщиками на рынок сырья, а поставщиками материалов, изделий, стать промышленно развитыми регионами, странами [10]. Это в полной мере относится к Дальневосточному региону РФ – Тихоокеанской России [11-13]. В соответствии с синтезом научно-технических и экономических прогнозов Тихоокеанской России до 2050 г. [12], идеи устойчивого развития с использованием циклического круговорота вещества и материалов во “второй природе” (ЦКВМ) [14-17] и собственных выводов на этой основе, предложена основная концепция устойчивого развития ДВ региона на базе “новой индустриализации”. Такая концепция должна включать создание “...на Дальнем Востоке динамичного промышленного комплекса на основе использования прогрессивных технологий переработки сырья и высокотехнологических видов деятельности” [13] и включает в себя двухуровневую целевую область, в которой особо выделяются цели первого уровня (рис. 3-а).

Целевая область первого порядка включает как использование высокотехнологических производств по переработки сырья, так и таких производств в других отраслях промышленности. На наш взгляд, путь к устойчивому развитию ДВ и других ресурсодобывающих регионов к достижению целей первого уровня должен проходить через вклад в науку (рис. 3-б), особенно в науку о материалах и “новую индустриализацию”. Подразумевается, что “новая индустриализация – это воссоздание промышленной структуры, ориентированной на кооперационность взаимодействия с внутренними и внешними агентами, опираясь на эксплуатацию сырьевых ресурсов, так и на новые, в том числе наукоёмкие виды деятельности и продукты” (с. 271) [13].



а) *б)*

Рис. 3. Цели первого уровня (*а*) и возможный путь устойчивого развития ДВ региона (*б*).

Однако вышеуказанные прогнозы, планы по дальнейшему развитию ресурсодобывающих регионов, в том числе и Дальневосточного, слабо связаны, либо совсем не связаны с национальной экологической доктриной РФ [18, 19], что может привести к невосполнимой потере весьма богатой природы ДВ региона. С учётом достижения целей первого уровня и устойчивого развития региона, мы предполагаем, что “новая индустриализация” – это получение материалов из минерального сырья (МС) в регионе его добычи с использованием оборудования и тех-

нологий, обеспечивающих его комплексную рациональную переработку в экологически приемлемых условиях, исключающих использование энергозатратных, экологически опасных химических, пиро-, гидро-металлургических производств. При этом технологии и оборудование позволяют получать материалы из МС на мини- предприятиях. К таким высокотехнологическим методам относятся процессы, использующие для обработки МС концентрированные потоки энергии и методы порошковой металлургии. Получение материалов из МС должно соответствовать критериям энтропийно-экологической материалогии. [20].

Кроме того вышеуказанные прогнозы и планы должны учитывать и нарастающее влияние глобальных проблем человечества, в том числе катастрофическое уменьшение запасов невозобновляемых ресурсов и решение экологических проблем. В [21] утверждается, что в рамках действующей парадигмы развития человеческой цивилизации "именно отрасли промышленности, производящие материалы, являющиеся основой развития цивилизации XX в. заложили основу экологических кризисов и конечной гибели всего живого на Земле". Существующие подходы в науке о материалах не могут решить назревшие глобальные проблемы. В [22] в этой связи предлагается новая модель горнорудного и металлургического производства, основанная на традиционной задаче: 1) Перманентное обеспечение промышленности минеральным сырьем (МС) за счёт изыскания новых месторождений, переработки сбалансированного МС, рационального и комплексного его использования, разработки оборудования для этого, создания новых видов сырья с высокой реакционной способностью. 2) Перманентное обеспечение сырьём, полученным из отходов обеспечивается за счёт рециркуляции материалов, создания центров по переработки бытовых и промышленных отходов, создания материалов с высоким уровнем свойств. 3) Сохранение окружающей среды, что должно обеспечиваться за счёт создания специального оборудования, использования замкнутого производства материалов, использования разомкнутого круговорота вещества и материалов во "второй природе".

В связи с этим требуются новые подходы, в том числе комплексный подход, методологические предпосылки в формировании новой науки о материалах, включая применение достижений геологии, горного дела, металлургии и физикохимии, обозначенной ещё М.В. Ломоносовым в его основной работе [23]. Попытки такого подхода к решению комплексной проблемы устойчивого развития предприняты в ряде ведущих стран [14-17] и заключаются в анализе движения вещества и материалов во "второй природе".

Новый подход к проблеме устойчивого развития стран в условиях резкого снижения запасов невозобновляемого сырья и ухудшения экологической обстановки начал рассматриваться в США [14] и Германии [15-17]. В приведённых работах рассматривается циклическое движение добываемого исходного сырья для получения материалов и готовой продукции из него, эксплуатации изделий, а затем превращение их в отходы, и далее переработки отходов для получения из них новых материалов. Весь ЦКВМ разбивается на ряд участков (этапов). Условно ЦКВМ можно подразделить на сырьевой и промышленный этапы. Следует отметить, что в работах [14-17] значительное место занимают исследования промышленного участка и проблемы переработки промышленных отходов, тогда как сырьевой, исследования которого особенно важны для ресурсодобывающих регионов, стран, практически не изучается. В этих работах не рассматривается относящаяся к сырьевому участку цепочка ряда взаимосвязанных наук, конечной целью которых является получение материалов и изделий из них (составляющих звеньев "второй природы"). В свою очередь данная цепочка явно прослеживается и тесно связана с проблемой равновесного состояния биосферы, решением проблем экологии (рис. 4).



Рис. 4. Цепочка связей комплексного подхода получения материалов из МС.

Вторым недостатком вышеуказанных работ является то, что отходы учитываются и изучаются только при выходе из строя изделий или их поломке, тогда как в результате преобразования исходного сырья в материал и материала в изделие – отходы существуют на каждом цикле ЦКВМ [24]. В связи с этим нами предложен новый вариант производственно- экологическо-

го ЦКВМ, учитывающий особенности сырьевого участка применительно к ресурсодобывающим регионам.

Производственно- экологический ЦКВМ во “второй природе”.

В производственно-экологическом ЦКВМ во “второй природе” мы выделили 10 составляющих циклов (рис. 5), связанных с процессами получения и переработки отходов (1-9).

В предложенном варианте производственно-экологического ЦКВМ показаны новые циклы сырьевого этапа. Сырьевой участок состоит из циклов “С-Д-О”. Предполагается, что твёрдые, жидкие, газообразные отходы каждого цикла собираются в определённых местах “Ц” (сырьевых подцентрах). Замечено, что расстояние (время) между циклами L_i и расстояние (время) каждого цикла l_i сырьевого участка должны быть минимальными. Эффективность добычи сырья, его переработки, получения материалов будет тем выше, чем меньше значения (L, l)→ (L_{min}, l_{min}). Исключение составляют лишь циклы “И-В” – использование изделий до выхода из строя, длительность которых должна быть наибольшей, ограниченной лишь “моральным старением”, когда на смену прежнему средству деятельности появляется новая, более совершенная его конструкция.

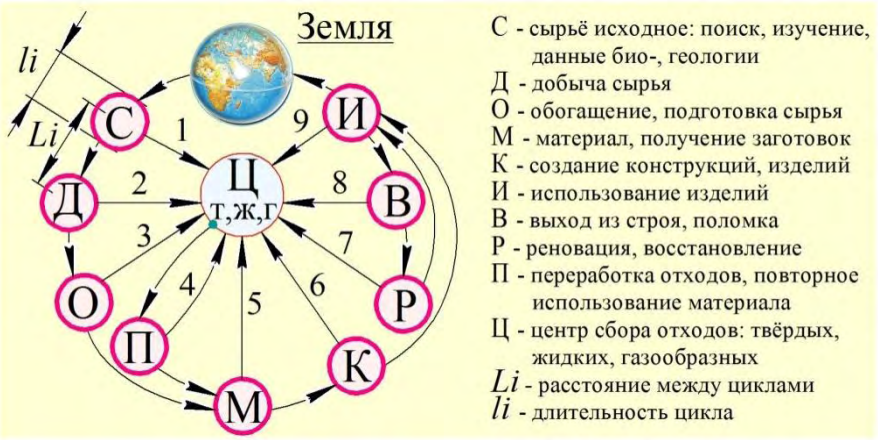


Рис. 5. Производственно-экологический ЦКВМ во “второй природе”.

В связи с этим можно предположить, что наибольшая эффективность переработки сырья и получения материалов будет в том случае, когда все процессы на сырьевом участке будут осуществляться в регионе добычи исходного сырья. При этом эффективность каждого цикла на сырьевом участке будет наибольшая при использовании высоких технологий.

Для комплексной характеристики весьма сложных процессов добычи сырья его переработки и получения материалов, а также изменения экологической обстановки в [9] используется учение Л. Больцмана, который расширил знания о теплоте и энтропии.

Энтропия – важнейшая характеристика сырьевого участка ЦКВМ.

При большой длительности процессов в неуправляемых системах возникновение порядка маловероятно, напротив, с большой вероятностью следует ожидать возникновение беспорядка. В силу данного обстоятельства энтропию можно определить как меру беспорядка, теплоты или статистической вероятности конфигураций средств деятельности (природы или человека: созидания-разрушения). Возникновение порядка с большой степенью вероятности следует ожидать при направленной, разумной и научно обоснованной деятельности человека.

Энтропия как мера хаоса и порядка рассматривается как важнейшее универсальное, взаимосвязанное и взаимодополняющее понятие, характеризующее сложные системы самой разнообразной природы [25]. С развитием открытых систем стало понятно, что “среди различных функций только энтропия (S) обладает совокупностью свойств, позволяющей использовать её в качестве меры неопределённости (хаотичности) при статистическом описании процессов в макроскопических системах” [26].

При разумной, научно обоснованной деятельности человека по функционированию производственно-экологического ЦКВМ нет места разрушительным и необратимым процессам в окружающей среде. В этом случае результаты деятельности человека должны быть научно обоснованными и являться предметом изучения науки о материалах и экологии с учётом ком-

плексного подхода (рис. 4). Промышленное производство материалов и их использование от "рождения и до смерти" (от первоначального этапа преобразования исходного материала до утилизации изделий и отходов) не будут приводить к изменениям в биосфере. При этом производственно- экологические ЦКВМ не будут источниками так называемого "теплового" загрязнения атмосферы, изменения её химического состава, а также почвы и воды, радиоактивного загрязнения, увеличения энтропии биосферы. Для достаточно закрытых процессов производства, например переработки отходов металлов, общее повышение энтропии будет минимальным.

Напротив, в случае открытого процесса, например добычи МС, сжигании углесодержащих веществ и материалов, энтропия резко увеличится, т.е. будет произведена неупорядоченность при движении материи от исходного сырья к изделию. При отсутствии научно обоснованного подхода к созданию составляющих звеньях производственно-экологического ЦКВМ, без осуществления их направленного функционирования, энтропия естественной природы S будет повышаться от начального этапа ЦКВМ S_o до конечного S_n, то есть на всех этапах преобразования материи и создания "второй природы". При этом необходимо учитывать не только использование энергии (тепла), но и перераспределение материя, например, появления CO_2, CO_3 и других газов, выделяющихся в атмосферу, солей соединения азота, тяжёлых металлов, загрязняющих, воду, почву.

Поэтому, в настоящее время уже на начальной стадии использования малоизученного производственно-экологического ЦКВМ необходимо отметить о назревшей потребности в выработке критериев оценки направления человеческой деятельности в биосфере с учётом энтропийных показателей.

Как известно, основой неравновесной термодинамики является уравнение баланса энтропии:

$$dS=d_eS+d_iS,$$

где: d_eS – изменение энтропии, обусловлено влиянием внешней среды (например, действием теплового потока); d_iS – изменение энтропии вследствие протекания внутренних необратимых процессов.

Выражение (1) можно записать для ресурсодобывающих регионов (стран), даже для "мирового хозяйства" [21]:

$$d_xS=d_eS+d_bS+d_{ix}S,$$

где: d_eS – изменение энтропии за счёт поступления солнечной энергии; d_bS – изменение энтропии за счёт эксплуатации ресурсов биосферы; $d_{ix}S$ – за счёт внутренних необратимых процессов.

Тогда для промышленности, где используется энергия в основном за счёт сжигания органического топлива, можно приближённо записать [27]:

$$d_nS=d_{ni}S+d_bS,$$

где: $d_{ni}S$ – увеличение энтропии в связи с загрязнением биосферы, повышением концентрации вредных газов в воздухе, тяжёлых металлов в воде, почве и т.д., ростом тепла в биосфере, изменении климата.

В связи с приведёнными данными можно рассмотреть вопрос изменения энтропии на сырьевом участке производственно- экологического ЦКВМ.

Изменение энтропии на сырьевом участке ЦКВМ.

Для каждого цикла сырьевого участка производственно- экологического ЦКВМ, например, первого, изменение энтропии можно записать:

$$S_1 = S_0 - S_a = \int_0^A \frac{dQ}{T},$$

где: So – энтропия начального этапа ЦКВМ (точка "*0*"); Sa – энтропия в конце первого цикла ЦКВМ, T – температура; dQ – изменение количества теплоты, сообщенной системе.

Тогда изменение энтропии на сырьевом участке представляет сумму элементарных изменений внесённых его циклами за счёт возмущающего действия на биосферу отходов, появляющихся на каждом из них.

Однако при практическом использовании данных по изменению энтропии, показатели можно рассматривать применительно как для "мирового хозяйства", так и страны, региона, отдельного горнодобывающего или перерабатывающего предприятия. В этом случае могут изме-

няться подходы к её определению а также количеству циклов. Так в работе [15] предлагается определять энтропию цикла:

$S_n = P_э\ t_и / T_ц$,

где: $T_ц$ – длительность цикла, $P_э$ – уровень эксплуатационных свойств материала, $t_и$ – продолжительность эксплуатации.

Следовательно утверждается, что продолжительность цикла обратно пропорциональна энтропии, т.е. $L(l)=1/S$, что ещё раз доказывает, что немецкие и американские исследователи рассматривают только промышленный участок, тогда как на сырьевом участке соблюдается обратное соотношение: $L(l)= f(S)$.

В большинстве случаев для ресурсодобывающих регионов наблюдаются не изолированные от биосферы составляющие звенья ЦКВМ, циклы: “С→ Д→ О” (рис. 4). Кроме того, после цикла “О” обогащённое сырьё отправляется для получения материалов (цикл “М”) в другие регионы или даже страны. Затем полученные материалы и изделия из них отправляются в соответствии с циклами “М→ К→ И→ В→ Р→ Ц” в другие регионы и страны с образованием очень сложной схемы движения сырья, материалов, вещей, получением отходов на каждом цикле и увеличением энтропии биосферы. В этом случае расчёт энтропии представляет чрезвычайно сложную задачу. Её решение необходимо начинать с простых случаев, например с анализа и расчёта каждого цикла сырьевого этапа с включением в него цикла получения материалов в регионе добычи исходного сырья, что представляет перспективу развития ресурсодобывающих регионов.

Следовательно, идеальным случаем для снижения энтропии при производстве материалов и изделий является сокращение расстояния между циклами и самих циклов на сырьевом участке, а на промышленном участке – сокращение самих циклов и расстояний между циклами. Это возможно, если ЦКВМ осуществляется в одной стране или её регионе, что является приоритетом для ресурсодобывающих регионов, стран. Кроме того, уже на современном этапе научно-технического развития для ресурсодобывающих регионов возможно создание изолированных от биосферы (не замкнутых на неё) циклов ЦКВМ: “С→ Д→ О”, совмещённых с циклом “М” (получение материалов), что является предметом изучения энтропийно-экологической материалогии [20].

Критерии энтропийной и экологической безопасности сырьевого этапа ЦКВМ.

Решение проблемы энтропийной безопасности должно включать учёт возмущающих факторов биосферы от деятельности человека по созданию “второй природы”. При этом наибольшее возмущение появляется при функционировании циклов сырьевого участка производственно- экологического ЦКВМ. При их функционировании – добыче сырья, его переработке, получении материалов, а также хранении отходов – наблюдаются наибольшие энергетические затраты и вещественные выделения. В связи с этим нами предлагается для решение проблемы энтропийной безопасности использовать три вызывающих возмущение биосферы направления: 1) затраты энергии (энергетическое); 2) выделение вредных веществ (вещественное); 3) накопление отходов (их воздействие).

В связи с этим можно предложить энтропийный показатель, который должен учитывать не только выброс в биосферу тепла, выброс активного вещества в атмосферу в землю и воду, но и влияние отходов на экологичекую безопасность региона:

$S_э = S_e + S_x + S_{от}$,

где: $S_э$ – экологический показатель повышения энтропии в регионе (местности) при добыче, переработке сырья и получения материалов; S_e – энтропийно- экологический показатель, учитывающий выделение энергии при добыче сырья, его переработке, получении материалов; S_x – энтропийно- экологический показатель, учитывающий выброс веществ в атмосферу, землю, воду; $S_{от}$ – энтропийно-экологический показатель, учитывающий негативное влияние отходов на биосферу.

При энергетическом направлении изучения этропийно- экологического показателя нами предлагается показатель $S_э$ – отнесение затрат энергии на добычу сырья, его переработку и получение материалов, отнесённых к единице объёма добываемого сырья, а также переработанного сырья и полученных после обогащения концентратов и полученного материала:

$K_э = E/V$,

где: E – энергия затраченная на добычу минерального сырья, его переработку, получение материалов; V – объём сырья, концентратов, материалов.

В этом случае можно определить коэффициент эффективности использования энергии K_e, который обратно пропорционален повышению энтропии:

$K_e = S_э / K_u$,

где: K_e – коэффициент эффективности использования энергии при использовании отдельной технологии или отдельного цикла ЦКВМ; K_u – то же для лучших мировых достижений.

В случае $K_e > 1$ неэффективное использование энергии, приводящее к значительному повышению энтропии, при $Ke \leq 1$ – эффективное.

Для расчёта K_e необходимы данные по энергетическим затратам на используемое оборудование по добыче, обогащению, переработке, перемещению сырья, материалов внутри цикла и между циклами, а также объём добываемого сырья, концентратов, полученных материалов.

При вещественном направлении определения энтропийно- экологического показателя проводится учёт вещества, поступающего в биосферу (атмосферу, почву, воду), установление предельно допустимых значений концентраций (ПДК), известных практически для всех элементов и соединений. В связи с этим при выполнении каждого цикла ЦКВМ, каждой технологии необходимо осуществлять определение степени загрязнения атмосферы, почвы и воды:

$K_в = K_д / ПДК_i$,

где: $К_в$ – энтропийно- экологический показатель загрязнения атмосферы, почвы и воды; $К_д$- действительное содержание элемента или соединений в атмосфере, почве и воде; $ПДК_i$ – предельно допустимая концентрация отдельных i-х элементов или соединений в атмосфере, почве, воде.

При $K_в > 1$ в системе повышается энтропия биосферы, повышается экологическая опасность; при $K_в < 1$ система обладает экологической безопасностью.

При изучении энтропийно- экологических показателей от действия получаемых на сырьевом участке ЦКВМ отходов и их хранении необходимо иметь данные по составу (химическому, фазовому, гранулометрическому) не только отходов, но и добываемого сырья и их объём. На основании этих данных можно определить ряд энтропийно- экологических показателей:

1. $K_э$ – энтропийно- экологический *показатель загрязнения* отходами, опасными элементами и соединениями:

$K_э = K_o / ПДК_i$,

где: K_o – содержание в отходах (определённом объёме) опасных элементов и соединений.

Показатель загрязнения определённого объёма отходов при длительном хранении (в хвостохранилище):

$K_m = K_э\ V$,

где: V – объём отходов хвостохранилища.

2. K_p – энтропийно- экологический *показатель относительного содержания опасных элементов соединений в отходах*:

$K_p = K_o / K_c$,

где: K_c-содержание опасных элементов и соединений в добываемом сырье. При этом, при $K_p \geq 1$ энтропия повышается при хранении отходов.

3. $П_o$ – показатель *эффективности дальнейшего использования отходов*:

$П_o = C / B\ V$,

где: C-содержание ценных элементов и соединений в отходах: B – минимальное содержание элементов и соединений, позволяющее безопасно перерабатывать сырьё для получения материалов; V- объём отходов.

На основе анализа данных по $K_э$, K_p, $П_o$ решается вопрос о рекультивации отходов или их дальнейшей переработке с целью получения материалов.

На основании вышеизложенного можно предположить, что суммарный коэффициент энтропийной и экологической безопасности соблюдается при:

$K_э = K_e \cdot K_в \cdot K_э \cdot K_p \cdot П_o \leq 1$.

В качестве оценки биоэкологического состояния регионов, в том числе Дальневосточного, могут быть применены, либо применяются в настоящее время приоритетные базовые индикаторы регионального развития (табл. 1).

Таблица 1.

Приоритетные базовые экологические индикаторы регионального развития

	Проблемы	Индикаторы
1.	Рациональное потребление природных ресурсов: разведка, добыча и переработка	Энергоёмкость
2.	Аварии и катастрофы. Экологический ущерб. Развитие наук о Земле, получении материалов. Состояние и обновление техники и технологий. Человеческий фактор	Коэффициенты: наукоёмкости, обновления основных фондов, совершенствования технологий, надёжности техники. Количество учёных и научных работ в области наук о Земле, экологии, получении материалов и изделий из них
3.	Уменьшение загрязнения окружающей среды, сохранение здоровье населения. Современное оборудование и приборы профилактики и обнаружения загрязнений; организация работ экологических территориальных служб	а)* Выбросы загрязняющих веществ в воздух на единицу валового внутреннего (регионального) продукта ВВП (ВРП) б)* Выброс твёрдых веществ в)* Сброс загрязняющих веществ в воду на единицу ВВП (ВРП)
4.	Отходы. Научные исследования по переработке отходов	Количество неиспользованных и не обезвреженных токсичных отходов.
5.	Сохранение экосистемных функций и биоразнообразия	а)*Площади особо охраняемых природных территорий б)* Ненарушенная хозяйственной деятельностью территория (оценка)
6.	Глобальное изменение климата (рынок квот на выбросы парниковых газов)	Выбросы парниковых газов
7.	Создание научно-обоснованного комплексного подхода к развитию ресурсодобывающих регионов	Научное исследование проблемы, выводы, рекомендации, принятые решения. Создание горно-материаловедческого кластера
8.	Устойчивое развитие ДВ региона	Создание научных основ энтропийно- экологической материалогии

* - индикаторы, используемые для оценки экологически устойчивого развития Хабаровского края.

Кроме приоритетных, следует отметить потенциально возможные индикаторы для реализации региональной экологической политики:

- совершенствование территориально-отраслевой структуры хозяйства и доля экологичных производств в валовом региональном продукте (ВРП);
- уменьшение выбросов и сбросов загрязняющих веществ в отдельные компоненты географической среды на единицу ВРП;
- затраты на решение экологических проблем на единицу ВРП, %;
- сохранение ландшафтного и биоразнообразия, их структур, %;
- объёмы потребляемой экологически чистой продукции, %;
- коэффициент рециклирования отходов;
- количество и виды продукции, полученной из отходов производства и потребления, %;
- площадь реставрационных земель, га и %;
- рост финансирования, количества, численности, результативности академических институтов, комплексно изучающих проблемы ЦКВМ (начиная от добычи исходного сырья до получения материалов и изделий).

Выводы.

1. Показано, что ресурсодобывающий ДВ регион представляет собой колоссальный источник богатств нашей страны, во многом несоизмеримый с другими ресурсодобывающими регионами мира. Рациональное использование ДВ региона есть прямой путь к превращению России в передовую богатейшую державу Земли.

2. Руководящие материалы РАН и правительства подтверждают особую значимость и первостепенное значение в академической науке энтропийно- экологических проблем и могут быть основой выбора и утверждения приоритетных направлений развития науки и страны.

3. Показаны цели первого уровня, возможный путь устойчивого развития ресурсодобывающих регионов и необходимость комплексного научного подхода к решению проблемы получения материалов из минерального сырья.

5. Предложен вариант производственно-экологического ЦКВМ во “второй природе”, учитывающий сырьевой участок и являющийся методологической основой развития ресурсодобывающих регионов.

6. Показана необходимость разработки критериев энтропийной и экологической безопасности сырьевого этапа ЦКВМ и предложен ряд показателей, в том числе суммарный коэффициент оценки энтропийной и экологической безопасности.

Литература.

1. Онихимовский В.В., Беломестных Ю.С. Полезные ископаемые Хабаровского края. Хабаровск: Изд. Дальгеоцентр, 1996. 495 с.
2. Проблемы и перспективы использования минерального сырья Дальнего Востока для производства металлических материалов. Ред. ак. В.И. Сергиенко. Владивосток: Дальнаука. 2009. 195 с.
3. Верхотуров А.Д., Мулин Ю.И., Гостищев В.В. Получение электродов из шеелитового концентрата при применении метода металлотермии // Электронная обработка металлов. 1994. №5. с. 70-73.
4. Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова. Т. 1. Общие проблемы науки о материалах на современном этапе развития цивилизации / ред. член-корр. Б.А. Воронов, д.т.н. Ю.А. Давыдов Хабаровск: Изд-во ДВГУПС. 2016. 384 с.
5. Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова. Т. 2. Получение новых материалов из минерального сырья и производственных отходов Дальневосточного региона / ред. д.б.н. Б.А. Воронов, д.т.н. Ю.А. Давыдов. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС. 2016. 466 с.
6. Верхотуров, В.М. Макиенко, Л.А. Коневцов, др. Получение новых материалов в Дальневосточном регионе. В 2 ч. Ч. I. Хабаровск. Изд-во ДВГУПС, 2013. 293 с.
7. Новый геолого-промышленный тип циркониевого оруденения. Буряк В.А., Беспалов В.Я., Гагаев В.Н. и др. Хабаровск. 1999. 216 с.
8. Читалин А.Ф., Ефимов А.А., Воскресенский К.И., др. Малмыж – новая крупная золотомедно-порфировая система мирового класса на Сихотэ-Алине // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2013, №3. с. 65-69.
9. Гурьянов В.А., Приходько В.С., Пересторонин А.Н., др. Новый тип медно-никелевых месторождений юго-востока Алдано-Станового щита // ДАН, 2009. Т. 425, № 4. С. 505-508.
10. Медведев Д.А. Россия, вперёд! Интернет-издание Газета.Ru, 10.11.2009.
11. Новая парадигма развития России в XXI веке / ред. Коптюг В.А., Матросов В.М., Левашов В.К. М.: Academia, 2000. 416 с.
12. Синтез научно-технических и экономических прогнозов. Тихоокеанская Россия-2050 / ред. П.А. Минакир, В.И. Сергиенко. ИЭИ ДВО РАН. Владивосток: Дальнаука, 2011. 912 с.
13. Минакир П.А., Прокапало О.М. Региональная экономическая динамика. Дальний Восток. Хабаровск: ДВО РАН ИЭИ, 2010. 304 с.
14. Materials Week. International Conference of Minerals. Metals and Materials Society. Oktober 2–6. Rosemont (Chicaqo) Illinois USA. 1994. P. 1183.
15. Hombogen E. Werkstoffe. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printeg Germany. 2006, 460p.
16. Hombogen E., Eggeler G., Werner E. Werkstoffe. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 594 p.
17. Werner E., Hombogen E., Jost N., Eggeler G. Fragen und Antworten zu Werkstoffe. Springer Heidelberg Dordreeht London New York, 2010.
18. Мирзеханова, З. Г. Региональная экологическая политика: содержание и индикаторы реализации отдельных направлений // Вестник Дальневосточного отделения РАН. Владивосток, 2014. № 3. С. 77-84.
19. Мирзеханова З.Г. Ресурсоведение: учебное пособие. Владивосток: Дальнаука, 2008. 460 с.
20. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А.. Энтропийно-экологическая материалогия // Экология промышленного производства. № 1. 2012. С. 5-15.
21. Вишняков Я.Д. Новая парадигма третьего тысячелетия // Экономика и жизнь. 1994, № 24. С. 17.
22. Резниченко В.А. Материалы и сохранение окружающей среды – новая модель развития производства. Материаловедение. 1997, № 4. С. 40-44.

23. Ломоносов, М. В. Первые основания металлургии, и рудных дел / М. В. Ломоносов. - Санкт-Петербург: Императорская Академия наук, 1763. 85 с.
24. Верхотуров А.Д. Материалогия // Вестник ДВО РАН. 2004, № 5. С. 80-86.
25. Чумак О.В. Энтропия и фракталы в анализе данных. М-Ижевск: НИЦ “Регулярная хаотическая динамика”. Институт компьютерных исследований, 2011. 164 с.
26. Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем. М.: Янус-К, 2002. 39 с.
27. Пирумян Г.П. К вопросу изменения энтропии в окружающей среде // Вестник РАУ. Серия физико-математические и естественные науки. 2006, № 2. С. 109-112.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ЛИДИТА, ПОДГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ КАРБИДИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА, НАНЕСЁННОГО МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТЬ ОБРАЗЦОВ

Н.В. Виноградов[1,2], О.Л. Тузова[1], В.В. Виноградов[3]
[1]Институт фундаментальных наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына (Бишкек, Кыргызстан)
[2]Национальный исследовательский томский политехнический университет (Томск, Россия)
[3]Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (Бишкек, Кыргызстан)
ifn_knu@mail.ru

Аннотация: Рассмотрены особенности проведения анализа распределения углерода по поверхности лидита методом электронной микроскопии. Установлено, что простое напыление железа на лидитовую подложку не даёт возможности визуально определить распределение углерода. После высокотемпературной обработки распределение углерода просматривается достаточно чётко.

ELECTRON MICROSCOPE ANALYSIS OF LIDIT SAMPLES PREPARED BY CARBONIZATION OF IRON DEPOSITED ON THE SAMPLE SURFACE USING MAGNETRON SPUTTERING

N.V. Vinogradov[1,2], O.L. Tuzova[1], V.V. Vinogradov[3]
[1] Institute of Fundamental Sciences under J. Balasagyn Kyrgyz National University (Bishkek, Kyrgyzstan)
[2] National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)
[3]Institute of Chemistry and Chemical Technology of National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic (Bishkek, Kyrgyzstan)
ifn_knu@mail.ru

Abstract: The specifics of the analysis of carbon distribution on the lidit surface were studied using electron microscopy. It was found that a simple iron deposition on the lidit substrate makes it impossible to visually determine the distribution of carbon. After the high temperature treatment the carbon distribution can be seen quite clearly.

Исследование поверхности непроводящих диэлектриков, к которым относится лидит, возможно на сканирующем электронном микроскопе. При этом на поверхность образца напыляется тонкий электропроводный слой для снятия электростатического заряда, возникающего при попадании электрона на поверхность диэлектрика.

Полированные образцы лидита содержат на поверхности углерод, но его количества недостаточно для того, чтобы снять статический заряд. Электроннномикроскопическое исследование имело целью уточнить тип распределения углерода в лидите. Предположительно углерод должен находиться там как в молекулярно-дисперсном виде, так и в виде конгломератов наноразмерного типа. Ранее было установлено наличие фуллереноподобных структур [1], а методом рентгено-флуоресцентного анализа было рассчитано наличие спаянности углерода на глубину до 100 нм [2, 3]. Исследования типа распределения углерода дадут возможность понять каким образом и на участках какой размерности возможны обменные окислительно-восстановительные процессы при взаимодействии лидита с солями металлов, а также впоследствии создать теорию получения металлокатализаторов поверхностного типа методом обмена углерода на другие элементы. Соответственно можно будет прогнозировать размер металлических кластеров, образующихся в поверхностных слоях в зависимости от типа и размеров углеродных нанозёрен. Приводим

электронномикроскопические фотографии поверхности образцов полированного лидита без какой либо предварительной обработки (рис.1).

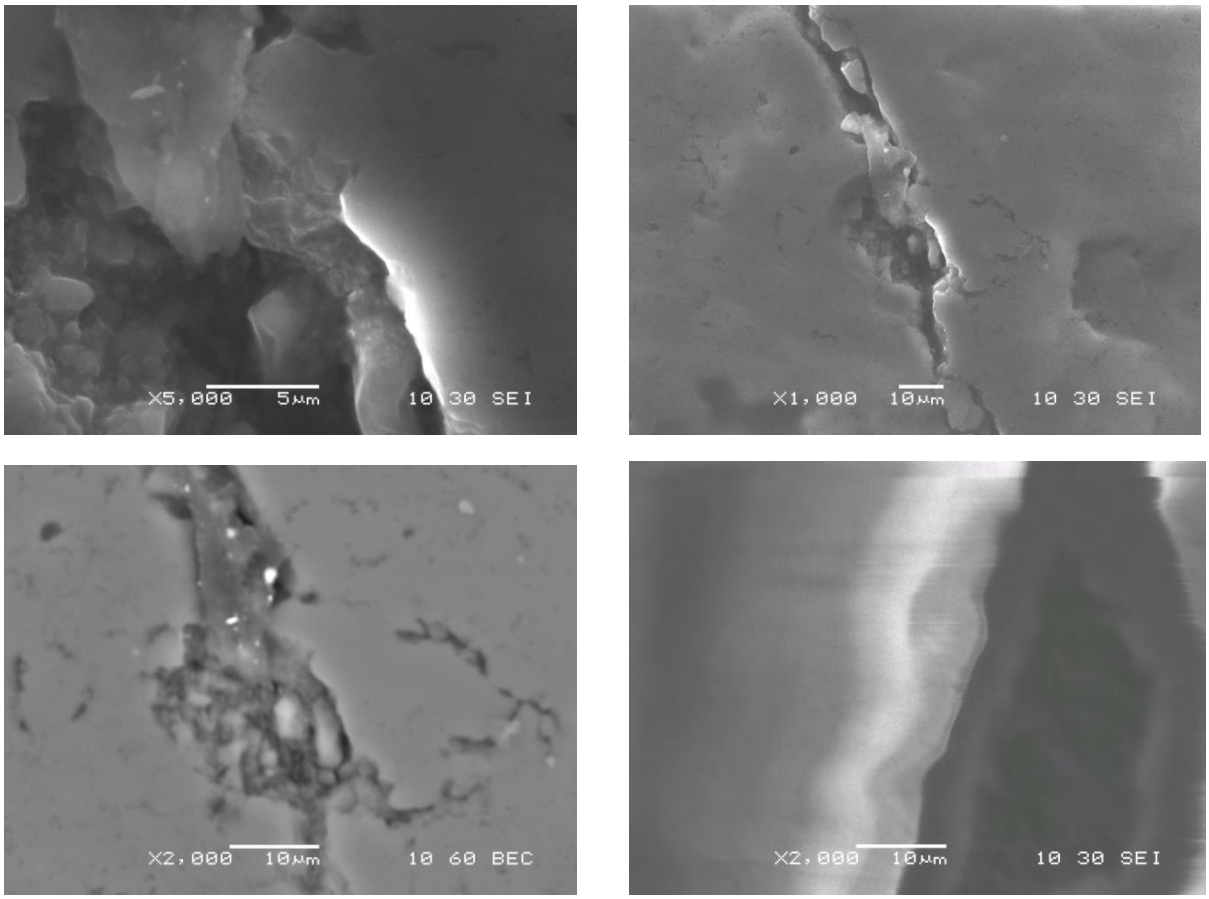


Рис. 1. Электронномикроскопическое исследование образцов исходного лидита без металлического напыления

На электронномикроскопических фотографиях (рис.1) видна структура поверхности, но выделить какие-либо различия по распределению углерода не представляется возможным из-за слабого контрастирования таких образований.

Для исследования распределения углерода было сделано предположение, что при наличии углеродных конгломератов их можно отконтрастировать путём получения карбида железа. Известен факт, что методом напыления железа на алмазную грань с последующим прогревом поверхности при температурах, не превышающих $900^{O}C$, образуется карбиды железа. После их удаления на алмазах образуется «рисунок». Из всех известных металлов подобными свойствами обладают ванадий, марганец и, в некоторой степени, хром, но температура обжига для них требуется значительно более высокая. Было проведено напыление плёнки металлического железа на полированную поверхность лидитовых образцов с помощью магнетрона в среде аргона при давлении 10^{-1} Па при напряжении 1000 В. При напылении температура поверхности повышается до $200\text{-}300^{O}C$, но нагрев в глубину незначителен. Поэтому образование кристаллов карбида железа не происходит, а возможно лишь образование тонких диффузионных слоёв между железом и подложкой. Железо также даёт электропроводный слой, который позволяет вести исследования на сканирующем электронном микроскопе с зондовым анализатором (рис.2).

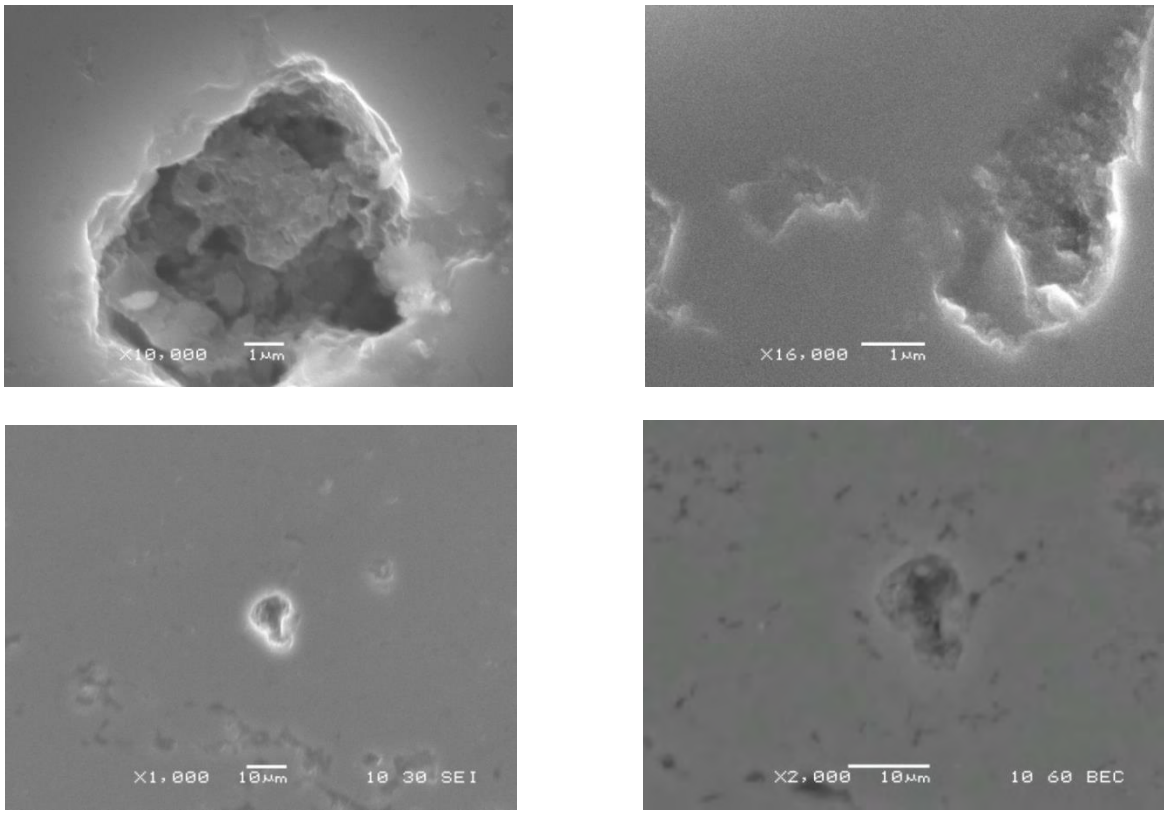


Рис.2. Электронномикроскопическое исследование образцов лидита с поверхностно напылённым железом без прогрева.

На электронномикроскопических фотографиях (рис.2) слабо просматриваются элементы рельефа поверхности и наличие углерода не сильно выявляется, что означает слабое взаимодействие железа с углеродом подложки. Данные зондирования характерных точек подтверждают наличие углерода в поверхностном слое, но не дают возможности визуализировать его распределение по плоскости шлифа.

Для визуализации зёрен углеродных скоплений, покрытых плёнкой напылённого железа, образец был прогрет в аргоне при температуре 950^{O}C в течение 10 минут. При этом металлическое железо взаимодействует с углеродом, растворяет его в себе и образует карбидные фазы, которые меняют структуру поверхности образца и позволяют визуализировать происходящие метаморфозы.

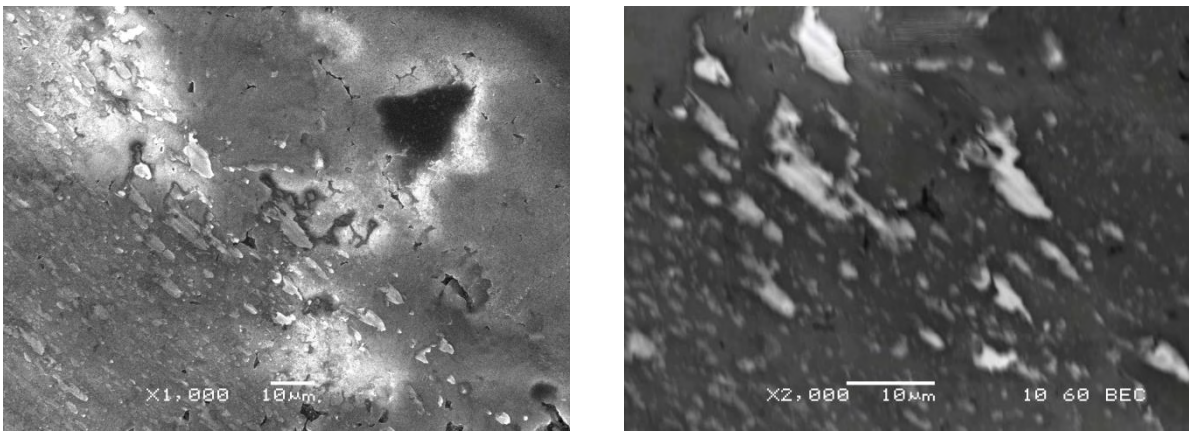


Рис. 3. Электронномикроскопическое исследование образцов лидита с поверхностно напылённым железом с прогревом при 950^{O}C в течение 10 минут.

На образцах, прошедших высокотемпературную обработку, более чётко виден рельеф поверхности (рис.3), который в данном случае можно трактовать как рельеф поверхностного распределения углерода. В зонах с мономолекулярным углеродным распределением количество карбидных фаз минимально, присутствует в основном просто растворённый в железе углерод. В местах концентрации углерода его достаточно для того, чтобы насытить железо до предела растворимости и для создания условий для образования карбидных фаз, которые меняют рельеф поверхности. Микрозондирование образца также показывает поверхностное распределение углерода в различных точках поверхности, но без учёта глубины залегания углеродных частиц в поверхностном слое. Резкое изменение структуры поверхности после напыления железа и последующей термообработки доказывает наличие уходящих в глубину образца углеродных частиц.

1. *Vinogradov N.V., Prohorenko V.A., Tuzov L.V., Tuzova O.L., Vinogradov V.V.* Research of Presence of Fullerene-like Structures in Lidit Carbonic Remainder Etched by Hydrofluoric Acid Using X-ray Analysis. Science, Technology and Higher Education/ Materials of the V international research and practice conference, June 20th, 2014 // Publishing office Accent Graphics communications – Westwood – Canada, 2014.- P.367-371.
2. *Виноградов Н.В., Виноградов В.В., Джураев А.М., Тузова О.Л.* Углерод в лидитах Кыргызстана. Вестник ОшГУ, №2, вып.П, 2013.- С.119-123.
3. *Виноградов Н.В., Тихонов В.В.* Распределение углерода в поверхностном слое минералов (на примере лидитов). Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова. Том II; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – С. 254-256 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА ПО ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ С ПОЧВЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Гимп А.В., Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, Т.В. Бауэр, Е.М. Антоненко, Г.В. Шипкова, К.Р.Уразгульдиева

[1]Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии
344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1
E-mail: gimp1994@mail.ru

Совместное использование сорбционных методов при анализе загрязнения почв тяжелыми металлами и последовательного фракционирования металлов позволило дать оценку образующимся соединениям меди, цинка и свинца при их поглощении черноземом обыкновенным. По прочности связи с почвенными компонентами соединения меди, цинка и свинца представляют следующий убывающий ряд: связанные с силикатами >> связанные с органическим веществом > связанные с гидроксидами Fe-Mn > специфически сорбированные на гидроксидах Fe-Mn > специфически сорбированные на карбонатах > комплексные > обменные. Данный ряд соответствует порядку выделения фракций в комбинированной схеме фракционирования.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF COMPOUNDS OF COPPER, ZINC AND LEAD BY STRENGTH OF CONNECTION WITH THE SOIL COMPONENTS

Gimp A.V., T.M. Minkina, M.V. Burachevskaya, S.M. Antonenko, G.V. Shipkova, K.R. Urazguldieva

[1]Academy of biology and biotechnology name D. I. Ivanovsky of Southern federal university, 344090, Rostov-on-Don, Stachki Avenue 194/1, e-mail: gimp1994@mail.ru

Sharing sorption methods in the analysis of soil pollution with heavy metals and sequential fractionation of metals allowed assessing formed eg connecting copper, zinc and lead in their absorption of ordinary black. On the strength of connection with the soil components of the copper compound, zinc and lead are the following decreasing sequence: associated with silicates >> associated with organic matter> associated with the hydroxides Fe-Mn> specifically adsorbed on hydroxides Mn> specifically sorbed carbonates> complex> exchange. This number corresponds to the order of allocation of fractions in the fractionation of combined scheme.

Введение. Исследование во взаимосвязи процессов сорбции металлов почвами и образования поглощенными металлами различных соединений позволяет приблизиться к пониманию механизмов трансформации соединений металлов в почве, оценить тенденции в изменении соотношения непрочно и прочно связанных форм в условиях загрязнения. Показатели сорбционной способности почв активно используются для оценки реальной и потенциальной способности почв сорбировать металлы [1; 2; 3; 4; 5]. Однако важное значение имеет также и выяснение того, в составе каких соединений предположительно оказываются в почве поглощенные металлы. Для ответа на этот вопрос представляется целесообразным сопряжено использовать показатели сорбционной способности почв в отношении металлов и группового состава сорбированных металлов.

Объекты и методы исследования. Для постановки эксперимента использовали образцы 0-20 см слоя чернозёма обыкновенного, свойства которого приведены в табл. 1.

Опыты по сорбции металлов проводились в статических условиях. В почву, растертую до размеров < 1 мм, приливали (при соотношении почва: раствор равном 1:10) растворы ацетатов Cu, Zn и Pb в концентрациях, ммоль/л: 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0. Суспензии взбалтывали в течение 1 часа, оставляли на сутки в состоянии покоя, затем раствор отфильтровывали. Концентрацию металлов в фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Количество поглощенных ионов рассчитывали по

разности между концентрацией металлов в исходном и равновесном растворах. Повторность опыта трехкратная.

Процесс сорбции описывают различные уравнения. Наиболее часто используют эмпирическое уравнение Ленгмюра. Оно имеет вид:

$$X/m = S_{max}\, kC/(1+kC),$$

где X/m – количество ионов металла, адсорбированных единицей массы сорбента; C – равновесная концентрация металла во взаимодействующем с сорбентом растворе; S_{max} – максимальная адсорбция иона металла; k – константа равновесия.

В широком интервале концентраций металлов в растворе связь между этими показателями криволинейная.

Уравнение Ленгмюра может быть переведено в линейную форму, в которой прямой линейной зависимостью связаны величины, обратные количеству адсорбированного металла и равновесной концентрации металла в растворе:

$$m/X = C/S_{max} + 1/k\, S_{max} \times 1/C$$

Решение этого уравнения позволяет рассчитать показатель максимальной сорбционной способности сорбента (S_{max}) и показатель способности вещества адсорбироваться, прочности его удерживания сорбентом (К).

Нелинейность связи между количеством поглощенного вещества и концентрацией его в растворе свидетельствует о том, что с увеличением концентрации металла в растворе поглощение его почвой снижается. Это связывают со сменой механизмов удерживания сорбентом металла, с последовательным включением в процесс поглощения все новых сорбционных центров. Предполагается полифункциональность этих центров, то есть способность одних и тех же почвенных компонентов (например, органических веществ или гидроксидов железа, марганца) к прочному и к непрочному удерживанию металлов.

В настоящей работе определение содержания Cu, Pb, Zn в составе таких соединений (с использованием комбинированной схемы их фракционирования) сочетается с определением показателей сорбционной способности почв в отношении данных элементов [6].

Результаты и обсуждения. По результатам лабораторных экспериментов построены изотермы сорбции Cu, Pb и Zn (ось абсцисс - концентрация металлов в равновесном растворе, ось ординат - количество поглощенного почвой металла) (рис. 1). Наиболее активно сорбируются черноземом свинец и медь. При концентрации металлов 0,02 ммоль/л образцы чернозема удерживают почти в 5 раз больше ионов свинца и меди, чем цинка.

На изотермах сорбции почвой ионов Cu, Pb, Zn выделены по 4 прямолинейных участка. Им соответствовали концентрации металлов в исходных растворах, взаимодействующих с почвой, равные 0,05; 0,5; 0,8; 1,0 ммоль/л. После отделения растворов от твердых фаз получены соответственно по 4 образца почв, загрязненных каждым из металлов: Cu, Pb, Zn. В каждом из образцов определено содержание металлов в составе 7 фракций с использованием комбинированной схемы фракционирования: непрочно связанных соединений (обменные, комплексные, специфически сорбированные карбонатами, специфически сорбированные гидр/оксидами Fe и Mn) и прочно связанных органическими веществами, гидроксидами Fe и Mn, силикатами (таблица 2).

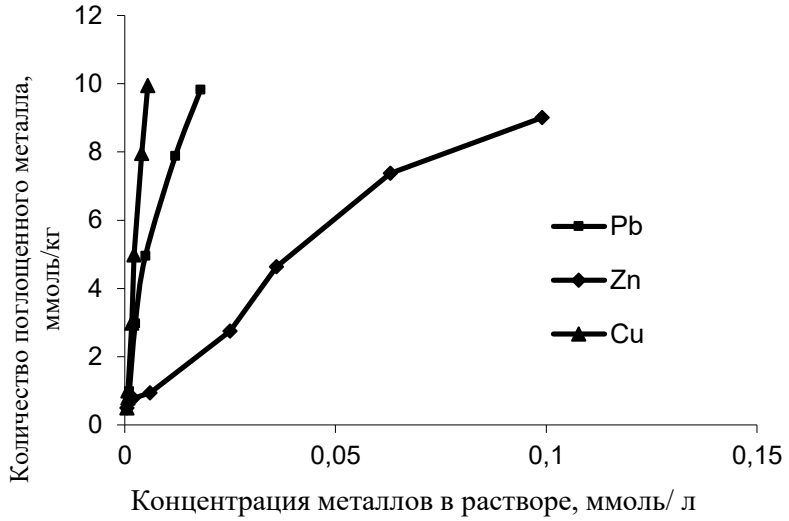


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов Pb, Cu и Zn черноземом обыкновенным

Абсолютное содержание в почве всех прочно и непрочно удерживаемых соединений металлов в почве повышается с ростом нагрузки металлов. Это позволило для каждой из 7 выделенных фракций металлов построить графики зависимости количества металлов, удержанных почвой в составе данных соединений, от концентрации металлов во взаимодействующем с почвой растворе.

Полученные графики удовлетворительно описывались уравнением Ленгмюра для гетерообменников. При аппроксимации кривых накопления каждой формы металла получены параметры адсорбции (табл. 2). Максимальная адсорбция показывает наибольшее количество металла, способного связываться с поверхностью за счет образования предполагаемого соединения - S_{max}. Сродство металла к адсорбционному центру, прочность образующейся при этом связи оценивается константой К.

Рассчитанные показатели характеризовались значимым коэффициентом детерминации (R^2). Высока потенциальная способность почвы поглощать ионы Cu, Zn и Pb в обменной форме, но она существенно ниже величины ЕКО исследуемой почвы. В этой форме металлы удерживаются почвенными компонентами очень слабо и, возможно, быстро переходят более в состав более прочно удерживаемых. В результате реальное содержание обменных соединений металлов в почве очень мало. Это относится и к соединениям металлов, непрочно удерживаемым органическими веществам в форме комплексных соединений. Наименьшей максимальной способностью к удерживанию Cu, Zn и Pb отличаются силикатные минералы, однако фиксируют они металлы наиболее прочно. По прочности связи (К) с почвенными компонентами соединения металлов представляют следующий ряд: : связанные с силикатами >> связанные с органическим веществом > связанные с гидроксидами Fe-Mn > специфически сорбированные на гидр/оксидах Fe-Mn > специфически сорбированные на карбонатах > комплексные > обменные.

Показатель прочной связи металлов с органическими веществами и несиликатными соединениями Fe-Mn превышает его значения для соединений металлов, непрочно удерживаемых этими же компонентами. По меди и свинцу этот показатель выше, чем по цинку. Карбонатами металлы тоже удерживаются довольно прочно.

Таблица 2. Термодинамические параметры соединений Cu, Pb и Zn в почве

Соединения металлов	Cu			Pb			Zn		
	S_{max}, мМ/кг	k	R^2	S_{max}, мМ/кг	k	R^2	S_{max} мМ/кг	k	R^2
Обменные	74,3±32,6/ 22,4±10,5	1,9±0,6/ 1,6±0,7	0,95/ 0,91	2,6±1,0/ 2,8±1,1	37,3±13,0/ 29,7±10,1	0,99/ 0,99	6,1±0,3/ 5,2±1,0	10,9±3,0/ 2,2±0,5	0,99/ 0,97
Комплексные	42,3±16,7	9,98±4,0	0,97	8,6±4,0	35,6±4,1	0,99	2,3±0,7	8,9±5,0	0,99
специфически сорбированные на карбонатах	2,4±1,1	154,9±30,1	0,97	2,0±0,3	84,5±7,9	0,99	1,93±0,3	31,3±12,0	0,99
специфически сорбированные на гидр/оксидах Fe-Mn	63,0±10,2	2,3±0,9	0,93	0,9±0,1	128,0±8,0	0,99	5,4±3,8	4,9±3,7	0,98
связанные с гидр/оксидами Fe-Mn	9,7±4,3	56,7±22,2	0,98	2,5±0,1	141,1±12,8	0,99	6,26±2,8	77,9±12,1	0,97
связанные с органическим веществом	9,2±3,8	107,9±28,1	0,99	3,9±0,3	158,8±7,7	0,99	0,85±0,3	17,1±6,2	0,97
Силикаты	0,92±0,1	5536,0±382,0	0,64	0,27±0,2	1470,0±243,0	0,99	1,1±0,04	4759±335,5	0,90

Таким образом, при всей условности выделения соединений металлов на основе показателей сорбционной способности использованный прием позволяет классифицировать соединения металлов по прочности связи с почвенными компонентами. Полученный результат отражает общую закономерность: образующиеся соединения тяжелых металлов при их поглощении почвой термодинамически менее устойчивы, чем природные, что обусловливает экологическую опасность загрязненных металлами почв. Показатели прочности удерживания металлов различными почвенными компонентами являются важнейшими при обеспечении защитных свойств в экосистеме.

Исследование выполнено в рамках финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-34-00573 и Министерства образования и науки РФ, проект № 5.885.2014/К

Список литературы

1. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. - Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. - 166 с.
2. Ладонин Д.В. Конкурентные взаимодействия ионов при загрязнении почв тяжелыми металлами // Почвоведение. - 2000. - №10. - С. 1285-1293.
3. Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (II) почвами // Почвоведение. - 2001. - № 4. - С. 418-429.
4. Водяницкий Ю.Н. Оксиды марганца в почвах. - М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. - 168 с.
5. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Статовой А.А. Поглощение меди, цинка и свинца черноземом обыкновенным при моно- и полиэлементном загрязнении // Агрохимия. - 2005. - № 8. - С. 58-64.
6. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов н/Д: Эверест, 2009. - 208 с.

ПРОВОДИМОСТЬ И ВЫСШИЕ ГАРМОНИКИ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА В ПРИСУТСТВИИ СТАТИЧЕСКОГО И ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

С.Ю. Глазов[1], Н.Е. Мещерякова[2], П.В. Бадикова[1]
[1]Волгоградский государственный социально-педагогический университет пр. им. В.И. Ленина, 27, Волгоград, 400131, e-mail: ser-glazov@yandex.ru
[2]Волгоградский институт бизнеса, ул. Качинцев, 63, Волгоград, 400010

Исследован отклик полупроводниковых структур на основе графена на внешние постоянное и переменное электрические поля. Изучена зависимость постоянной составляющей и амплитуд высших гармоник плотности тока от характеристик приложенных полей.

CONDUCTIVITY AND THE HIGHER HARMONICS CURRENT DENSITY OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES BASED ON GRAPHENE IN THE PRESENCE OF STATIC AND ALTERNATING ELECTRIC FIELDS

S.Yu. Glazov[1], N.E. Meshcheryakova[2], P.V. Badicova[1]
[1]Volgograd State Social Pedagogical University, Lenin pr., 27, Volgograd, 400131, Russia
[2]Volgograd Business Institute, Kachintsev str, 63, Volgograd, 400010, Russia

The response of semiconductor structures based on graphene in an external constant and alternating electric field is investigated. The dependence of the constant component and amplitudes of higher harmonics of current density on the characteristics of applied fields is analyzed.

Введение

Возможность проявления ряда нелинейных физических эффектов в графене и структурах на его основе связана с непараболичностью и неаддитивностью его энергетического спектра. Внимание к нелинейным электромагнитным процессам вызвано возможностью их использования при исследовании физических свойств наноструктур, для управления характеристиками электромагнитного излучения, что находит свое применение в оптике и наноэлектронике. Интерес к проблеме генерации высших гармоник обусловлен перспективой создания источников когерентного излучения для дальнего ультрафиолетового и мягкого рентгеновского диапазонов.

В данной работе представлен сравнительный анализ постоянной составляющей и гармоник плотности тока различных щелевых модификаций графена: графена на подложке, сверхрешетка на основе графена, нанотрубка полупроводникового типа, взаимодействующих с постоянным и переменным электрическим полем.

Графен на подложке SiC

Рассмотрим отклик графена, имеющего щель в энергетическом спектре, на действие постоянного и переменного электрических полей, приложенных вдоль оси *x*. $\vec{E} = \left(E_1 + E_0 \cos\omega t, 0\right)$ – суммарная напряженность электрического поля, E_1 – модуль напряженности постоянного электрического поля, E_0 и ω – амплитуда и частота переменного электрического поля.

Энергетический спектр электронов в такой щелевой модификации графена в приближении сильной связи можно описать в виде

$$\varepsilon(\vec{p}) = \pm\sqrt{\Delta^2 + t^2\left[1 + 4\cos\left(p_y a/\sqrt{3}\right)\left(\cos\left(p_x a\right) + \cos\left(p_y a/\sqrt{3}\right)\right)\right]}, \qquad (1)$$

где Δ - полуширина запрещённой зоны графена, $t \approx 2.7$ эВ – интеграл перескока электронов между соседними узлами кристаллической решетки, $a = 3b/2\hbar$, b=0.142 нм – расстояние между соседними атомами углерода в графене, $\vec{p} = (p_x, p_y)$. Разные знаки относятся к зоне проводимости и валентной зоне. Наличие запрещенной зоны в спектре (1) позволяет вести расчеты в однозонном приближении, накладывая ограничения на параметры внешних полей и температуру.

Плотность тока j_x текущего вдоль оси x определяется по формуле

$$j_x = e\sum_{\vec{p}} \upsilon_x(\vec{p}) f(\vec{p}), \qquad (2)$$

где e – заряд электрона, $f(\vec{p})$ – неравновесная функция распределения носителей, $\upsilon_x = \partial\varepsilon/\partial p_x$ – скорость движения электронов вдоль оси x. Для нахождения функции распределения носителей использовано классическое уравнение Больцмана в приближении постоянного времени релаксации. Приведем результаты для случая невырожденного электронного газа.

Для расчета плотности тока нужно выполнить переход от суммирования по дискретным компонентам квазиимпульса к интегрированию, которое проводится по первой зоне Бриллюэна. Можно выполнить интегрирование по прямоугольнику $p_x a$, $p_y a/\sqrt{3} \subset [-\pi, \pi]$, что будет соответствовать учету в интеграле одного состояния с квазиимпульсом два раза.

Разложив скорость носителей в ряд Фурье, подставив решение уравнения Больцмана в (2) после преобразований, получим окончательное выражение для плотности тока

$$j_x = j_0 \sum_l B_l \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sin\varphi_n J_n\left(l\frac{eE_0 a}{\omega}\right)\cos\left(l\frac{eE_0 a}{\omega}\sin\omega t - n\omega t - \varphi_n\right), \qquad (3)$$

где $j_0 = 2aent/\pi$, n – концентрация электронов в зоне проводимости, $J_n(x)$ –функция Бесселя 1-го рода n-го порядка,

$$B_l = \frac{1}{A}\int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{-\cos(y)\sin(z)\sin(lz)dz}{\sqrt{\gamma+1+4\cos(y)(\cos(z)+\cos(y))}} \int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(-\delta\sqrt{\gamma+1+4\cos(y)(\cos(x)+\cos(y))}\right)\cos(lx)dxdy,$$

$$A = \int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(-\delta\sqrt{\gamma+1+4\cos(y)(\cos(x)+\cos(y))}\right)dxdy,\ \sin\varphi_n = 1/\sqrt{1+(l\Omega/\nu+nw)^2},\ \delta = t/k_Б T,\ k_Б$$

– постоянная Больцмана, $\Omega = eE_1 a$, $\gamma = (\Delta/t)^2$, $w = \omega/\nu$, ν – частота столкновений.

Для нахождения гармоник тока разложим функцию плотности тока (3) в ряд Фурье:

$$j(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\left(a_k\cos k\omega t + b_k\sin k\omega t\right), \qquad (4)$$

где $a_0 = j_0\sum_l B_l \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2\left(\frac{eE_0 al}{\omega}\right)\sin\varphi_n\cos\varphi_n$. Коэффициенты a_k и b_k приведены в [1].

Амплитуда k-ой гармоники плотности тока определяется выражением $j_k = \sqrt{a_k^2 + b_k^2}$.

Специфический характер зависимости постоянной составляющей и амплитуд гармоник тока от параметров приложенного переменного электрического поля обеспечивается наличием в формуле (4) функций Бесселя.

Представим результаты для эпитаксиального графена на подложке SiC, энергетический спектр которого обладает запрещенной зоной $2\Delta \approx 0{,}26$ эВ. Были выбраны следующие параметры системы: $n = 10^{10}$ см$^{-2}$, $\nu = 10^{11}$ с$^{-1}$, $T = 70$ К, $j_0 \approx 0.1$ А·см$^{-1}$.

Условия применимости однозонного приближения: $k_Б T << 2\Delta$, $\hbar\omega << 2\Delta$, $eE\lambda << \varepsilon_g$, λ – средняя длина свободного пробега носителей заряда (для графена $\lambda \approx 10^{-4}$–10^{-5} см), ε_g – ширина зоны проводимости ($\varepsilon_g = 3t$). Сделаем численные оценки: $\Delta = 0.13$ эВ, $T \le 300$ К, $\omega \le 10^{13}$ с$^{-1}$, $E \le 10^5$ В·см$^{-1}$, $\nu \approx 10^{11}$–10^{12} с$^{-1}$.

Численный анализ (4) показал, что постоянная составляющая плотности тока с ростом величины напряженности постоянного электрического поля, амплитуды и частоты переменного электрического поля испытывает сложные осцилляции. Выявлены значения параметров приложенных полей, при которых возможен эффект абсолютной отрицательной проводимости.

Исследована зависимость коэффициентов B_l от ширины энергетической щели в диапазоне $\Delta \in$ [0.13 эВ; 2.7 эВ]. С ростом ширины запрещенной зоны, увеличиваются значения коэффициентов B_l, и, как следствие, постоянная составляющая и амплитуды гармоник плотности тока.

На рисунке 1 показаны области значений полей для первых четырех гармоник, амплитуда каждой из которых превосходит три остальные для фиксированной частоты переменного

электрического поля. Особенно перспективным в плане практического приложения представляется начальная область полей, поскольку именно здесь амплитуда осцилляций максимальна. Жирными точками отмечены «эффективные» значения гармоник плотности тока. Эффективность генерации каждой *i*-ой гармоники оценивалась по формуле $\xi_i = \max(j_i - \sum_{k \neq i} j_k)$.

При увеличении частоты переменного поля происходит сдвиг максимумов амплитуд гармоник в сторону более сильных полей. Зависимости амплитуд высших гармоник плотности тока от характеристик приложенных к системе полей имеют немонотонный характер. Это дает возможность в широком интервале значений управлять амплитудой каждой гармоники. Меняя характеристики приложенных полей E_1, E_0 и ω, можно добиться существенного превалирования одних гармоник над другими.

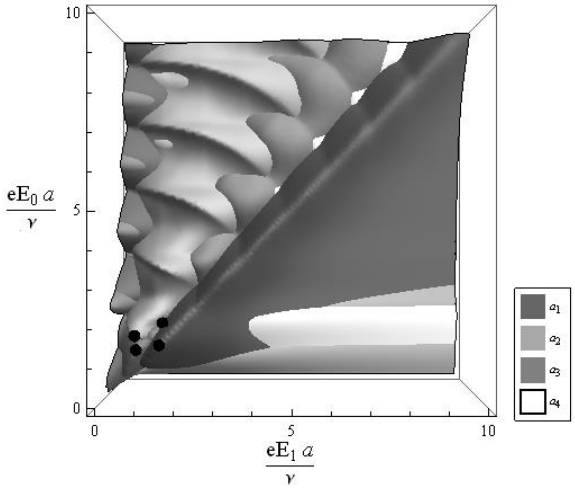


Рис. 1. Карта максимумов первых четырех гармоник: a_1 - первой, a_2 - второй, a_3 - третьей и a_4 – четвертой, $\omega/\nu = 0.6$

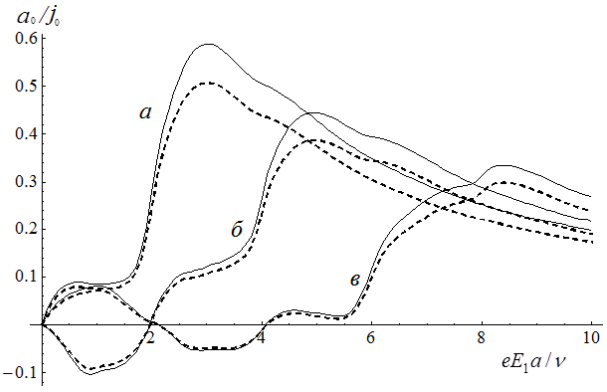


Рис. 2. Зависимости постоянной составляющей плотности тока от напряженности постоянного электрического поля: *а*) $aeE_0/\nu = 3$; *б*) $aeE_0/\nu = 5$; *в*) $aeE_0/\nu = 8$, $\omega/\nu = 2$.

Углеродная нанотрубка типа «zig-zag»

Рассмотрим отклик углеродной нанотрубки полупроводникового типа, имеющего щель в энергетическом спектре, на действие постоянного и переменного электрических полей, приложенных вдоль оси x $\vec{E} = (E_1 + E_0 \cos\omega t, 0)$. Будем пользоваться такой же методикой исследования, как и для графена на подложке SiC.

Закон дисперсии носителей в однослойных зигзагообразных углеродных нанотрубках типа (n, 0) имеет вид

$$\varepsilon(\vec{p}) = \pm t\sqrt{1 + 4\cos(\pi s/n)\left(\cos(p_x a) + \cos(\pi s/n)\right)}, \qquad (5)$$

где $\vec{p}$ = (p_x, s) – квазиимпульс электронов углеродной нанотрубки; p_x – параллельная оси нанотрубки компонента квазиимпульса; s = 1, 2, …, n – нумерует квантование компоненты импульса по окружности нанотрубки.

Первая зона Бриллюэна, как следует из (5) уже не является шестиугольником, а представляет собой семейство одномерных зон – отрезков прямых линий внутри шестиугольника. Так же как и для графена можно интегрирование по первой зоне Бриллюэна заменить интегрированием по отрезкам $p_x a \subset [-\pi, \pi]$.

Представим результаты сравнения постоянной составляющей плотности тока углеродной нанотрубки (7,0) и графена. Учитывая, что энергетический спектр данной нанотрубки имеет энергетическую щель $\Delta \approx 0{,}66$ эВ, для сравнения был выбран графен с такой же запрещенной зоной. Для обеих структур были заданы следующие параметры: $n = 10^{10}$ см$^{-2}$, $\nu = 10^{11}$ с$^{-1}$, $T = 70$ К. На рисунке 2 приведены графики зависимости постоянной составляющей плотности тока от напряженности постоянного электрического поля при $\omega/\nu = 2$. Сплошными линиями построены графики для углеродной нанотрубки, пунктирными – для графена. Несмотря на то, что размер запрещенной зоны и параметры исследуемых материалов и внешних полей

совпадают, плотность тока в углеродной нанотрубке больше плотности тока в графене. Такой же результат сохраняется и для гармоник тока.

Исследование проводимости и гармоник плотности тока для системы углеродных нанотрубок полупроводникового типа приведено в работах [2,3].

Сверхрешетка на основе графена на полосчатой подложке

Рассмотрим отклик СР на основе графена, образующейся за счет периодической модуляции запрещенной зоны [4], на действие постоянного и переменного электрических полей $\vec{E} = (E_1 + E_0 \cos\omega t, 0)$, приложенных вдоль оси СР.

Закон дисперсии носителей заряда в СР на основе графена на полосчатой подложке в одноминизонном приближении хорошо описывается следующим выражением:

$$\varepsilon(\vec{p}) = \Delta\left(f_1 + \sqrt{f_2^{\,2} + f_3^{\,2}\left(p_y d/\hbar\right)^2 + f_4^{\,2}\left(1-\cos(p_x d/\hbar)\right)}\right), \qquad (6)$$

где Δ - полуширина запрещённой зоны щелевой модификации графена, p_x, p_y - компоненты квазиимпульса электрона, $d=d_1+d_2$ - период СР, d_1 и d_2 - ширины полосок бесщелевого и щелевого графена, а коэффициенты f_i подбираются численно на основе непосредственного решения дисперсионного соотношения из [4]. Спектр (6) периодичен по p_x и сохраняет неаддитивность, присущую спектру графена.

При условии равенства ширин полос щелевой и бесщелевой модификаций графена ($d_1 = d_2$), а также в отсутствие сдвига между серединой запрещённой зоны щелевой модификации и дираковской точкой бесщелевой модификации были подобраны коэффициенты для (6): f_1=-0.00748, f_2=0.42830, f_3=0.25108, f_4=0.32774. Относительная ошибка в расчете спектра составляет не более 1%. Одноминизонным приближением можно пользоваться при выполнении условия $4\hbar \mathrm{v}_f \le \Delta d$, где v_f =10^8 см/с - скорость Ферми в графене. Оно накладывает ограничения на температуру T, частоту переменного и напряженность постоянного электрического поля: $k_b T << \varepsilon_g$, $\hbar\omega << \varepsilon_g$, $eE_1 d << \varepsilon_g$. Ширина запрещенной зоны между первой и второй минизонами $\varepsilon_g \approx 0.6\Delta$. Энергетическая щель между самой нижней минизоной для электронов и самой верхней минизоной для дырок равна $\varepsilon_{g0} \approx 0.9\Delta$. С учетом этого были выбраны следующие параметры: $2\Delta \approx 0{,}26$ эВ, T = 70 К, $n = 10^{10}$ см$^{-2}$, $\nu = 10^{11}$ с$^{-1}$, $d = 10^{-6}$ см, $j_0 \approx 40$ мА·см$^{-1}$.

В отличие от графена и нанотрубки, в сверхрешетке на основе графена рассматриваемые эффекты должны наблюдаться при значительно меньших электрических полях[5].

Заключение

В заключении сформулируем основные выводы из данной работы:

1. Исследована постоянная составляющая плотности тока в различных щелевых модификаций графена: графена на подложке, сверхрешетка на основе графена, нанотрубка полупроводникового типа, в присутствии постоянного и переменного электрических полей. Найдены значения параметров приложенных полей, при которых возможен эффект абсолютной отрицательной проводимости.

2. Получено и численно проанализировано выражение для амплитуд высших гармоник плотности тока в щелевых модификациях графена под воздействием постоянного и переменного электрических полей.

3. Зависимость амплитуд гармоник плотности тока от характеристик приложенных к системе полей имеет немонотонный осциллирующий характер. Это дает возможность в широком интервале значений управлять амплитудой гармоник.

4. При определенных соотношениях параметров приложенных полей выявлено существенное превалирование одних гармоник над другими.

Список литературы

1. Бадикова П.В., Глазов С.Ю. // Изв. РАН. Сер.физ. 2015. Т. 79. № 12. С. 1650.
2. Белоненко М.Б., Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е. // ФТП. 2010. Т. 44.№ 9. С. 1248.
3. Белоненко М.Б., Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е. // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108. № 5. С. 818.
4. Ратников П. В. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т.90. В.6. С.515.
5. Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 1. С. 64.

ВЕРОЯТНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В ЩЕЛЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ГРАФЕНА

С.Ю. Глазов, П.В. Бадикова
Волгоградский государственный социально-педагогический университет
пр. им. В.И. Ленина, 27, Волгоград, 400131, e-mail: ser-glazov@yandex.ru

Получено выражение для вероятности ионизации примесей в щелевой модификации графена в квазиклассическом приближении. Проведено сравнение результатов с ранее известными, полученными для спектра, заданного в низкоэнергетическом приближении.

PROBABILITY OF IONIZATION OF IMPURITIES IN THE GAP MODIFICATION GRAPHENE

S.Yu. Glazov, P.V. Badikova
Volgograd State Social Pedagogical University,
Lenin pr., 27, Volgograd, 400131, Russia, *e-mail: ser-glazov@yandex.ru*

An expression for the probability of ionization of impurities in the slit modification of graphene in the classical approximation is received. The results were compared with previously known, obtained for the spectrum given in the low energy approximation.

Введение

Присутствие примесей и дефектов может сильно повлиять на электрические свойства графена. Особенно важным является учет примесей вблизи дираковской точки. В работе [1] выполнено исследование влияния ионизации примесных центров на плотность тока в графене под действием постоянного электрического поля и рассчитана вероятность ионизации примесей при воздействии постоянного электрического поля в случае графена на подложке карбида кремния. При этом электронный спектр графена был выбран в низкоэнергетическом приближении в виде

$$\varepsilon = \sqrt{\Delta^2 + v_f^2 \vec{p}^{\,2}}\,, \qquad (1)$$

где Δ - полуширина запрещённой зоны графена, $v_f = 10^8$ см/с - скорость Ферми.

Спектр (1) используется для исследования электрических свойств графена в большом количестве работ в случае слабого возмущения электронной системы. Вызывает интерес правомерность его использования для расчета вероятности ионизации примеси квазиклассическим методом, который применим только в случае квазиклассически сильных полей.

Сравнение энергетических спектров графена со щелью

Энергетический спектр носителей заряда в щелевой модификации графена в приближении сильной связи можно описать в виде

$$\varepsilon = \pm\sqrt{\Delta^2 + \gamma^2\left[1 + 4\cos(y)\left(\cos(x) + \cos(y)\right)\right]}\,, \qquad (2)$$

где $\gamma \approx 2.7$ эВ – интеграл перескока электронов между соседними узлами кристаллической решетки, $x = p_x a$, $y = p_y a/\sqrt{3}$ $a = 3b/2\hbar$, b=0.142 нм – расстояние между соседними атомами углерода в графене, $\vec{p} = (p_x, p_y)$ - вектор квазиимпульса электрона. Разные знаки относятся к зоне проводимости и валентной зоне. Наличие запрещенной зоны в спектре (2) позволяет вести расчеты в однозонном приближении, накладывая ограничения на параметры внешних полей и температуру.

Областью определения квазиимпульса $\vec{p}$, т.е. первой зоной Бриллюэна, является шестиугольник, показанный на рис. 1 для безразмерных компонент квазиимпульса (x, y).

Отметим, что спектр (1) можно получить, разложив подкоренное выражение в (2) по импульсам в одной из точек Дирака и сдвинув спектр в импульсном пространстве таким

образом, чтобы электрон в точке Дирака имел импульс (0,0). До сдвига в низкоэнергетическом приближении такой спектр будет иметь вид

$$\varepsilon = \sqrt{\Delta^2 + \gamma^2\left[(x-x_0)^2 + 3(y-y_0)^2\right]}, \tag{3}$$

где (x_0, y_0) – одна из точек Дирака: (0, 2π/3), (0, -2π/3), (π, π/3), (π, -π/3), (-π, π/3), (-π, -π/3).

На рис. 2 показано сравнение спектров (2) и (3) вблизи одной из точек Дирака. Сплошной линией показан график, соответствующий спектру (2), штриховой – спектру (3). Использование в расчетах спектра электронов в низкоэнергетическом приближении всегда предполагает жесткие условия на параметры приложенных электрических полей, но иногда позволяет получить аналитический результат. В некоторых случаях удается получить аналитический результат и с использованием энергетического спектра (2).

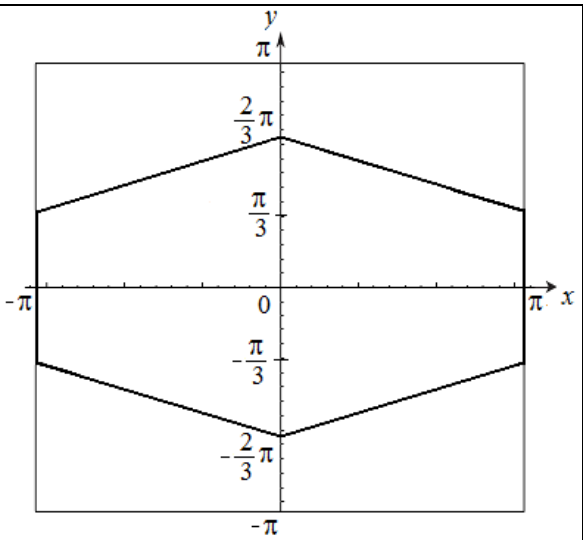


Рис. 1. Первая зона Бриллюэна графена

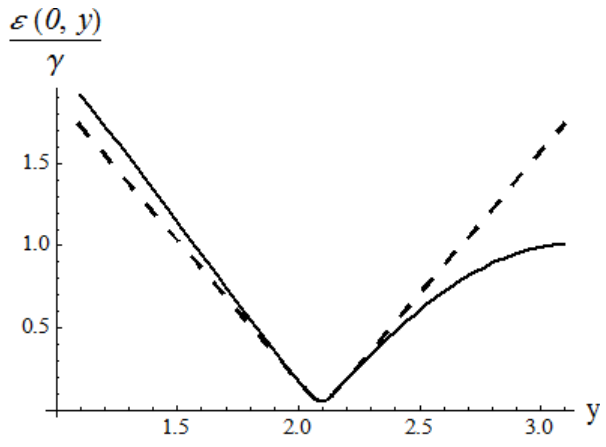


Рис.2. Энергетический спектр графена вблизи точки Дирака

В данной работе будем интересоваться вероятностью ионизации примесей в щелевой модификации графена, энергетический спектр которого имеет вид (2) и сравним полученные результаты с результатами работы [1].

Основные уравнения

Для случая туннелирования электрона с примесного уровня в зону проводимости применим так называемый квазиклассический метод [2]. Процесс ионизации примеси представляет собой туннелирование электрона через потенциальный барьер и может носить квазиклассический характер. При этом вероятность перехода (ионизации) может быть записана с экспоненциальной точностью в виде

$$W = \exp\left(-\frac{2\Im m(S)}{\hbar}\right), \tag{4}$$

где S – классическое действие, набираемое частицей при подбарьерном движении, определяемое формулой

$$S = \int_0^{t_0} [\varepsilon(p(t)) + V]dt, \tag{5}$$

где $p(t)$ – импульс электрона, определяемый из классического уравнения движения, V – энергия залегания примеси. Предполагаем, что примеси находятся в графене на определенной глубине υ. На рис. 3. уровень энергии примеси обозначен штриховой линией. Начало отсчёта энергии выбираем посередине запрещённой зоны. Электрическое поле $\vec{E}$ направлено вдоль оси x.

Критерием применимости квазиклассического метода является условие

$$\Im m(S) >> \hbar. \tag{6}$$

Момент начала туннелирования t_0 находится из условия минимума мнимой части действия

$$\left.\frac{\partial \Im m(S(t))}{\partial t}\right|_{t_0} = 0, \tag{7}$$

что соответствует условию

$$\varepsilon(t_0) = -V. \tag{8}$$

Для нахождения $\varepsilon(t)$ достаточно рассмотреть классическое уравнение движения

$$\frac{dp_x}{dt} = eE_x, \qquad \frac{dp_y}{dt} = 0, \tag{9}$$

с начальным условием

$$p_x(0) = p_{0x}, \qquad p_y(0) = p_{0y} \tag{10}$$

что соответствует попаданию электрона в зону проводимости в состояние с минимальной энергией, в одну из точек Дирака.

Используя метод мнимого времени можно рассчитать квазиклассически вероятность туннельного перехода электронов с примеси в зону проводимости под влиянием постоянного поля напряженностью $\vec{E}$.

Решая уравнение (8) найдем момент начала туннелирования

$$t_0 = \frac{1}{\alpha}\left[-x_0 + iB\right], \tag{11}$$

где $B = arcsh\sqrt{\left(\frac{(\widetilde{\Delta}-\widetilde{\upsilon})^2 - \widetilde{\Delta}^2 - 1 - 4\cos^2 y_0}{4\cos y_0}\right)^2 - 1}$, $\alpha = 3beE/2\hbar$, $\widetilde{\Delta} = \Delta/\gamma$, $\widetilde{\upsilon} = \upsilon/\gamma$.

По формуле (5) проведен расчет классического действия, набираемого частицей при подбарьерном движении с момента времени начала туннелирования t_0 до момента выхода частицы из под барьера при t = 0. Используя [3] выполнено выделение мнимой части действия, которая имеет вид

$$\mathrm{Im}\,S = \frac{\gamma}{\alpha}\left\{2\sqrt{\widetilde{\Delta}^2 + (1+2\cos y_0)^2}\times\left[-E\left(arctg\left(sh\frac{B}{2}\right);1-k^2\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + F\left(arctg\left(sh\frac{B}{2}\right);1-k^2\right) + sh\left(\frac{B}{2}\right)\sqrt{\frac{1+k^2 sh^2\left(\frac{B}{2}\right)}{1+sh^2\left(\frac{B}{2}\right)}}\right] + \left(\widetilde{\nu}-\widetilde{\Delta}\right)B\right\},. \tag{12}$$

где $F(x, k)$ и $E(x, k)$ – эллиптические интегралы I и II рода соответственно.

Для спектра (1) получено выражения для действия в работе [1]

$$\mathrm{Im}\,S = \frac{\gamma}{\alpha}\left(\widetilde{\Delta}^2 arctg\frac{\sqrt{\widetilde{\Delta}^2 - (\widetilde{\Delta}-\widetilde{\upsilon})^2}}{\widetilde{\Delta}-\widetilde{\upsilon}} - (\widetilde{\Delta}-\widetilde{\upsilon})\sqrt{\widetilde{\Delta}^2 - (\widetilde{\Delta}-\widetilde{\upsilon})^2}\right). \tag{13}$$

Как видно из формул (12) и (13) зависимость вероятности ионизации примесей от постоянного электрического поля (параметр α), для обоих спектров, совпадают.

Отметим, что мнимая часть действия в (12) зависит от начальных условий (10), т.е. от того, в какую точку Дирака совершается переход. В данном случае мы имеем две неэквивалентные точки с безразмерной компонентой квазиимпульса *a*) $y_0=\pi/3$ и *b*) $y_0=2\pi/3$.

На рис.4 приведена зависимость мнимой части действия от глубины залегания примеси. При увеличении глубины залегания примеси мнимая часть действия возрастает, при этом вероятность ионизации уменьшается. В случае использования спектра (2) щелевой модификации графена действие, набираемое при подбарьерном движении,

больше, по сравнению с результатами для спектра в низкоэнергетическом приближении (1), (3). Следовательно, использование низкоэнергетического приближения приводит к завышенной вероятности ионизации примеси.

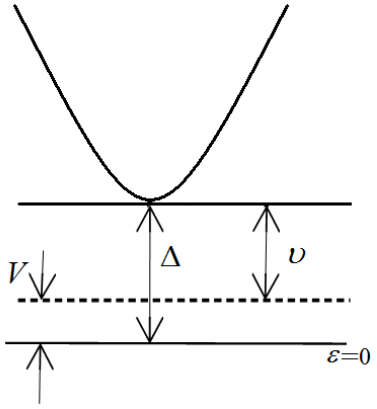


Рис.3 Энергетическая диаграмма примеси

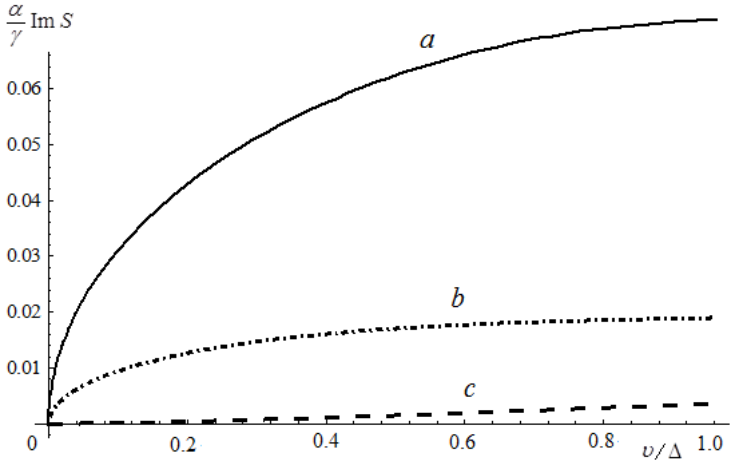


Рис.4. Зависимость мнимой части действия S от глубины залегания примеси υ в безразмерных единицах при *a*) $y_0=\pi/3$; *b*) $y_0=2\pi/3$; *c)* использовании низкоэнергетического приближения для спектра электронов

Результаты данной работы нисколько не умаляют значимости работы [1], а являются ее дополнением и логическим продолжением. Формулу (13) можно использовать, несколько подправив параметр υ, введя эффективную глубину залегания примеси.

Заключение

В заключении сформулируем основные выводы из данной работы:

1. Получено выражение для вероятности ионизации примесей в квазиклассическом приближении в щелевой модификации графена без использования низкоэнергетического приближения для энергии носителей заряда.

2. Выполнено сравнение результатов данной работы с ранее известными, полученными для спектра, заданного в низкоэнергетическом приближении. Зависимость вероятности ионизации примесей от постоянного электрического поля, для обоих спектров, совпадают. Существенно отличаются зависимости вероятности ионизации от глубины залегания примеси. В случае использования полного спектра щелевой модификации графена вероятность ионизации примеси меньше, по сравнению с аналогичной вероятностью, рассчитанной с использованием спектра в низкоэнергетическом приближении.

Список литературы

1. Носаева Т.А. Влияние электрического и магнитного полей на электронные свойства графена. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Волгоград. 2014.

2. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука. 1989.

3. Справочник по специальным функциям / под ред. М. Абрамовица, И. Стигана. М.: Наука, 1979.

СТРУКТУРА, ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$

Е.В. Глазунова[1], Н.А. Болдырев[2], Л.А. Шилкина[1], Л.А. Резниченко[1], А.В. Нагаенко[2], И.Н. Андрюшина[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

[2]НКТБ «Пьезоприбор»

e-mail: kate93g@mail.ru

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы тройной системы $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$ (разрезы с y=0.10 при $0.175 \le x \le 0.325$ и x=0.05 при $0.175 \le y \le 0.325$). Определены оптимальные регламенты синтеза и спекания данных материалов. Показано, что полученные объекты имеют сложное фазовое строение, влияющее как на микроструктуру, так и на макроотклики исследуемых образцов. Для одного из разрезов измерены диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур и частот. Предложено объяснение наблюдаемым эффектам с точки зрения кристаллохимического беспорядка и эволюции морфотропных областей в структуре объектов.

STRUCTURE, GRAINS STRUCTURE AND DIELECTRIC RESPONSES SOLID SOLUTIONS OF TERNARY SYSTEM $(Bi_{1-x-yPbx+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$

E.V. Glazunova[1], N.A. Boldyrev[2], L.A. Shilkina[1], L.A. Reznichenko[1], A.V. Nagaenko[2], I.N. Andryushina[1]

[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

[2]SDTB « Piezopribor »

e-mail: kate93g@mail.ru

Samples of the ternary system $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$ (sections with y = 0.10 with $0.175 \le x \le 0.325$ and x = 0.05 with $0.175 \le y \le 0.325$) were obtained by the method solid-phase reactions, followed by sintering by conventional ceramic technology. Optimal regulations of synthesis and sintering of these materials were determined. Shown that the obtained objects have a complex phase structure affecting both on microstructure and on makrootkliki of test samples. For one of the cuts were measured dielectric properties over a wide temperature and frequency range. Proposed explanation of the observed effects from the viewpoint of crystal-chemical disorder and evolution morphotropic areas in the structure of objects.

Введение

В настоящее время значительно возрос интерес к мультиферроикам - материалам, сочетающим магнитные и электрические свойства. Рост интереса к этим материалам обусловлен открытием в начале 21 века гигантского магнитоэлектрического эффекта, что позволило говорить об их практическом применении в области информационных и энергосберегающих технологий. Перспективно также применение мультиферроиков в СВЧ-технике и системах глобальной безопасности.

Бинарные и трехкомпонентные твердые растворы на основе мультиферроиков в настоящее время являются одной из наиболее перспективных основ для создания практически востребованных материалов, так как обладают высокими температурами магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов и, в отличие от чистых соединений, достаточно низкой электропроводностью, не препятствующей формированию пьезоэлектрических откликов. Ранее нами была исследована бинарная система $(1-x)BiFeO_3$-$xPbTiO_3$, элементами которой являлись высокотемпературный мультиферроик феррит висмута и широко использующийся в промышленности сегнетоэлектрик титанат свинца [1]. Было показано, что

оптимальными характеристиками обладали объекты, в которых при комнатной температуре наблюдалось сосуществование нескольких фаз (т.е. присутствовала морфотропная область). Поскольку в многокомпонентных системах вероятность появления таких областей выше, представляется актуальным исследование, посвященное установлению закономерностей формирования структурных, микроструктурных и диэлектрических характеристик в таких системах. В данном случае, объектом исследования явилась тройная система $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$, где в качестве третьего компонентьа выступает высокотемпературный сегнетомагнетик ферониобат свинца, часто рассматривающися в качестве основы для многофункциональных материалов.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования явились керамические образцы ТР тройной системы $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$. Тройную систему исследовали при помощи 7 квазибинарных разрезов – рис.1. В данной статье приведены результы, полученные для двух из них (y=0.10 при $0.175 \le x \le 0.325$, $\Delta x=0.025$, и x=0.05 при $0.175 \le y \le 0.325$, $\Delta y=0.025$). Образцы получены путём двукратного твердофазного синтеза при $T_1 = 1093$ К $\tau_1 = 10$ час, $T_2 = 1143$ К $\tau_2 = 10$ час (для первого разреза y = 0.05) и $T_1 = 1173$ К $\tau_1 = 10$ час, $T_2 = 1223$ К $\tau_2 = 10$ час (для второго разреза y = 0.10), с последующим спеканием по обычной керамической технологии [2] при температурах, $T_{сп.}$, равных 1273 К и $\tau_{сп}$=2 ч. и (1323÷1353) К и $\tau_{сп}$=2 ч (соотаветственно, для первого и второго разрезов). Исходными реагентами служили Bi_2O_3(чда), Fe_2O_3(чда), PbO(ч), TiO_2(осч), Nb_2O_5 (ч). Спекались образцы в виде дисков Ø=10 мм и h=1 мм, из которых после механической обработки и нанесения на плоские поверхности серебросодержащей пасты (путем ступенчатого обжига с изотермическими выдержками при 473К в течение 20 мин., при 773К в течение 30 мин. и при 1073К в течение 20 мин., с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры) изготавливались измерительные образцы.

Рентгенографическое исследование выполнено методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{K\alpha}$ излучения. Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике [3], ошибка измерения параметров составляет: $\Delta a = \pm 0.003$ Å, $\Delta\alpha=0.05$, $\Delta V = \pm 0.05$ Å^3, где α –параметры, V – объем ромбоэдрической ячейки.

Микроструктуру спечённых керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L.

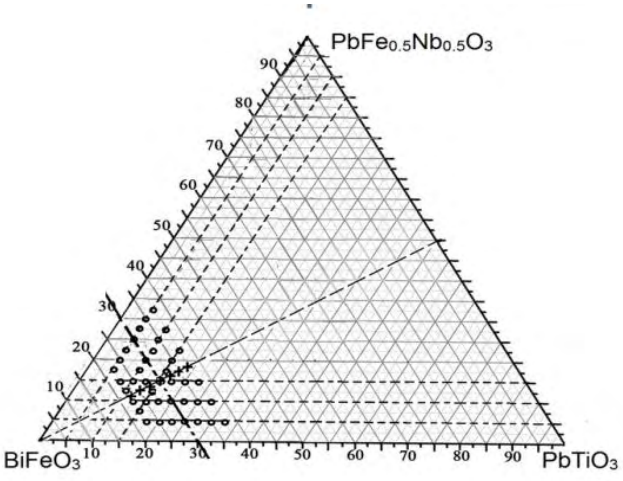


Рис. 1. Треугольник Гиббса анализируемой системы с нанесенными исследовательскими разрезами и экспериментальными точками.

Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\ \varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 –электрическая постоянная) в интервале температур (300 ÷ 900) К и диапазоне частот $f = (25 \div 2\cdot 10^6)$ Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR - метра Agilent 4980A.

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

Рентгенофазовый анализ объектов первого сечения показал, что все образцы имеют структуру перовскита и не содержат посторонних фаз, за исключением ТР с x=0.250 и x=0.275, в которых содержится небольшое количество примесной фазы, предположительно $PbNb_2O_6$ (относительная интенсивность сильной линии в первом составляет 2 %, во втором–13 %). Все ТР имеют ромбоэдрическую (Рэ) перовскитовую ячейку, в ТР с x=0.175 и x=0.200 сохраняется пространственная группа (SG) феррита висмута R3c, при больших x сверхструктурные отражения, указывающие на эту SG, исчезают, в интервале 0.200<x<0.225 происходит фазовый переход R3c→R3m.

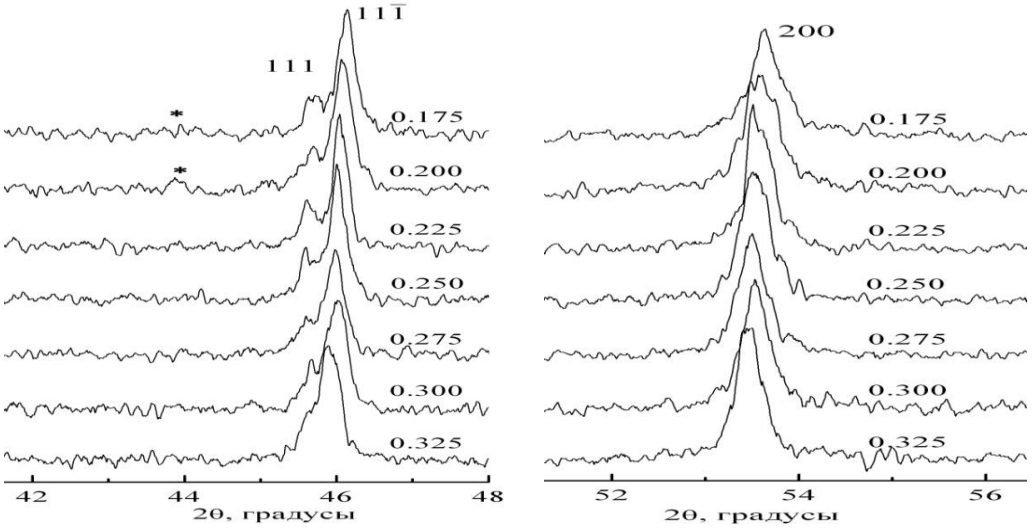


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм твердых растворов (0.95-0.5) $BiFeO_3$-0.05 $PbTiO_3$-$x$$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, включающие дифракционные отражения $(111)_к$ и $(200)_к$. Звездочкой отмечены сверхструктурные отражения, указывающие на пространственную группу R3c.

Параметры ячейки ТР с x=0.175 в гексагональной установке равны, a=5.605 Å, c=13.862 Å, V=374.5 Å^3, ТР с x=0.200 – a=5.610 Å, c=13.859 Å, V=375.2 Å^3, параметры $BiFeO_3$ по данным [4] – a=5.577 Å, c=13.862 Å, V=373.4 Å^3. На рис.2 представлены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные отражения $(111)_к$ и $(200)_к$, звездочкой обозначены сверхструктурные рефлексы, указывающие на SG R3c. На рис. 2 показаны зависимости угла α, объёма, V, Рэ ячейки, экспериментальной, рентгеновской и относительной плотностей керамик ТР от x.

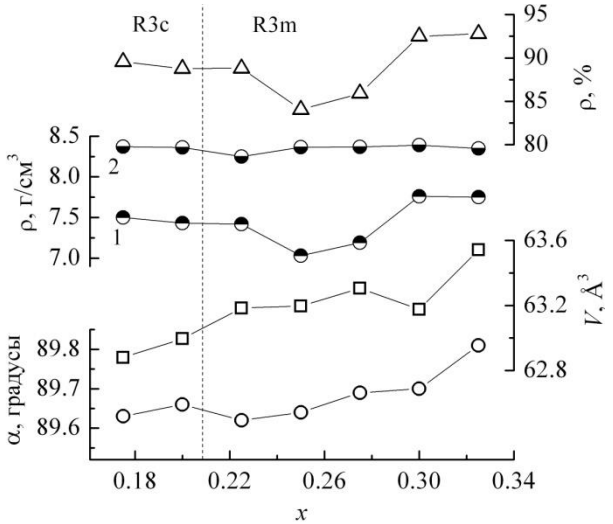


Рис. 3. Зависимости углового параметра α, объёма V ромбоэдрической ячейки, экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамик твердого раствора (0.95-0.5) $BiFeO_3$-0.05 $PbTiO_3$-$x$$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ от x.

На рис. 3 видно, что переход R3c→R3m в интервале $0.200<x<0.225$ сопровождается уменьшением угла α, при этом объем ячейки увеличивается с ростом x. В интервале $0.225\leq x\leq 0.250$ α растет, а V ячейки остается постоянным (инварный эффект, ИЭ), свидетельствуя о продолжении перестройки структуры, которая теперь, скорее всего, связана с изменением дефектной структуры. В [5] мы показали, что для структуры $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ характерна многоволновая модуляция, вызванная упорядочением областей структуры, богатых Nb или Fe. Кроме того, в участках структуры с повышенным содержанием Nb присутствуют планарные дефекты – плоскости кристаллографического сдвига (ПКС), являющиеся структурообразующими дефектами Nb_2O_5 [6, 7]. Помимо последних в кристаллической решетке $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ могут быть и изолированные ПКС, число и протяженность которых зависит от количества кислородных вакансий. Можно с уверенностью утверждать, что в данных ТР подобные особенности структуры также имеют место, что подтверждается и результатами рентгенографического исследования. На рис. 2 видно, что профиль рентгеновской линии 200 у всех ТР представляет собой суперпозицию основной линии и сателлитов, расположенных очень близко к ней. Наименее искаженный профиль 200, а значит и наименее дефектную структуру имеет ТР с x=0.225, наиболее искаженный профиль у ТР с x=0.250, что говорит о высокой дефектности его структуры. На рис. 1 видно также, что на дифрактограмме ТР с x=0.325 фон в основании линий $(111)_к$ и $(200)_к$ имеет вид гало, особенно хорошо заметное у последней. Это является признаком появления зародышей новой фазы, когерентно связанных с матрицей по плоскостям {100} [8], поэтому ТР с x=0.325, скорее всего, можно отнести к морфотропной области, в которой сосуществуют Рэ и «псевдокубическая» (поскольку симметрия ее не известна) фазы.

Обращает на себя внимание факт немонотонного изменения $\rho_{изм.}$ и $\rho_{отн.}$ (рис. 3) по мере возрастания x с минимумом этих характеристик при $0.25 \leq x \leq 0.275$. наблюдаемое может быть истолковано следующим образом. Указанный концентрационный интервал находится вблизи фазового перехода R3c→R3m внутри односимметрийного ромбоэдрического поля. По аналогии с эффектом Хедвала (повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате полиморфных превращений) этой области свойственна интенсификация диффузных процессов, инициированная высокой подвижностью составных частей решетки при её перестройке [9]. Обычно, как в случае, например, морфотропных переходов, это приводит к уплотнению и совершенствованию зёренного строения приготовленных сред [10]. Однако, когда образование ТР сопряжено с возможностью возникновения примесных фаз (ТР на основе $BiFeO_3$ [11]), в момент ФП, где происходит быстрое изменение параметров при незначительных вариациях состава, и любое нарушение заданной стехиометрии приводит к заметному изменению фазовой картины, структуры и макросвойств [12], активизируется и кристаллизация паразитных (балластных) фаз, разрыхляющих структуру. В итоге этот процесс может оказаться приоритетным, что мы и наблюдаем в изучаемой нами системе.

Еще одной причиной снижения $\rho_{изм.}$ и $\rho_{отн.}$ в указанном выше концентрационном интервале может быть кластеризация структуры – а именно образование зародышей новых фаз [8, 13] как слева, так и справа от области разуплотнения, находящейся буквально в центре между первой морфотропной областью R3c+R3m (мы не видим её из-за малого концентрационного исследовательского шага) и второй (Rh+Psc), о которой говорилось выше.

На рис. 4 показаны фрагменты микроструктуры ТР данного разреза. Видно, что составы с малыми x имеют плотную структуру, состоящую из мелких кристаллитов, плотно прилегающих друг к другу. С ростом концентрации ферониобата свинца микроструктура исследуемых образцов постепенно разрыхляется, появляется большое количество пор (рис.4d, e), что отразилось на относительной плотности исследуемых керамик.

На рис. 5 представлены фрагменты зеренного строения объектов. Как видно из рисунков, наиболее однородной зеренной структурой с крупными (до 15 мкм) плотно прилегающими друг к другу кристаллитами обладают образцы с $x = 0.225$. При $x < 0.225$ микроструктура представлена относительно мелкими зернами неправильной формы. При $x > 0.225$ наблюдается усиление неоднородности микроструктуры, проявившееся в наличии двух видов зерен – крупных кристаллитов (10-15 мкм) в форме неправильных многогранников и небольших (до 5 мкм) зерен, локализующихся небольшими группами преимущественно рядом с порами.

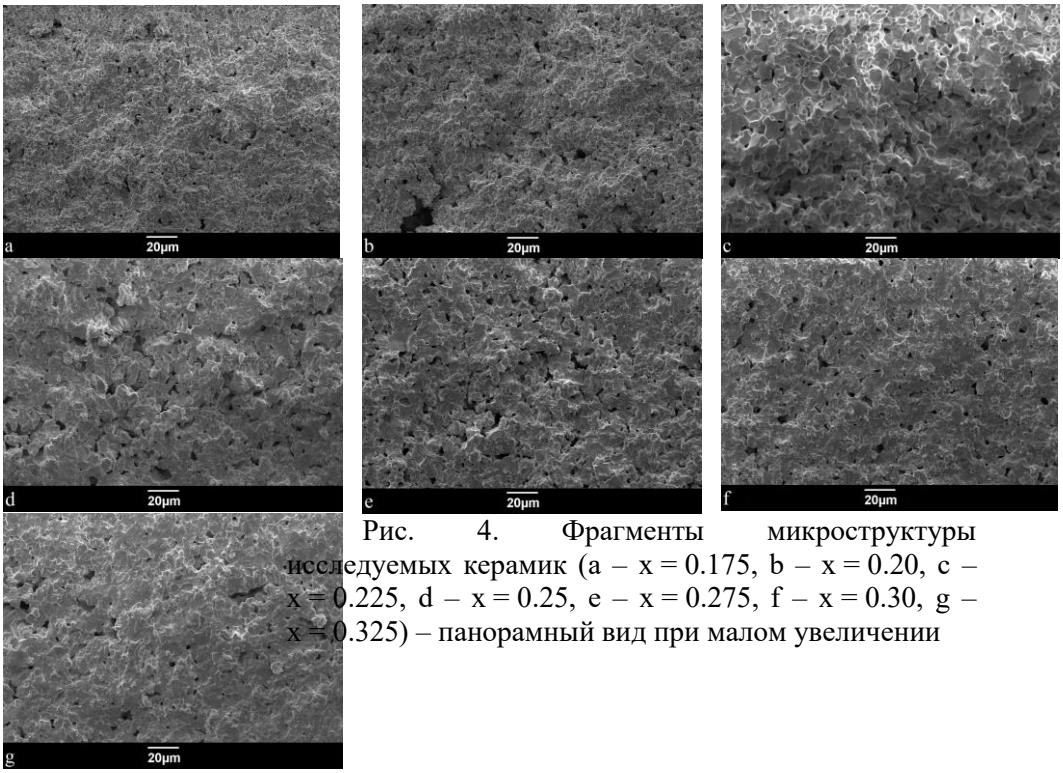


Рис. 4. Фрагменты микроструктуры исследуемых керамик (a – x = 0.175, b – x = 0.20, c – x = 0.225, d – x = 0.25, e – x = 0.275, f – x = 0.30, g – x = 0.325) – панорамный вид при малом увеличении

Наблюдаемые эффекты можно объяснить возможностью образования в процессе приготовления керамики балластных фаз. В пользу этой гипотезы свидетельствует тот факт, что объекты, в которых мы наблюдаем наибольшую неоднородность микроструктуры (рис. 5d-g), находятся в концентрационном интервале, в котором высока вероятность наличия морфотропных областей и появления кластеров новых фаз, о чем мы писали выше.

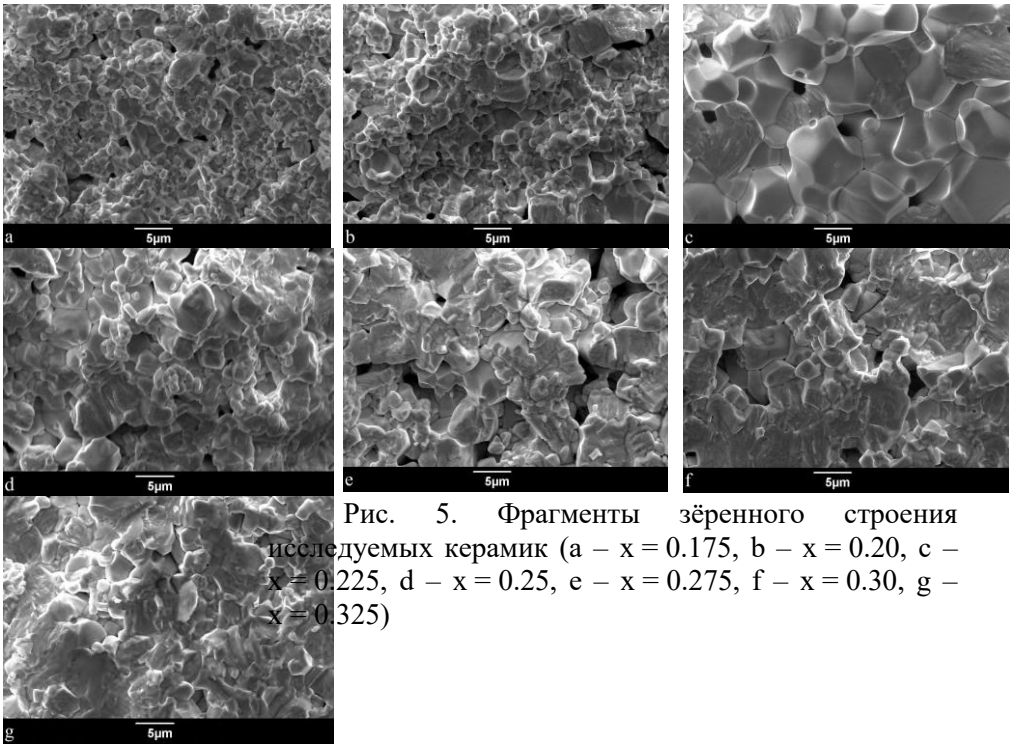


Рис. 5. Фрагменты зёренного строения исследуемых керамик (a – x = 0.175, b – x = 0.20, c – x = 0.225, d – x = 0.25, e – x = 0.275, f – x = 0.30, g – x = 0.325)

При получении и исследовании объектов из второго разреза (x=0.05 при $0.175 \le y \le 0.325$, $\Delta y=0.025$) нами обращено внимание на эффект саморазрушения образцов

состава $(Bi_{0,675}Pb_{0,325})(Fe_{0,70}Ti_{0,275}Nb_{0,025})O_3$ при $T_{сп.}$, равной 1050 ^{0}C, которая, судя по образцам других составов, близка к $T_{сп.опт.}$. Анализ структурных(рис.6a,b) и микроструктурных(рис.6c, рис.7) данных выявил экстремальное «поведение» этих характеристик при увеличении $T_{сп.}$ с максимумами степени тетрагональности (c/a-1), количества Т-фазы(χ), среднего размера зерен ($\overline{d}$) (пунктиром реконструированы предполагаемые кривые ($\overline{d}$ ($T_{сп.}$),$\rho_{изм.}$($T_{сп.}$), $\rho_{отн.}$($T_{сп.}$)).

Наблюдаемое является следствием возрастания деформации элементарной ячейки при усилении степени ее тетрагональности, существенного укрупнения здесь зерен, уменьшения поверхностной площади их границ и, как следствие, их ослабления, способствующего саморазрушению объектов[14].

Нами в [15] установлена обратная зависимость $\overline{d}$ от величины однородного параметра деформации, δ, равного для Т-фазы 2/3(c/a-1), при изменении количественного катионного состава ТР. Отмечалось, что в составах с большим δ наблюдается меньший размер кристаллитов. Это объяснялось возрастанием внутренних напряжений в пьезокерамике с ростом спонтанной деформации. Именно эти напряжения и затормаживают рост кристаллитов.

Эта ситуация «разыгрывается» и в нашем случае при низких $T_{сп.}$ (1000-1025^{0}C). Дальнейшее поведение $\overline{d}$ симбатно изменениям (c/a-1), что также мы наблюдали ранее[16]. В этом случае превалирующую роль в формировании зеренного ландшафта играют не столько кристаллическая структура ТР, сколько явления, связанные с усилением массопереноса и диффузионных процессов при повышении $T_{сп.}$(интервал 1025-1050^{0}C), а также дефектообразованием при очень высоких(предельных для рассматриваемых ТР) $T_{сп.}$(выше 1050^{0}C), препятствующим нормальному развитию рекристаллизации и уплотнению керамик(см. на рис.b) – снижение $\rho_{изм.}$, $\rho_{отн.}$).

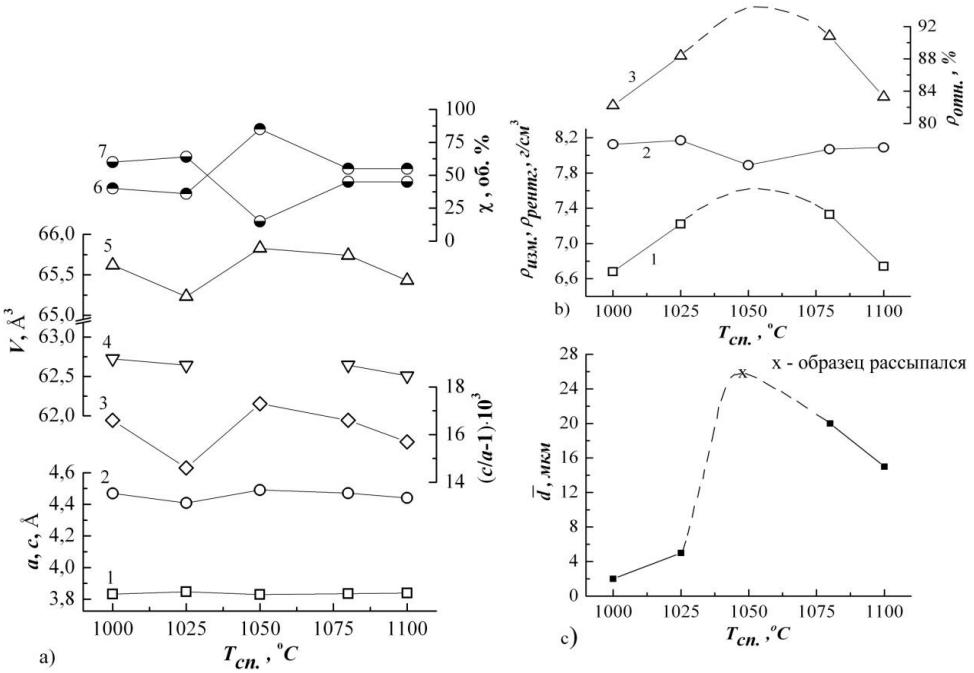


Рис. 6. a) – Зависимости параметров a (1), c (2), степени тетрагональности, (c/a-1) (3), объема V (5) тетрагональной ячейки, V (4) ромбоэдрической ячейки твердого раствора $Bi_{0,675}Pb_{0,325})(Fe_{0,70}Ti_{0,275}Nb_{0,025})O_3$ и содержания в нем, χ, тетрагональной (6) и ромбоэдрической фаз (7) от температуры спекания; b) – Зависимости плотностей керамик: измеренной (1), рентгеновской (2) и относительной(3) твердого раствора состава $(Bi_{0,675}Pb_{0,325})(Fe_{0,70}Ti_{0,275}Nb_{0,025})O_3$ от температуры спекания. При 1050 ^{0}C образец саморазрушается; c) – Зависимость среднего размера зерна, $\overline{d}$, от температуры спекания.

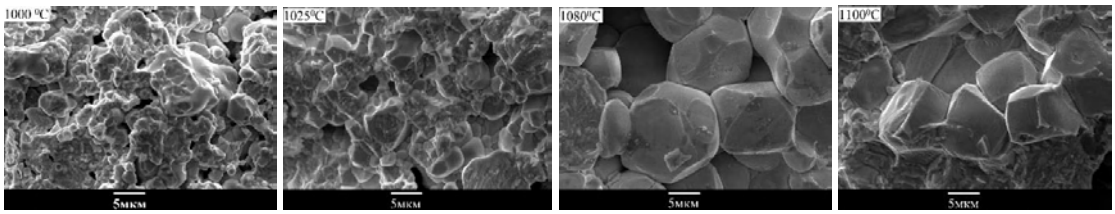
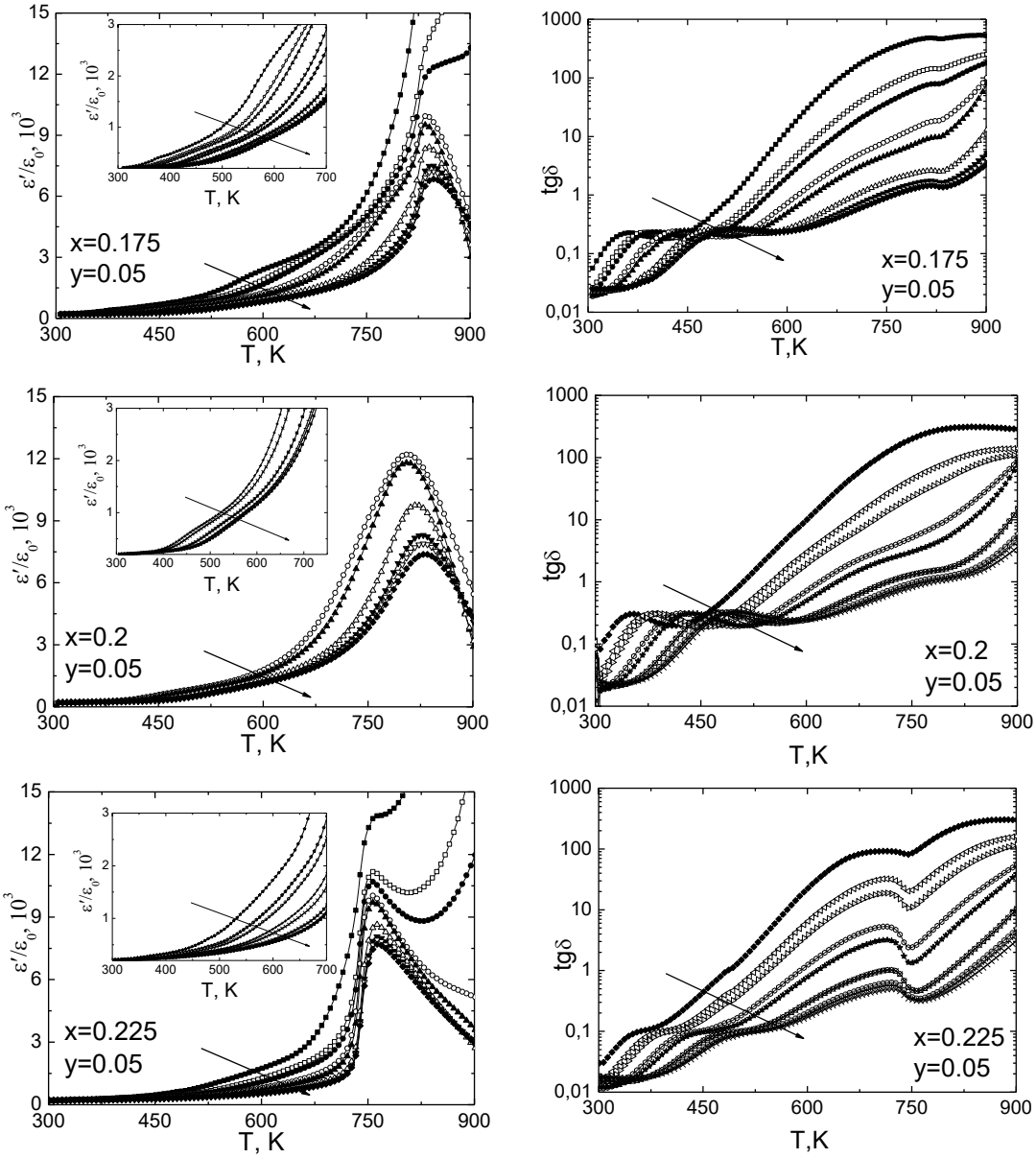


Рис. 7. – микрофотографии зеренного строения исследуемого твердого раствора $(Bi_{0,675}Pb_{0,325})(Fe_{0,70}Ti_{0,275}Nb_{0,025})O_3$.

На рис. 8 представлены температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры на частотах $(25 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц для объектов из первого сечения.



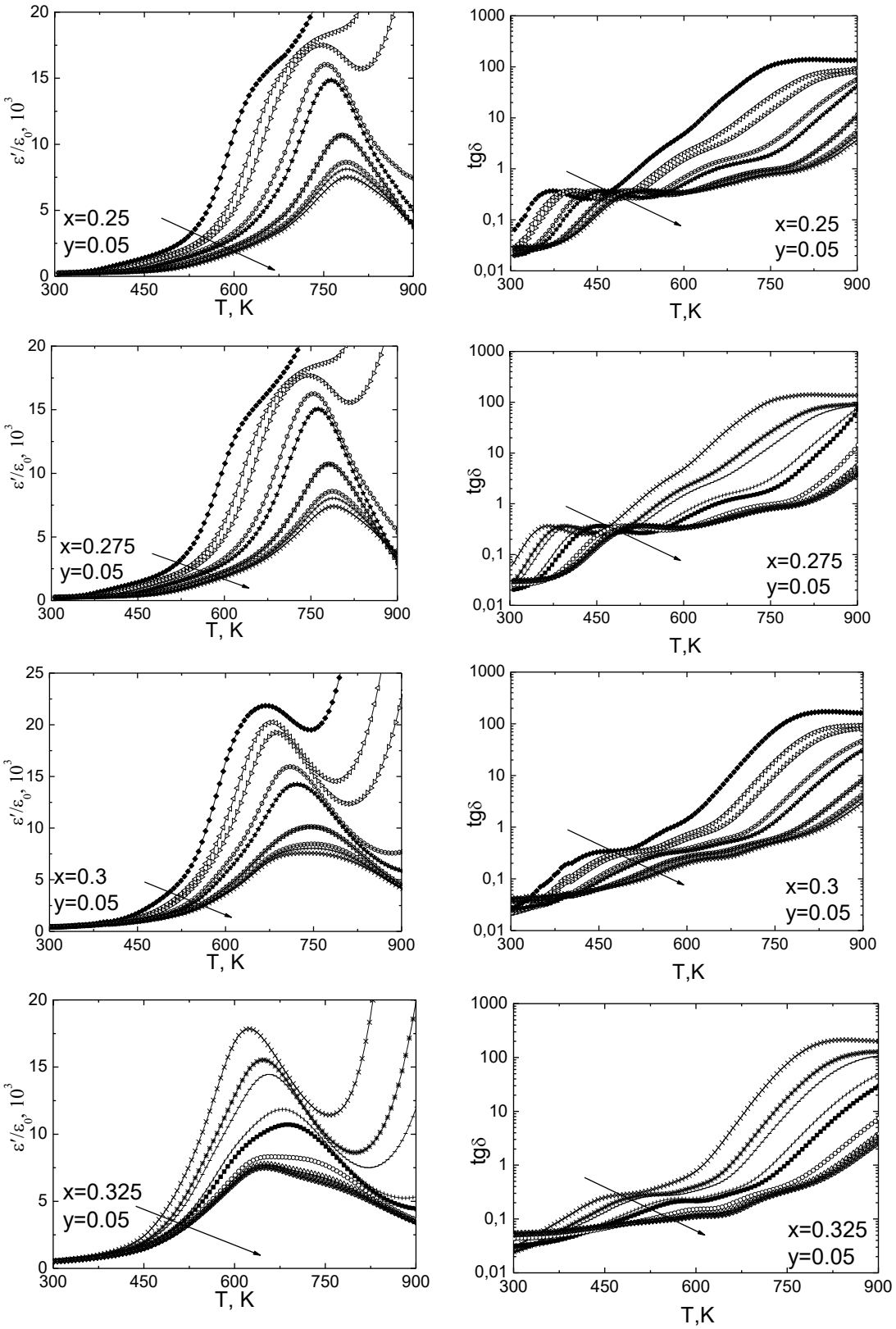


Рис. 7. Температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $tg\delta$ объектов первого сечения в диапазоне частот $(25 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц

Как видно из рисунка, в составах с высоким содержанием феррита висмута $(0.175 \le x \le 0.2)$ в температурном интервале (500÷700) К можно наблюдать аномальное поведение $\varepsilon'/\varepsilon_0$, проявляющееся в появлении точек перегиба, смещающихся в область высоких температур при увеличении частоты. Скорее всего, данные аномалии связаны с эффектами

Максвелл-Вагнеровской релаксации, которые более явно видны на температурных зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в чистом феррите висмута. В целом же, почти для всех образцов характерно наличие на зависимостях сильно размытых релаксирующих максимумов, смещающихся в высокотемпературную область при увеличении частоты. Несмотря на то, что точно определить температуру ФП в большинстве исследуемых образцов довольно трудно, можно проследить общую тенденцию к уменьшению температуры Кюри с увеличением концентрации ферониобата свинца. Усиление размытия СЭ→ПЭ перехода и снижение T_C может быть следствием как усиления кристаллохимического беспорядка из-за встраивания ионов металлов переменной валентности (Fe, Nb) в кристаллическую структуру базового соединения (в данном случае - BFO) и возможности их расселения в нерегулярных позициях и межкристаллитных прослойках, так и сложным фазовым наполнением исследуемых объектов, что уже отмечалось нами. Точно определить температуру ФП оказалось возможно только в двух составах ($x = 0.175$ и $x = 0.225$), у которых максимумы на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ имеют форму, близкую к характерной для классических сегнетоэлектриков. Отличие температурных зависимостей этих двух составов от остальных (имеющих ярко выраженный релаксационный характер) можно объяснить тем, что в данных объектах эффекты фазообразования, возможно, либо не играют сильной роли при формировании диэлектрических откликов, либо отсутствуют вовсе (при $x = 0.175$ концентрационный переход R3c→R3m мог еще не начаться, а при $x = 0.225$ этот же переход мог полностью завершиться до появления кластеров Пск фазы). Следует также отметить, что в составах $0.3 \leq x \leq 0.325$ на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ нами фиксировались высокочастотные аномалии при $T > T_C$. Их причиной, возможно, является появление зародышей новой (Пск) фазы, о которой мы писали выше.

Выводы

Полученные в результате работы результаты целесообразно использовать для создания новых многофункциональных материалов на основе мультиферроиков.

Работа поддержана Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К, Гр. Президента РФ № МК-3232.2015.2. с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

Список литературы

1. Болдырев Н.А., Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Миллер А.И.. Структура и диэлектричекие характеристики твердых растворов системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$ //Вестник Российской Академии Наук. Физика. 2016. Т. 80. №6. С. 805-807.
2. Okazaki K. Ceramic engineering for dielectrics. Tokio. 1969. P.340.
3. Fesenko E.G., Semeistvo perovskita i segnetoelektrichestvo (Perovskite Family and Ferroelectricity), Moscow: Atomizdat, 1972.
4. Sosnowska I., Przenioslo R., Fischer P., Murashov V.A. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of $BiFeO_3$ and $Bi_{0.93}La_{0.07}FeO_3$. // J. of Magnetism and Magnetic Materials 1996. 160. 384-385.
5. Pavlenko A.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A. Invar effect in $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ceramics // Crystallography Reports V.57 (1), PP. 118-123.
6. Tretyakov Yu.D. Himiya nestehiometricheskih okislov (Chemistry of the nonstoichiometric oxides), Moscow: MSU publishing, 1974 -364 P.
7. Rao C. N. R., Gopalakrishnan J., New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press 1997..
8. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Шевцова С.И., Кузнецова Е.М. Кластеризация структуры, предшествующая концентрационным фазовым переходам // Письма ЖТФ 2000. Т. 26 № 18. С. 9-16.
9. Кузнецова Е.М., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. Полиморфизм пентооксида ниобия и свойства ниобатов щелочных металлов - основы сегнетоэлектрических материалов // Письма ЖТФ 2001. Т. 27 № 5. С. 36-41.

10. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A., Shilkina L.A., Titov S.V., Titov V.V., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $0.0 \leq x \leq 1.0$): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) // Ceramics International. 2013 V.39, I. 1, PP 753-761.
11. Andrushin K.P., Pavelko A.A., Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Aleshin V.A., Reznichenko L.A. Thermal stability and electrical conductivity of multiferroics BiFeO 3/REEs // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 2011 V. 75 I.8 PP. 1082-1084.
12. Reznichenko L.A., Dantsiger A.Ya., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Servuli V.A., Pozdnyakova I.V. A spread in electrophysical parameters of ferroelectric piezoelectric solid solutions and its minimization // Technical Physics 2000 V. 45 I. 9 PP. 1207-1211.
13. Shilkina L.A., Grin' P.G., Reznichenko L.A., Dudkina S.I.,Yurasov Yu.I., Razumovskaya O.N. Formation of cluster structures in the system $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // Physics of the Solid State 2016 V. 58 №3 PP. 537-542.
14. Бондаренко Е.И., Комаров В.Д., Резниченко Л.А., Чернышков В.А. Саморазрушение сегнетокерамики // ЖТФ. 1988. Т.58. №9. С.1771-1774.
15. Резниченко Л.А., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Иванова Л.С., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Сервули В.А., Сахненко В.П. Особенности морфотропного фазового перехода в системе $(1-x)NaNbO_3$-$xPbTiO_3$ // Сб-к. трудов в Международной научно-практической конференции « Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники» («Пьезотехника-95»). Ростов-на-Дону: Изд-во МП «Книга». 1995. Т.2. С.13-32.
16. Dantsiger A.Ya., Reznitchenko L.A., Dudkina S.I., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A. Correlation between the microstructure of ferroelectric ceramics and their chemical and phase composition, the degree of perfection on the preparation conditions // Ferroelectrics. 1998. V.214. P.255-259.

РАСЧЕТ УПРУГИХ СВОЙСТВ СЖАТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОНА В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

Е.Е. Горбенко[1], Е.П. Троицкая[2], Е.А. Пилипенко[2]
[1] *Луганский государственный университет имени Тараса Шевченко, ул. Оборонная, 2, г. Луганск, e-mail: e_g81@mail.ru*
[2] *Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк*

Квантово-механическая модель деформируемых и поляризуемых атомов развивается для исследования упругих свойств кристаллического неона в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$ невозможно адекватно воспроизвести, учитывая только многочастичное взаимодействие. Представленные *ab initio* рассчитанные зависимости упругих модулей Бирча $B_{ij}(p)$ и $\delta(p)$ хорошо согласуются с экспериментом.

THE CALCULATION OF THE ELASTIC PROPERTIES COMPRESSED CRYSTALLINE NEON IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

Ie.Ie. Gorbenko[1], E.A. Pilipenko[2], E.P. Troitskaya[2]
[1] *Lugansk Taras Shevchenko State University, 2 Oboronnaya Str., Lugansk, e-mail: e_g81@mail.ru*
[2] *Donetsk A.A. Galkin Institute for Physics and Engineering, 72 R. Lyuksemburg Str., Donetsk*

The quantum mechanical model of deformable and polarizable atoms has been developed for the research of the elastic properties of Ne over a wide range of pressure. It is shown that it is impossible to reproduce the observed deviation from the Cauchy relation $\delta(p)$ adequately taking into account the many-body interaction only. The represented *ab initio* calculated dependences of Birch elastic moduli $B_{ij}(p)$ and $\delta(p)$ are in good agreement with the experiment.

Неон относится к кристаллам инертных газов (КИГ), которые являются простейшими молекулярными кристаллами, поэтому их часто используют в качестве модельных объектов при тестировании теории. Многочисленные теоретические (см., напр., [1–5]) и экспериментальные (см., напр., [6–12]) исследования упругих свойств КИГ при высоких давлениях связанны с тем, что они применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC [13]).

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники), основной причиной нарушения соотношения Коши $\delta(p)$ считается многочастичное взаимодействие. Предприняты многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины $\delta(p)$, рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см., напр., [1–5, 14] и ссылки там).

В настоящей работе все взаимодействия, приводящие к нарушению $\delta(p)$, исследованы из первых принципов в рамках динамической теории кристаллических решеток с учетом деформации электронных оболочек разработанной К.Б. Толпыго для ионных кристаллов [15, 16] и кристаллов инертных газов [17].

В квантово-механической модели К.Б. Толпыго поляризуемых и деформируемых ионов кристалл рассматривается как совокупность N-точечных ионов валентности Z (ядро и внутренние электроны) и деформируемых оболочек, каждая из которых состоит из Z валентных электронов, взаимодействующих не только с ионами, но и между собой.

Используя метод длинных волн [18] из уравнений колебаний (см. [19] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij}, справедливые при любых давлениях [20–22] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек.

$$B_{11}=\frac{e^2}{2a^4}\left[G+H+2F+2E-\frac{2}{3}V_q-0.980677B\right];$$
$$B_{12}=\frac{e^2}{2a^4}\left[\frac{1}{2}G-H-2F+\frac{1}{3}V_q-\frac{1}{2}V_t-0.864715B\right]; \quad (1)$$
$$B_{44}=\frac{e^2}{2a^4}\left[\frac{1}{2}G+H+2F-\frac{1}{2}T+\frac{1}{2}V_t-0.26247B\right].$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями

$$H=H_0+\delta H=\frac{4a^3}{e^2}\frac{1}{r_0}\frac{dV_{sr}}{dr}\bigg|_{r_0}+\delta H;$$
$$G=G_0+\delta G=\frac{2a^3}{e^2}\left[\frac{d^2V_{sr}}{dr^2}\bigg|_{r_0}-\frac{1}{r_0}\frac{dV_{sr}}{dr}\bigg|_{r_0}\right]+\delta G; \quad (2)$$

параметры короткодействующих сил между вторыми соседями F, E и параметр Ван-дер-Ваальса B

$$F=H_0(2a);\ E=G_0(2a);\ B=\frac{6C}{a^5e^2}. \quad (3)$$

Трехчастичные поправки δH и δG, приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид:

$$\delta H=-\frac{16a^3}{e^2}S(r_0)\left[2S_2(r_0)f(r_1)+3S(r_0)f_2(r_1)-2S_1(r_0)f_1(r_1)\right], \quad (4)$$

$$\delta G=-\frac{16a^3}{e^2}\left[2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1)+S_1^2(r_0)f(r_1)+4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1)+9S^2(r_0)f_3(r_1)\right], \quad (5)$$

где $r_0=a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_1=a\sqrt{6}/2$, e – заряд электрона, S_1, S_2, S_3 выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S\left(r^{ll''}\right)$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r)=\frac{a}{r}\frac{dS(r)}{dr},\ S_2(r)=\frac{1}{2r}\frac{dS(r)}{dr},\ S_3(r)=\frac{1}{2r}\left(\frac{dS^2(r)}{dr^2}-\frac{1}{r}\left(\frac{dS(r)}{dr}\right)\right)$$

Аналогично для f_1, f_2, f_3.

Параметр трехчастичного взаимодействия:

$$V_t=128\frac{a^3}{e^2}\left[S(r)\frac{a}{r_0}\frac{dS(r_0)}{dr_0}\right]_{r_0=a\sqrt{2}}\left[\frac{a}{R}\frac{df(r_1)}{dR}\right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (6)$$

Выражения для параметров квадрупольного взаимодействия V_q, T и безразмерной поляризуемости b приведены в [19].

Тогда отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, не будет содержать параметры парного взаимодействия (H_0, G_0, B):

$$\delta=B_{12}-B_{44}-2p=\frac{e^2}{2a^4}\left[2\delta H-V_t+\frac{1}{2}T+\frac{1}{3}V_q-4R_t\right];$$
$$\delta_t=\frac{e^2}{2a^4}\left[2\delta H-V_t-4R_t\right],\quad R_t=-\frac{a^2}{6e^2}\frac{dW_3(a)}{da}>0, \quad (7)$$

δ_t – отклонение от соотношения Коши только за счет трехчастичного взаимодействия.

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости B_{ij} (1) и отклонения от соотношения Коши (7) приведены в таблице в [23] для ряда Ne-Xe.

Модули упругости Бирча B_{ij} (1) можно представить как

$$
\begin{aligned}
&B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\
&B_{11}^t = K(p)\left(\delta G + \delta H\right),\ B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right),\ \mathrm{K}(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\
&B_{12}^{\dagger} = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right],\ B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\
&B_{44}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right],\ B_{44}^q = -K(p)4V_q,
\end{aligned}
\qquad (8)
$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом.

На рис.1 (*а*, *б*, *в*, *г*) показаны модули упругости Бирча и отклонения от соотношения Коши для Ne. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости зависит от модели расчета B_{ij}^0. Учет добавок B_{12}^t и B_{12}^q улучшает согласие теории и эксперимента.

Модули B_{12} и B_{44} представлены в широком интервале давления до области металлизации (см. рис.1 *б*, *в*). Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов (*ab initio*

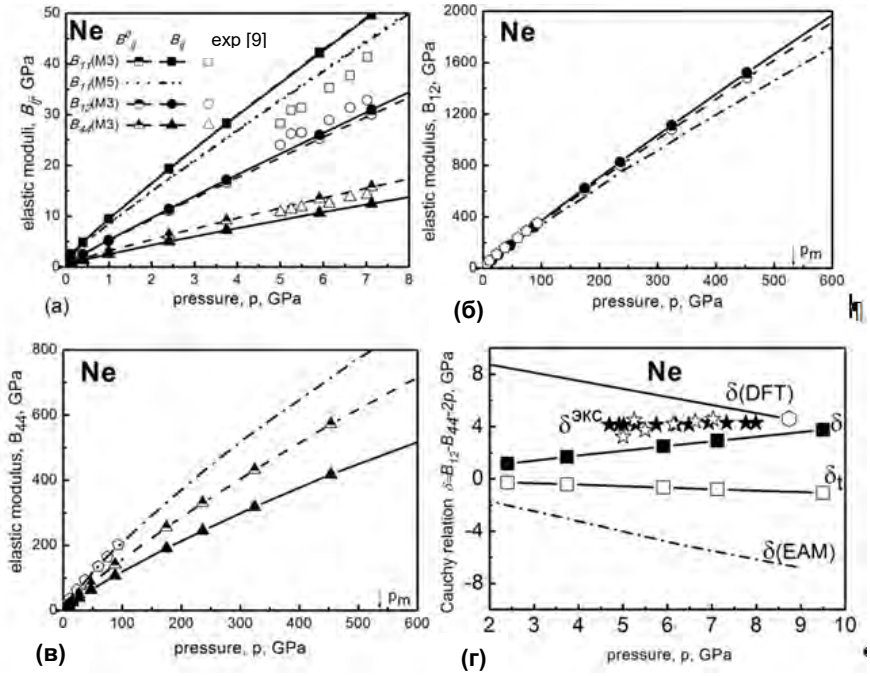


Рис.1. Барические зависимости модулей упругости Бирча [(а) B_{ij}, (б) B_{12}, (в) B_{44}] и отклонения от соотношения Коши $\delta = B_{12} - B_{44} - 2p$ (г) для Ne. (а–с) расчеты B_{11}^0 в модели M3 (полузаполненные символы) [22] и B_{11}^0 в модели M5 (пунктирная линия) [22]. Настоящий расчет, включающий трехчастичное и квадрупольное взаимодействия $B_{ij} = B_{ij}^0(M3) + B_{ij}^t + B_{ij}^q$ (заполненные символы), расчет $B_{11} = B_{11}^0(M5) + B_{11}^t + B_{11}^q$ (пунктир с двумя точками). Эксперимент [9] (пустые символы). Расчеты в EAM [2] (штрихпунктирные линии) и в DFT [1] (пустой пятиугольник). (г) настоящий расчет, включающий трехчастичное и квадрупольное взаимодействия $\delta_{theor} = \delta_t + \delta_q$ при $V_q^0 = V_{\exp}^0$, A_i=*0,5* (заполненный квадрат), с учетом только трехчастичного взаимодействия $\delta_q = 0$ (пустой квадрат). Эксперимент [6] – заполненные звездочки. Стрелками обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 540$ *GPa* [24, 25].

расчеты по теории функционала плотности (density functional theory – DFT [1]) и в модели встроенного атома (embedded atom model – EAM на основе эмпирических потенциалов [2])) хорошо согласуются между собой. Наши расчеты B_{44} с учетом деформации электронных оболочек B_{44}^{q} и трехчастичного взаимодействия B_{44}^{t} для Ne ложатся ниже, чем расчеты B_{44} в DFT и эмпирической модели EAM с учетом только трехчастичного взаимодействия.

Рис.1, *г* представляет зависимость δ от давления для Ne. Так, наши расчеты $\delta(p)$ в различных приближениях лежат между расчетами $\delta(p)$ в DFT и EAM. Учет деформации электронных оболочек для Ne обеспечивает положительную величину $\delta(p)$ в согласии с экспериментом.

Подчеркнем, что δ не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки *ab initio* роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.

Исследование нарушения соотношения Коши дало нам возможность установить природу и соотношение сил формирующих упругие свойства кристаллов при высоких давлениях. Таким образом, показано, что нарушение соотношения Коши в КИГ обусловлено двумя причинами: во-первых, трехчастичными силами, вызванными перекрытием электронных оболочек атома в кристалле; во-вторых, электрон-фононным взаимодействием, связанным с деформацией электронных оболочек атома квадрупольного типа при смещении ядер.

1. *Tsuchiya T., Kawamura K.* // J.Chem.Phys.2002.V.117.P.5859
2. *Pechenic E., Kelson I., Makov G.* // Phys.Rev.B. 2008.V.78.P.134109
3. *Aoki M., Kurokawa T.* // J.Phys.:Condens.Matter.2007.V.19.P.236228
4. *Iitaka T., Ebisuzaki T.* // Phys.Rev.B.2001.V.65.P.012103
5. *Occeli F., Krisch M., Loubeyre P., Sette F., Le Toullec R., Masciovecchio C., Rueff J.P.* // Phys.Rev.B.2001.V.63.P.224306
6. *Sasaki S., Wada N., Kumi T., Shimizu H.* // J.Raman Spectroscopy.2009.V.40.P.121
7. *Shimizu H., Saitoh N., Sasaki S.* // Phys.Rev.B.1998.V.57.P.230
8. *Shimizu H., Tashiro H., Kume T., Sasaki S.* // Phys.Rev.Lett.2001.V.86.P.4568
9. *Shimizu H, Imaeda H., Kume T., Sasaki S.* // Phys.Rev.B.2005.V.71.P.014108
10. *Grimsditch M., Loubeyre P., Polian A.* // Phys.Rev.B.1986.V.33.P.7192
11. *Polian A., Besson J.V., Grimsditch M., Grosshans W.A.* // Phys.Rev.B.1989.V.39.P.1332
12. *Anderson M.S., Swenson C.A.* // J.Phys.Chem.Solids.1975.V.36.P.145
13. *Hemley R.J., Ashcroft H.-K.* // Phys.Today.1998.V.51.P.26
14. *Bar'yakhtar V.G., Zarochentsev E.V., Troitskaya E.P.* Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals. London: Gordon&Breach, 1999. 215p.
15. *Толпыго К.Б.* // ЖЭТФ.1950.Т.20.С.497
16. *Tolpygo K.B.* // Phys.Stat.Sol.B.1973.V.56.P.591
17. *Толпыго К.Б., Троицкая Е.П.* // ФТТ.1971.Т.13С.1135
18. *Born M., Huang K.* Dynamical Theory of Crystal Lattices. London: Oxford University Press, 1954. 432p.
19. *Троицкая Е.П., Чабаненко Вал.В., Жихарев И.В., Горбенко Е.Е., Пилипенко Е.А.* // ФТТ.2012.Т.54.С.1179
20. *Wallace D.* // Solid State Phys.1970.V.25.P.301
21. *Birch F.* // Phys.Rev.1974.V.71.P.809
22. *Zarochentsev E.V., Varyukhin V.N., Troitskaya E.P., Chabanenko Val.V., Horbenko E.E.* // Phys.Stat.Sol.B.2006.V.243.P.2672
23. *Troitskaya E.P., Rumyantsev V.V., Pilipenko E.A., Gorbenko Ie.Ie.* // J.of Photonic Materials and Technology.2015.V.1.P.46
24. *March N.H.* In: Advances in high pressure research. V.3 / Ed. Bradley R.S. N.Y.: Academic Press, 1969. P.241
25. *Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П.* // ФТТ.2002.Т.44.С.1309

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

С.Г. Гордиенко, Е.С. Иванов, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.С. Шаповалова, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева

Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге 5

gordienko_sofiya@mail.ru

В работе представлены данные по измерению мощности эквивалентной дозы, содержанию, распределению и особенностям миграции ^{137}Cs,^{232}Th,^{226}Ra,^{40}K в почвах на территории Ботанического сада Южного федерального университета и биосферного заповедника «Ростовский». Распределение радионуклидов изменяется в широких пределах, в зависимости от типа почв. Естественные радионуклиды в почвах Ботанического сада и заповедника «Ростовский» распределены равномерно. В распределении радионуклидов по элементам рельефа в почвах Ботанического сада отмечается их накопление в понижениях рельефа. Высокие скорости конвективного переноса и миграции характерны для почв с непромывным режимом, находящихся в засушливых районах.

RADIOACTIVITY SPECIALLY PROTECTED AREAS OF THE ROSTOV REGION

S.G. Gordienko, E.S. Ivanov, F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, E.V. Dergacheva, E.A. Buraeva

Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Sorge 5

This paper presents data on measurement of equivalent dose, contents, distribution and characteristics of migration of ^{137}Cs, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{40}K in soil in the Botanical garden of the southern Federal University and the biosphere reserve "Rostovsky". The distribution of the considered radionuclides varies widely, depending on soil type. Natural radionuclides in the soils of the Botanical garden and Museum-preserve "Rostov" is distributed evenly. In the distribution of radionuclides on the relief elements in the soils of the Botanical garden celebrated their accumulation in depressions. High speed transport with convection and migration are characteristic of the soils and low flushing regime, or located in an arid region.

Сегодня загрязнение окружающей среды возрастает с каждым годом и поэтому решение многих экологических вопросов не только актуально, но и становится необходимым для сохранения жизни на Земле. Поступление радионуклидов в окружающую среду оказывает негативное воздействие на почвы и растения и представляет угрозу для здоровья человека. Экологический мониторинг представляет собой комплексную систему наблюдений за состоянием окружающей среды, оценки и прогноза изменений состояния особо охраняемых природных территорий (ООПТ) под воздействием природных и антропогенных факторов.

Ботанический сад Южного федерального университета и Государственный природный заповедник «Ростовский» являются особо охраняемыми природными территориями Ростовской области. Территория Ботанического сада находится в северо-западной части г. Ростова-на-Дону и делится рекой Темерник на две части. Основной отличительной характеристикой Ботанического сада ЮФУ является уникальный почвенный покров, характерный для Ростовской области. Ботанический сад ЮФУ находится в черте крупного промышленного города и испытывает увеличивающуюся год от года антропогенную нагрузку, территория заповедника «Ростовский» находится вдали от городской черты и почти не страдает от человеческой деятельности.

Особенностями территории заповедника «Ростовский» является рельеф: к северу от Маныча лежит предсклоновая полого-наклонная денудационная равнина, где наблюдаются оползни, встречается плоскостной смыв: древняя долина Маныча, занята озерами с террасированными берегами. Благодаря различию элементарных ландшафтов, сменяющих друг друга от местного водораздела к местной депрессии рельефа и связанных направленными геохимическими потоками, можно проанализировать горизонтальное распространение

антропогенных воздействий, в частности загрязнения и возможностей накопления радионуклидов в наземных экосистемах.

Работа посвящена оценке радиоэкологического состояния почвенного покрова Ботанического сада ЮФУ и заповедника «Ростовский» для учета степени влияния антропогенной нагрузки на наземные экосистемы.

Объектами данного исследования являются почвы и приземный слой воздуха Ботанического сада ЮФУ и природного заповедника Ростовский. Мощность эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения в работе определяли дозиметрами-радиометрами СРП-88н, ДРБП-03 и ДКС-96 на высоте 1 метр от поверхности почвы. Для оценки удельной активности радионуклидов в почвах особо охраняемых территорий использовали гамма-спектрометр «Прогресс-гамма».

В таблице 1 представлено распределение МЭД на территориях Ботанического сада ЮФУ и заповедника Ростовский.

Таблица 1 – Распределение МЭД гамма-излучения

Параметр	Заповедник «Ростовский»	Ботанический сад ЮФУ	Ростовская область
Среднее	0,148	0,118	0,124
Медиана	0,135	0,110	0,120
Мода	0,135	0,100	0,110
Эксцесс	-0,244	0,472	-0,096
Асимметричность	0,07	0,216	0,042

Средняя МЭД, медиана и мода примерно совпадают, что говорит о нормальном распределении полученных данных (табл. 1). При этом, эксцесс отрицательный – это говорит о сглаженном распределении МЭД, для Ботанического сада – распределение МЭД гамма-излучения остроконечно. Асимметрия полученных данных незначительна и, в целом, распределение МЭД на территориях исследования стремится к нормальному.

На изучаемых нами ООПТ гамма-фон находится в пределах от 0,06 до 0,16 мкЗв/ч, что не превышает гамма-фон, установленный «Нормами радиационной безопасности» НРБ-99/2009 (0,20 мкЗв/ч) и соответствует среднемировым значениям (0,10 - 0,20 мкЗв/ч).

Для сравнения МЭД на территориях Ботанического сада и Ростовского заповедника с гамма-фоном на природных территориях Ростовской области использовали критерий Стьюдента (t-критерий) с доверительной вероятностью 0,95. В целом, рассчитанное $t_{эмп}$ значительно меньше табличного значения $t_{крит}$ – это говорит о том, что изменения в МЭД незначительны. Мощность эквивалентной дозы на территориях Ботанического сада и Заповедника «Ростовский» сопоставима с МЭД по Ростовской области.

Средние удельные активности естественных радионуклидов (ЕРН) ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K и искусственного ^{137}Cs в почвах Ботанического сада ЮФУ приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Средняя удельная активность радионуклидов на исследуемых территориях

Радионуклид	$A_{уд}$, Бк/кг	
	Ботанический сад	Ростовский Заповедник
^{137}Cs	17,9±7,1	26,4±10,2
^{226}Ra	25,1±3,4	25,3±3,2
^{232}Th	31,7±4,8	32,2±5,1
^{40}K	433,7±66,4	474,4±68,4

Максимальные значения удельной активности радионуклидов отмечены в основном в черноземах и черноземовидных почвах, что объясняется повышенным содержанием органического вещества и расположением точек отбора почвенных проб на водоразделе. Низкие значения удельной активности радионуклидов характерны для почв поймы р. Темерник, что связано с близким залеганием грунтовых вод (развиты процессы выщелачивания радионуклидов из почвы) и процессами заболачивания, вызванных антропогенной деятельностью (постройка плотины).

Вариации удельной активности ^{137}Cs в почвах в пределах Ботанического сада составляют до 15 раз и до 10 раз в почвах Ростовского заповедника. Это обусловлено как

неравномерностью выпадения данного радионуклида после испытаний ядерного оружия и аварии на Чернобыльской АЭС, так и сильно развитым микрорельефом местности, характерным для степных регионов Юга России. Вариации ЕРН в почвах в пределах территории Ботанического сада и Ростовского заповедника незначительные – до 2х раз.

Увеличение активности радионуклидов в почвах наблюдается с приближением к р. Темерник – происходит накопление радионуклидов с возвышенных участков. Изучение поверхностного распределения радионуклидов позволило выявить наиболее «проблемные» по загрязнению участки и почвы Ботанического сада ЮФУ, которые при сложившейся экологической ситуации будут наиболее интенсивно подвергаться этому виду загрязнения.

В целом, полученные данные по удельной активности естественных и искусственных радионуклидов в почвах БС ЮФУ соответствуют среднемировым значениям и характерны для Ростовской области и г. Ростова-на-Дону.

Изучение поверхностного распределения радионуклидов в различных типах почв важно для оценки загрязнения территорий. Почвы поглощают радионуклиды, что препятствует их передвижению по профилю почв, проникновению в грунтовые воды и в конечном счете определяет их аккумуляцию в верхних почвенных горизонтах [1].

В верхних слоях почвы содержание радионуклида ^{137}Cs максимальное и уменьшается с глубиной. Можно заметить, что лучше всего этот радионуклид накапливается в черноземе [1]. Во влажных лугово-черноземных и лугово-болотных почвах профиль распределения ^{137}Cs размытый, так как данный радионуклид хорошо растворяется в воде. Очень низкое содержание цезия в верхнем слое каштановых почв Ростовского заповедника может быть обусловлено неравномерным выпадением радиоцезия по Ростовской области после аварии на Чернобыльской АЭС.

Распределение ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K в почвах на территории БС ЮФУ в пределах погрешности 10% практически равномерное. Отмечается снижение удельной активности радиоцезия с глубиной для лугово-болотных почв, вследствие заболачивания территории и значительными процессами выщелачивания радионуклидов.

На большей части Ростовского заповедника развиты каштановые почвы, которые проявляют свойства солонцовых и засоленных почв [2]. Как было показано в [3] «засоленные почвы - почвы засушливых зон с повышенным (более 0.25%) содержанием легкорастворимых в воде минеральных солей: хлоридов, сульфатов, карбонатов натрия, кальция и магния».

Высокие активности естественных радионуклидов в почвах Ростовского заповедника могут быть связаны с динамикой засоленных грунтовых вод, которые, поднимаясь, могут нести естественные радионуклиды, особенно ^{40}K.

Основными факторами, влияющими на содержание и распределение естественных радионуклидов в различных типах почвы, являются физико-химические свойства почвы, почвообразующие породы и климатические условия. На рис. 1 приведена гипсометрическая модель Ботанического сада ЮФУ, на которой можно увидеть изменение высоты на исследуемой территории.

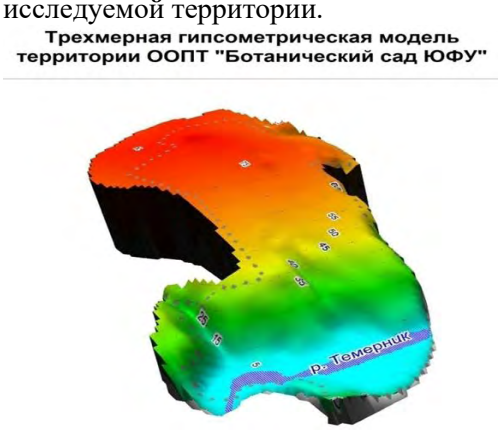


Рис. 1. Гипсометрическая модель Ботанического сада ЮФУ

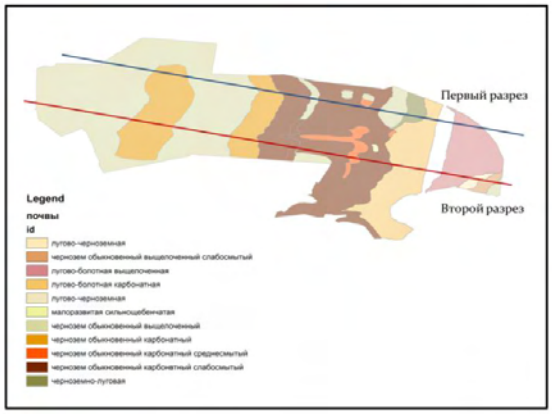


Рис. 2. Почвенная карта и разрезы 1 и 2 Ботанического сада ЮФУ

Почвы в пойме реки Темерник отличаются от почв на остальной территории повышенной влажностью. Эта часть Ботанического сада характеризуется наличием интразональных гидроморфных (болотных) и почв с повышенной влажностью (лугово-черноземными, черноземно-луговыми и лугово-болотными). Остальная часть почвенного покрова Ботанического сада представлена зональными почвами – черноземами обыкновенными (79% от площади) [4].

Для исследования поверхностного распределения радионуклидов в почвах Ботанического сада ЮФУ выбрали два условных разреза, вдоль которых выбирали точки отбора почвенных образцов. Эти разрезы приведены на рис. 2, вместе с картой почв. На рис. 3 показано распределение радионуклидов вдоль выбранных разрезов и высоту над уровнем моря.

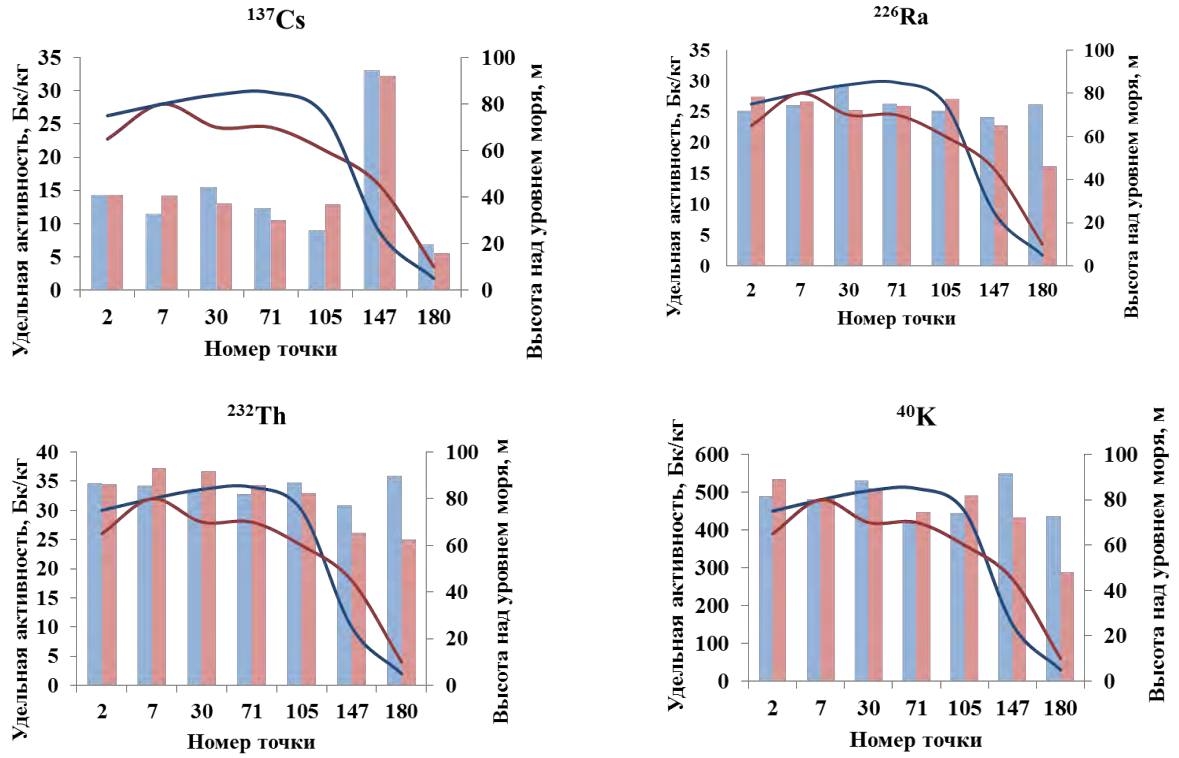


Рис. 3. Распределение радионуклидов в разрезах 1 и 2 Ботанического сада ЮФУ

Поверхностное распределение естественных радионуклидов и искусственного ^{137}Cs в почвах территории исследования имеет неравномерный характер, что связано, в первую очередь с особенностями рельефа Ботанического сада [4]. Преимущественное накопление радионуклидов происходит в отрицательных элементах рельефа. Особенно энергично накопление радионуклидов происходит в пойме реки Темерник.

Расчет скорости конвективного переноса и миграции проводили по формулам:

$$\frac{A_{max}Y_{max}}{A_{min}Y_{min}} = \left(\frac{x_{min}+0{,}5ut}{x_{max}+0{,}5ut}\right)\left(\frac{x_{max}+ut}{x_{min}+ut}\right)e^{\left(-0{,}5\frac{\left(\left(x_{min}^2-x_{max}^2\right)+\left(x_{max}-x_{min}\right)ut\right)ut}{\left(x_{max}^2-u^2t\right)\left(x_{min}+0{,}5ut\right)}\right)}$$

где A_{max}, A_{min} – значения максимальной и минимальной удельной активности почвы, Бк/кг; Y_{max}, Y_{min} – плотность почвы в слоях, для максимальной и минимальной активности соответственно, кг/м^3; x_{min} – расстояние от внешней поверхности почвы до точки ее минимальной активности, м; x_{max} – расстояние от внешней поверхности почвы до точки ее максимальной активности, м; t – время, прошедшее с момента залпового выброса радиоактивного вещества на почву, с;U – скорость конвективного переноса, м/с [5].

Из этого уравнения конвективного переноса получается уравнение коэффициента диффузии D радионуклида в почве: $D = (x_{max}^2 - U^2t^2)(x_{max} + 0.5Ut)U^{-1}t^{-2}$, где D–

коэффициент диффузии в почве, $м^2/с$; x_{max}–расстояние от поверхности почвы до точки с максимальной активностью, м; U – скорость конвективного переноса, м/с. t – время, прошедшее с момента выброса радиоактивного вещества на внешнюю поверхность почвы, с [6].

Низкая скорость конвективного переноса (Табл. 3) в лугово-болотных почвах связана с преобладанием промывного режима, т.е количество осадков преобладает над количеством испарений, поэтому влияние осадков незначительно или отсутствует. Для территорий с лугово-черноземными, черноземами и каштановыми почвами на скорость конвективного переноса ^{137}Cs могут оказывать влияние не только климатические условия региона (чередование засушливых периодов с обильными ливнями, способствующими быстрому и значительному переносу ^{137}Cs по почвенному профилю – до 70-100 см), но и расположение участка и химические свойства почв.

Таблица 3 – Скорость конвективного переноса и миграции ^{137}Cs в различных типах почв

Тип почвы	Скорость конвективного переноса, см/год	Скорость миграции, $см^2$/год
Лугово-болотная	1,7	0,5
Лугово-черноземная	20	60
Чернозем	25	93
Каштановые	17	40

В целом, мощность эквивалентной дозы гамма-излучения на территориях Ботанического сада Южного федерального университета и биосферного заповедника «Ростовский» соответствует Нормам радиационной безопасности (НРБ-99/2009) и составляет 0,12-0,15 мкЗв/ч. Удельная активность естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) и искусственного ^{37}Cs характерна для почв Ростовской области. Удельная активность ^{137}Cs в профилях почвы территорий исследования уменьшается с глубиной для черноземов и для каштановых почв. Размытые профили ^{137}Cs характерны для влажных почв. Естественные радионуклиды в почвах Ботанического сада и заповедника «Ростовский» распределены равномерно. Изменение удельной активности ^{137}Cs в верхнем слое почвы (0-5 см) в пределах Ботанического сада и заповедника Ростовский составляет 10-15 раз, вариации естественных радионуклидов – до двух раз. В распределении радионуклидов по элементам рельефа в почвах Ботанического сада отмечается их накопление в понижениях рельефа. Высокие скорости конвективного переноса и миграции характерны для почв сухих степей с непромывным почвенным режимом.

Список литературы

1. *Linnik V.G., Korobova E.M., Brown J., Surkov V.V., Potapov V.N., Sokolov A.V.* // Journal of Geochemical Exploration 2014. №142. P. 60-68

2. Агроклиматический справочник по Ростовской области. Л.: Гидрометеоиздат, 1961 . - 205 с.

3. *Гарин В.Н., Клёпова И.А, Колесников В.И.* Экология для технических вузов. Ростов-н/Д: Феникс – 2001– 384с.

4. *Гончарова Л.Ю.*, *Симонович Е.И. //* Мат. Докладов VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. Всероссийская с межд. участием научн. конф. «Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования». Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. Кн. 3. – С. 311-313.

5. Патент - : 2057338 РФ, Способ определения конвективного переноса радионуклида в почве / *Соколов Э. М ., Качурин Н . М ., Кузнецов А . А ., Свиридова Т . С* / Тульский государственный технический университет - 94027514/15; Заяв. 25.07.1994; Опубл. 27.03.1996.

6. Патент - :2061238 РФ, Способ определения коэффициента диффузии радионуклида в почве / *Соколов Э. М ., Качурин Н . М ., Кузнецов А . А ., Свиридова Т . С* / Тульский государственный технический университет - 94027900/15;Заяв. 25.07.1994;Опубл. 27.05.1996.

ТРАНСПОРТ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЙМЕННЫХ ПОЧВАХ АДЫГЕИ

В.В. Горшков, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, Е.А. Бураева.
Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5
buraeva_elena@mail.ru

В работе представлены данные по распределению и содержанию естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) в горных породах Северного Кавказа и пойменных почвах Республики Адыгея. В осадочных породах Северного Кавказа значения удельной активности изменяются в широких пределах, при среднем содержании^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K – 42 Бк/кг, 30 Бк/кг и 389 Бк/кг соответственно. В магматических породах средние содержания данных радионуклидов равны 139 Бк/кг, 93 Бк/кг и 1017 Бк/кг соответственно. Удельная активность естественных радионуклидов в пойменных почвах гидросистемы ручей Берёзовый – река Сюк – река Белая изменяется в пределах [2…284] Бк/кг для ^{226}Ra, [1…44] Бк/кг для ^{232}Th, [27…806] Бк/кг для ^{40}K. Основными факторами, влияющими на содержание естественных радионуклидов, являются геохимические свойства породы, её тип и возраст, а так же локализация пород в местах с насыщенным содержанием урана и продуктов его распада. Была проведена оценка скорости аккумуляции осадочного материала в гидросистеме ручей Берёзовый – река Сюк – река Белая.

TRANSPORTATION OF NATURAL RADIONUCLIDES IN FLOODPLAIN SOILS OF ADYGEA

V.V. Gorshkov, F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.V. Dergacheva, V.S. Nefedov, E.A. Buraeva
Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5
buraeva_elena@mail.ru

This work presents data on distribution and content of natural radionuclides (^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K) in the rocks of the North Caucasus and floodplain soils of the Republic of Adygea. In sedimentary rocks Northern Caucasian specific activities vary widely, with the average content ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K - 42 Bq/kg, 30 Bq/kg and 389 Bq/kg, respectively. In igneous rocks the average content of the specific activity of these radionuclides are 139 Bq/kg, 93 Bq/kg and 1017 Bq/kg, respectively. The specific activity of natural radionuclides in floodplain soils hydraulic creek Berezovii - river Syuk–river Belaya varies [2 ... 284] Bq/kg ^{226}Ra, [1 ... 44] Bq/kg for ^{232}Th, [27 ... 806] Bq/kg ^{40}K.The main factors influencing the content of natural radionuclides are chemical properties of the rock, its type and age, as well as localization of rocks in places with a rich content of uranium and its decay products. It was evaluated the rate of accumulation of sedimentary material in the hydrauliccreek Berezovii - river Syuk–river Belaya.

Среди естественных радионуклидов (ЕРН) наиболее значимыми в радиоэкологии и радиационной безопасности человека и окружающей среды являются ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K. На миграцию радионуклидов в объектах окружающей среды влияют различные факторы, которые приводят к перемещению радионуклидов горизонтальном и вертикальном направлениях. В результате миграции происходит перераспределение радионуклидов по площади с накоплением в понижениях рельефа (долинах, ущельях), вынос растительностью, поступление в гидросистемы и приземный слой воздуха.

Работа посвящена оценке содержания и распределения радионуклидов в пойменных почвах на территории Даховского кристаллического массива (Майкопский район Республики Адыгея). Установление особенностей накопления осадочного материала в пойменных участках региона исследования. Данные об удельной активности радионуклидов пойменных почвах в пределах участка ручей Берёзовый – река Сюк были получены на сцинтилляционном гамма-

спектрометре «Прогресс-гамма». В таблице 1 представлены данные о максимальном и минимальном содержании естественных радионуклидов на данном участке.

Таблица 1 – Содержание естественных радионуклидов в пойменных почвах

Радионуклид	$A_{уд}$, Бк/кг	
	Минимум	Максимум
^{226}Ra	2,3 ± 0,2	284,1 ± 28
^{232}Th	0,9 ± 0,1	44,4 ± 4,4
^{40}K	27± 2,7	806 ± 80,6

Профили распределения пойменных почв по пути от штольни вдоль реки Сюк представлены на рисунках 1 и 2. Видно, что содержание ^{226}Ra и ^{232}Th в пойменных почвах гидросистемы Штольня – руч. Березовый – р. Сюк практически равномерное. При этом удельная активность ^{226}Ra на участке возле штольни с правой стороны в 2,5-3 раза выше, чем по левой стороне.

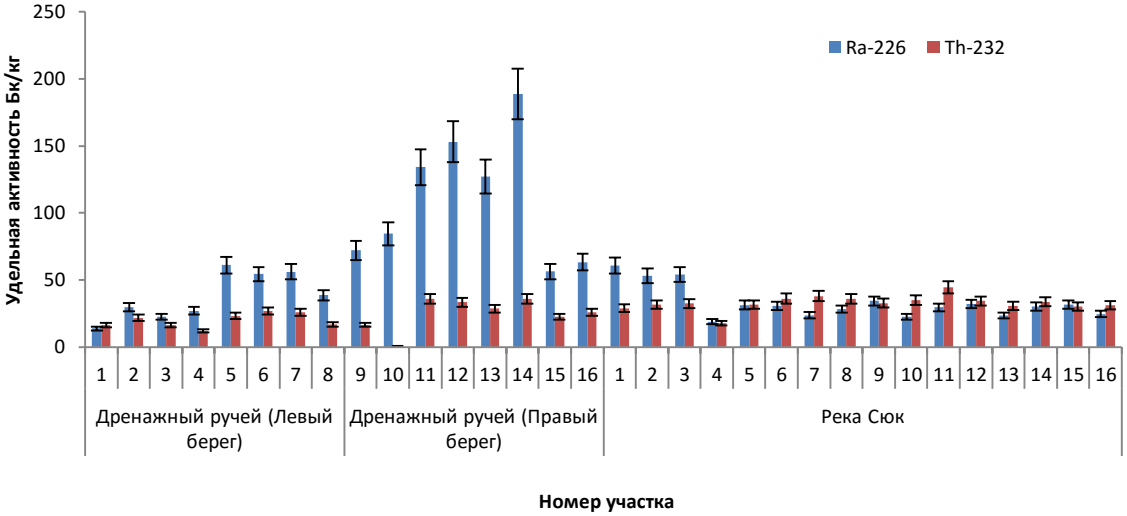


Рисунок 1 – Профиль распределения ^{226}Ra и ^{232}Thв пойменных почвах дренажного ручья из Штольни №3

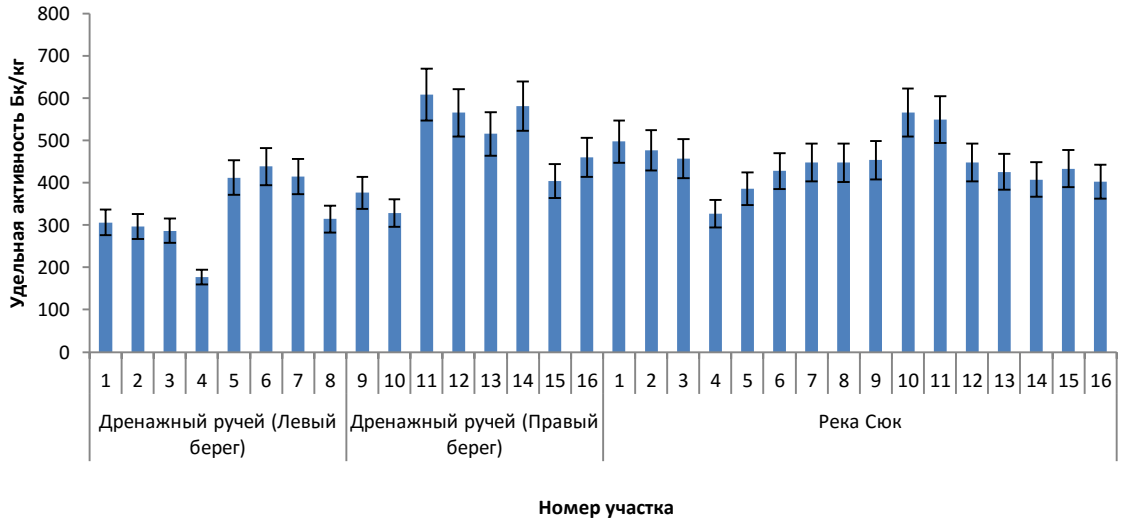


Рисунок 2 – Профиль распределения ^{40}Кв пойменных почвах дренажного ручья из Штольни №3

Для ^{40}К профиль распределения удельной активности в гидросистеме Штольня – руч. Березовый – р. Сюк представлен на рис. 2. Распределение удельной активности данного радионуклида по гидростеме неравномерное и связано, в основном, с радиоактивностью

обломочного, песчаного и глинистого материала, составляющего исследуемые пойменные почвы.

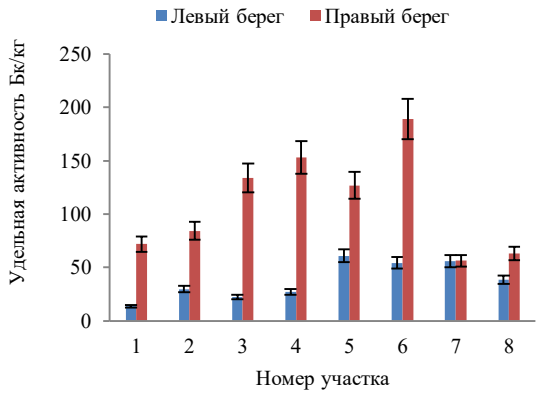


Рисунок 3 – Распределения ^{226}Ra по правой и левой стороне дренажного ручья из Штольни №3

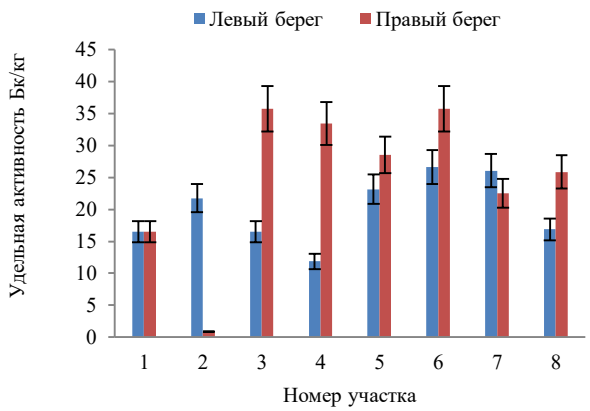


Рисунок 4 – Распределения ^{232}Th по правой и левой стороне дренажного ручья из Штольни №3

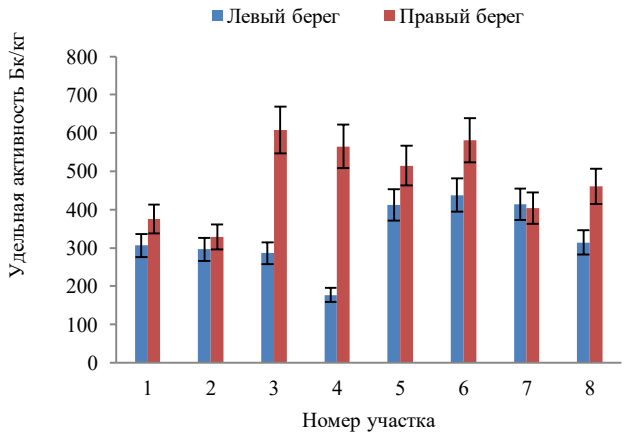


Рисунок 5 –Распределения ^{40}K по правой и левой стороне дренажного ручья из Штольни №3

Аномальные значения естественных радионуклидов в верхнем почвенном слое, зафиксированные на участке возле штольни, представлены на рисунках 3-5. Особенно отчётливо аномалия наблюдается для ^{226}Ra (Рис 3), где разница удельной активности с правой стороны дренажного ручья в 3 – 4 раза выше, чем по левой стороне. Разница в значениях удельной активности для ^{232}Th и ^{40}K так же заметна, примерно в 1.5 – 2 раза.

Такая разница значений ^{226}Ra обусловлена, в первую очередь, более интенсивным вымыванием правого берега, с дальнейшим переносом материалов влево. Дополнительный принос материала идёт с верхних ярусов склона. Увеличенное содержание ^{226}Ra может быть связано с относительно увеличенным содержанием вспомогательных минералов, вынесенных как из штольни, так и по руслу р. Березовый. Так из [1]: «Уран и торий в объёме пород, вмещающих Белореченское месторождение, связаны с рассеянными акцессориями кристаллических пород (монациты др.), а также кальциевыми метасоматитами и присутствующими в породах нитевидными доломитовыми прожилками, несущими специфичную уран-торий-редкоземельную микроминеральную ассоциацию».

В общей сложности распределение удельной активности естественных радионуклидов в пределах Даховского поднятия обусловлено двумя основными факторами [2]: «…эволюцией флюидной системы, сопряженной с очагом позднеегерцинских субщелочных калиевых гранитов, и флюидной системой, контролируемой Центральным разломом и занимающимианалогичную структурную позицию крупными разломами северо-западной ориентировки» [3].

Для территорий пойм р. Белая и р. Сюк в вертикальном распределении ^{137}Cs в почвенном профиле были определены максимумы удельной активности данного радионуклида, вероятно соответствующие Чернобыльским выпадениям 1986 г. и глобальным выпадениям 1964 г. (рис. 6 и 7).



Рисунок 6 – Вертикальное распределение ^{137}Cs в почвах поймы реки Белая

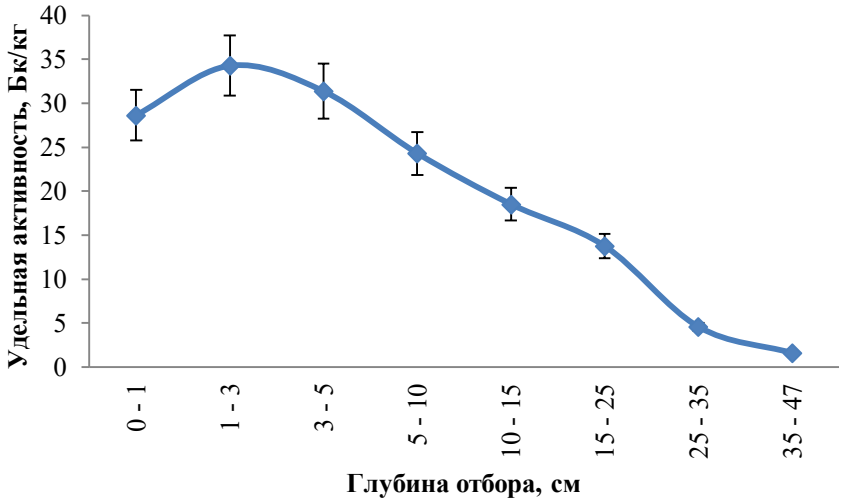


Рисунок 7 – Вертикальное распределение ^{137}Cs в почвах поймы реки Сюк

Скорость аккумуляции осадочного материала в пойме реки Белой за период Чернобыльских выпадений составила 0,8 мм/год, а за период глобальных выпадений 14,6 мм/год. Для поймы реки Сюк скорость аккумуляции после Чернобыльских выпадений составила 0,7 мм/год, после глобальных выпадений – 7,3 мм/год. На обоих участках аккумуляция снизилась более чем в 10 раз. Такие значения, в первую очередь, зависят от гидрологического режима реки. Так же немало важным фактором является непрерывное изменение климатических условий за последние десятилетия.

Список литературы

1. *Попов Ю.В., Бураева Е.А., Цицуашвили Р.А.* // Успехи современного естествознания. 2014. №12-5. С. 577-581

2. *Попов Ю.В., Бураева Е.А., Ермолаева О.Ю., Гончарова Л.Ю., Цицуашвили Р.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2014. №2. С. 1–11.

3. *Рачкова Н.Г.,. Шуктомова И.И, Таскаева А.И.* // Почвоведение. 2010. №6. С. 698-705

ЗНАКОВАЯ КОГНИТИВНАЯ МОДЕЛЬ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ОСВЕЩЕНИЯ

[1]В.Р. Гофман, [2]А.А. Голованова
[1]Южно-Уральский госуниверситет, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76,
e-mail: treegreen@yandex.ru.
[2]Раменский региональный экологический центр, 140100, Московская область,
г. Раменское, ул. Нефтегазосъемка.
e-mail: golovanova21_91@mail.ru.

Разработана знаковая когнитивная модель жизненного цикла ртутьсодержащих источников освещения, рекомендованная в качестве методологического базиса стратегии управления входными и выходными потоками в жизненном цикле энергосберегающих ртутьсодержащих источников освещения в целях энерго- и ресурсосбережения.

SIGN COGNITIVE MODEL OF ENERGY EFFICIENT MERCURY-CONTAINING LIGHT SOURCES LIFE CYCLE

[1]V.R. Gofman, [2]A.A. Golovanova
[1]South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
e-mail: treegreen@yandex.ru
[2]Ramensky Regional Environmental Center, Moscow region, Ramenskoye
e-mail: golovanova21_91@mail.ru.

The present article is concerned with the development of sign cognitive model of mercury-containing light sources life cycle that is specified as the methodological basis of the control strategy of input and output flows in the energy efficient mercury-containing light sources life cycle in order to ensure the resource and energy conservation.

При планировании деятельности, оказывающей воздействие на окружающую природную среду, существенное внимание уделяется требованиям устойчивого развития, что подразумевает учет не только экономических, но также социальных и экологических факторов. Их комплексная оценка невозможна без использования системного подхода, который позволяет связать в единое целое значительное количество процессов, протекающих в экономической, социальной и экологической сферах [1, 2]. Как показал анализ, наиболее удобным математическим аппаратом для описания и исследования подобных сложных систем является когнитивное моделирование, создание когнитивных моделей позволяет решать различные задачи управления.

Защита окружающей природной среды и здоровья человека от угрозы ртутного загрязнения является одной из актуальных проблем, связанной, в частности, с переходом на энергосберегающие источники освещения без соответствующей организационной и технологической подготовки, минуя важнейший предварительный этап разработки комплекса мероприятий по обеспечению экологической безопасности. Данный переход был осуществлен в связи с принятием Правительством Российской Федерации федерального закона от 23.11.2009г. № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности…», согласно которому на территории Российской Федерации существенно ограничено использование электрических ламп накаливания [3, 4].

В контексте энергопотребления нами была проведена сравнительная оценка жизненного цикла трех типов современных источников освещения – ламп накаливания (ЛН), компактных люминесцентных ламп (КЛЛ) и светодиодных ламп (СД). В качестве методологической основы использована концепция «MIPS-analysis» [5], позволяющая определить материальный вход на единицу продукции или услуги, в качестве общей базы для сравнения принято значение светового потока, которое для данных типов ламп находится в диапазоне 350-430 люмен, цветовая температура – 2700-3300 К.

В результате выполненного анализа установлено (рисунок 1), что наименее материало- и энергоемким производством относительно изготовления штучного продукта является производство лампы накаливания. При этом в сравнении с традиционной лампой накаливания на производство компактной люминесцентной лампы затрачивается в 7 раз больше ресурсов, а на изготовление светодиодной лампы – в 16,4 раза.

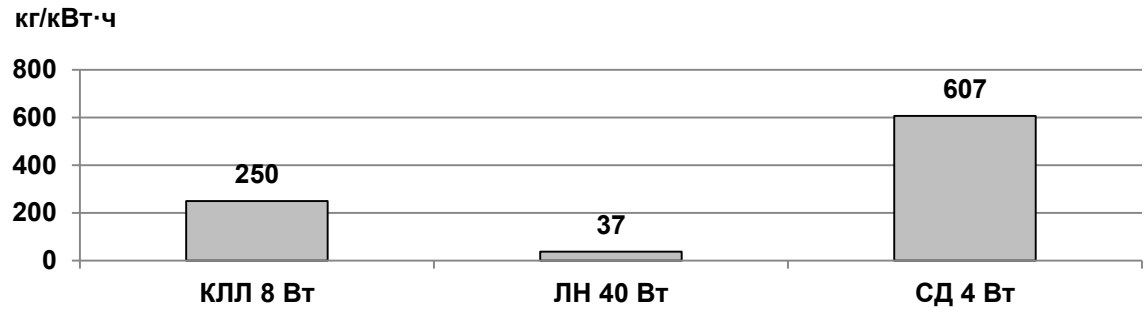


Рисунок 1 – Материальный вход в контексте энергопотребления для различных типов источников освещения на стадии производства штучного товара

Наряду с этим была проведена оценка энергопотребления за временной период в 30 тыс. часов их использования, что соответствует сроку службы светодиодных источников освещения и является наибольшим среди рассматриваемых типов ламп, которая показала, что для обеспечения указанного времени непрерывной работы необходимо 2,5 люминесцентные лампы или 30 ламп накаливания. В результате расчета материального входа при производстве и эксплуатации трёх типов ламп в пересчёте на суммарный срок службы в 30 тыс. часов получено, что производство и эксплуатация ламп накаливания требует наибольшего количества энергии и ресурсов, в то время как эти затраты на производство и эксплуатацию светодиодной лампы являются минимальными (рисунки 2, 3).

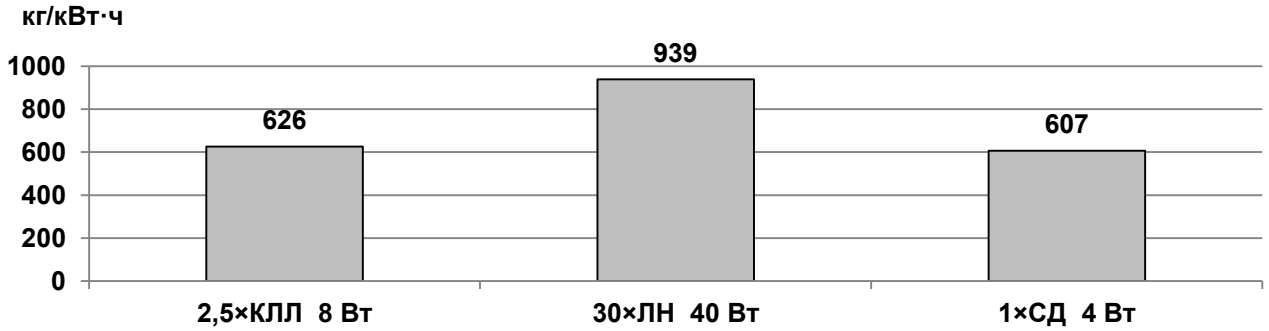


Рисунок 2 – Материальный вход в контексте энергопотребления для различных типов источников освещения на стадии производства

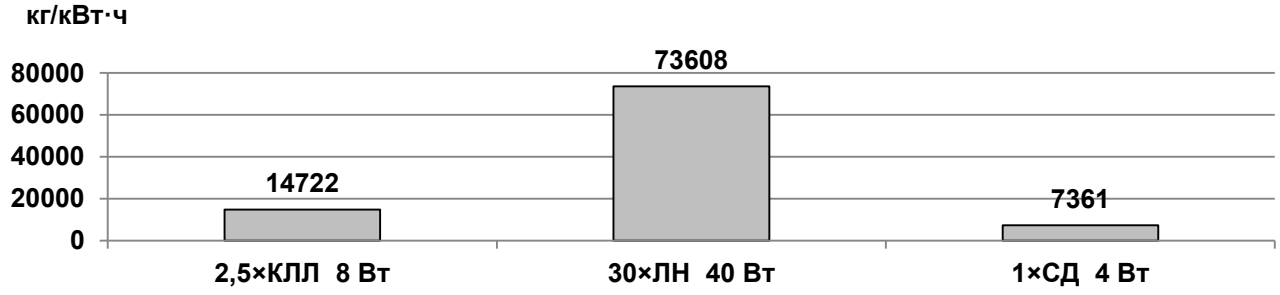


Рисунок 3 – Материальный вход в контексте энергопотребления для различных типов источников освещения на стадии эксплуатации

Принимая во внимание низкую энергоэффективность ламп накаливания, а также высокую экологическую опасность, конструктивное несовершенство и необходимость

использования специальной достаточно сложной технологии утилизации ртутных ламп, наиболее предпочтительными источниками освещения являются светодиоды.

Как показал анализ, в Российской Федерации эксплуатируется не менее 150 млн. ртутных ламп (рисунок 4), при этом система их сбора и последующей утилизации до настоящего времени не создана [6-9]. В результате расчета прогнозируемого объема отработанных ртутных ламп в жилищном секторе Челябинской области установлено, что при отсутствии эффективной системы их сбора и утилизации только на территорию области может поступить не менее 200 кг высокотоксичной ртути (таблица 1).

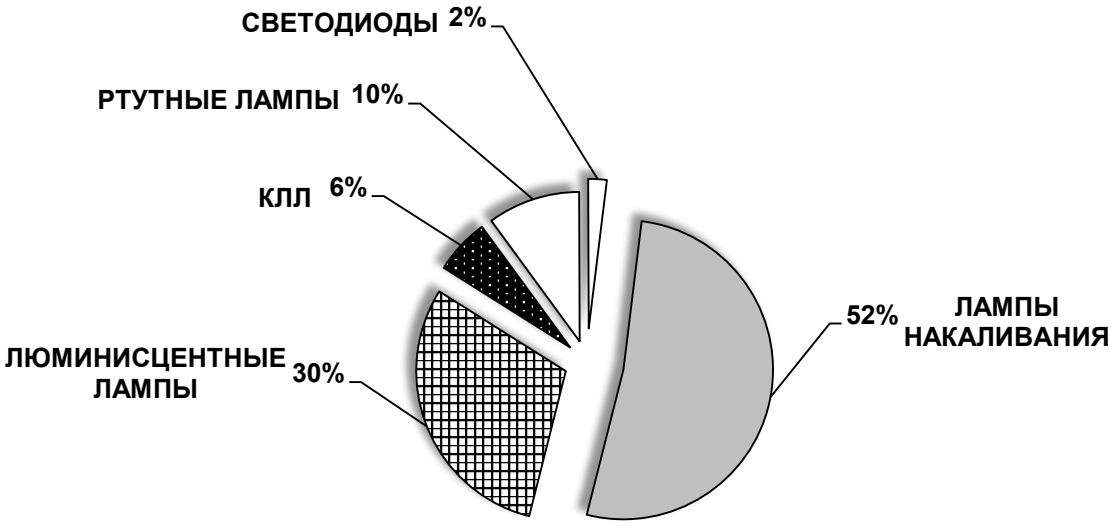


Рисунок 4 – Структура используемых источников света в Российской Федерации

Таблица 1 – Среднее ежегодное ожидаемое количество отработанных ламп в Челябинской области

Показатель	Городской жилищный фонд	Сельский жилищный фонд	Всего, млн. шт.
Количество образующихся отработанных ламп в год, млн. шт.	100%-ная замена ламп накаливания		
	2,7	0,6	3,3
	50%-ная замена ламп накаливания	25%-ная замена ламп накаливания	1,6
	1,4	0,2	

В качестве технологической основы при создании знаковой когнитивной модели жизненного цикла энергосберегающих ртутьсодержащих источников освещения нами была разработана система их сбора, транспортирования и утилизации (рисунок 5). Совокупность перечисленных мер позволит создать надежную основу для обеспечения устойчивого развития и функционирования системы сбора и утилизации ртутьсодержащих ламп. За счет организации упорядоченного сбора отработанных КЛЛ возможна значительная минимизация количества опасных отходов, направляемых на свалки ТБО и как следствие – существенное снижение негативного воздействия на окружающую природную среду.

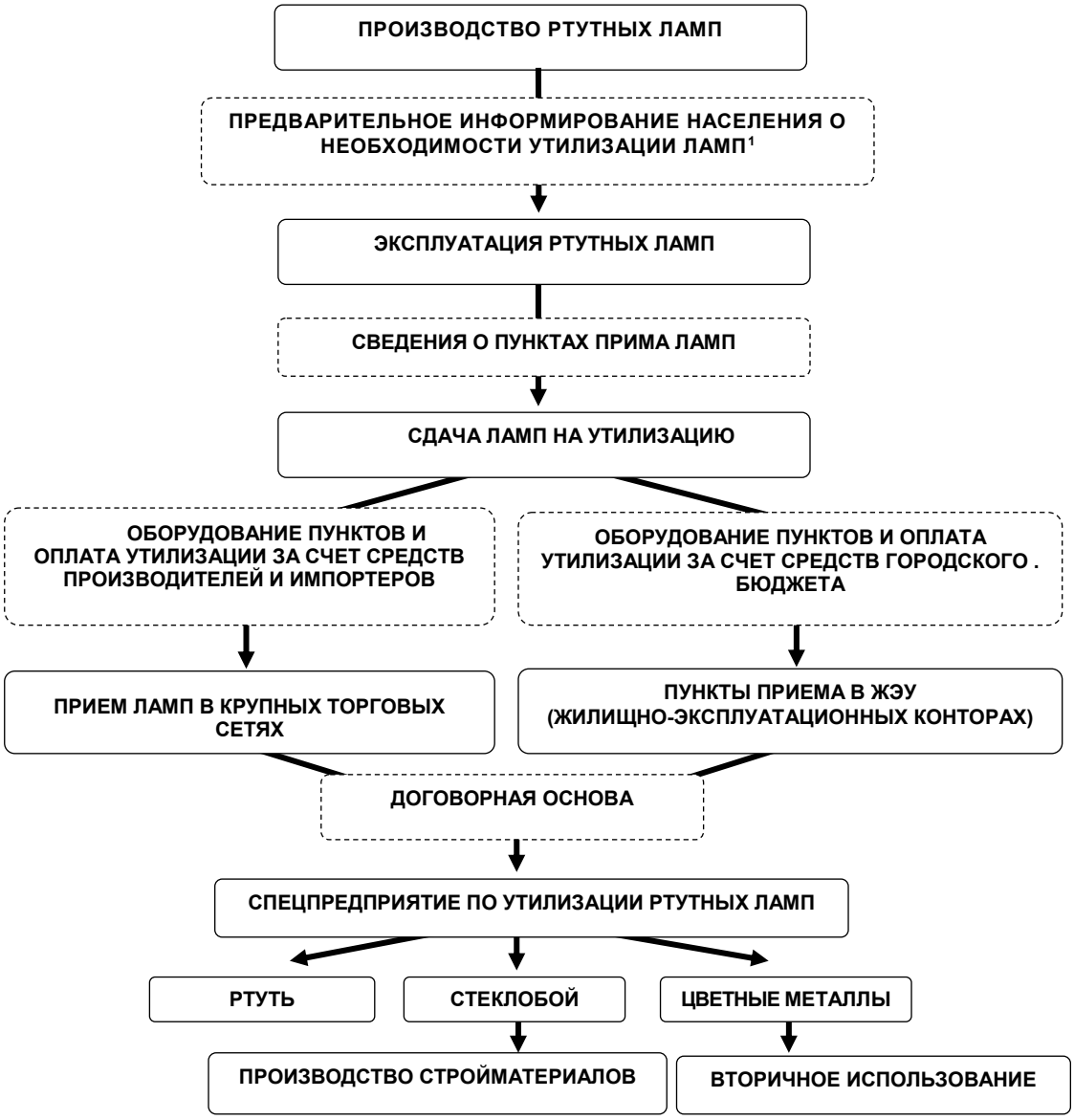


Рисунок 5 –Схема организации сбора и утилизации ртутьсодержащих ламп в жилищном фонде

В рассматриваемом случае для описания когнитивной модели наиболее эффективно использование аппарата ориентированных графов, которые широко применятся при решении многокомпонентных задач, отображение в формируемых моделях обратных связей повышает достоверность результатов моделирования. На рисунке 6 представлена разработанная на основе теории графов знаковая когнитивная модель жизненного цикла ртутьсодержащих источников освещения.

Как видно, эффективно работающая система сбора, транспортирования и утилизации ртутьсодержащих источников освещения возможна лишь при активном административном сопровождении всего процесса, информированности и материальной заинтересованности населения.

Разработанная модель рекомендована для использования в качестве методологического базиса стратегии управления входными и выходными потоками в жизненном цикле энергосберегающих ртутьсодержащих источников освещения в целях энерго- и ресурсосбережения.

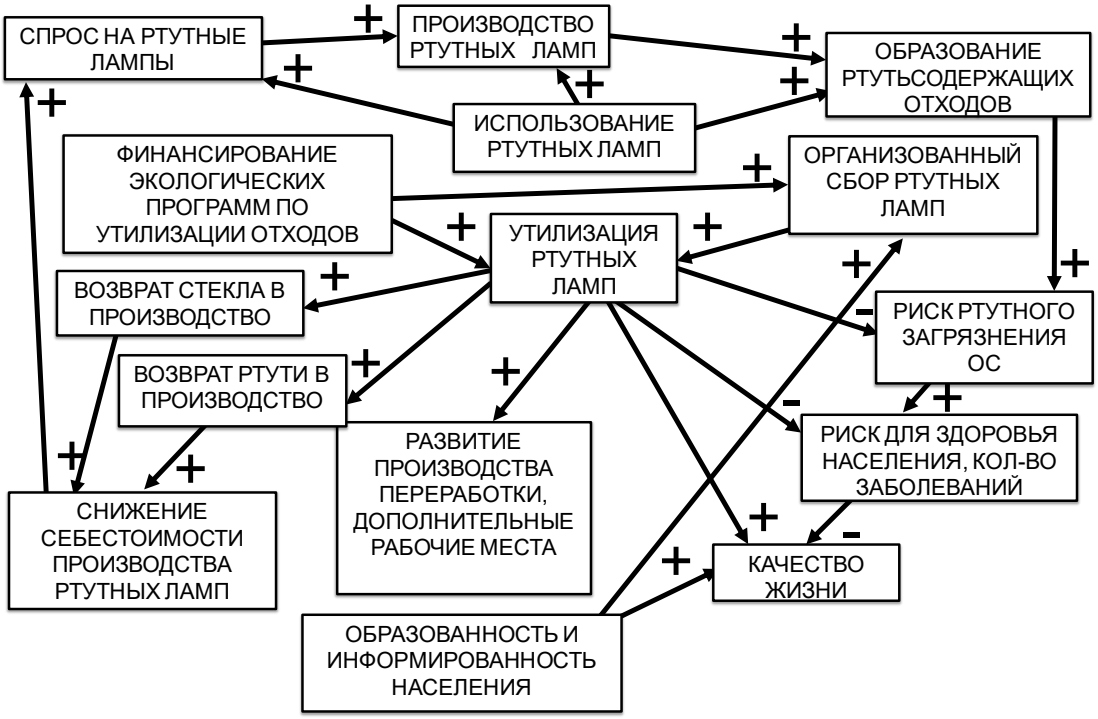


Рисунок 6 – Знаковая когнитивная модель жизненного цикла энергосберегающих ртутьсодержащих источников освещения

Список литературы:

1. Чагучиев М.Ч. Аналитический обзор состояния здоровья населения Российской Федерации и территорий с неблагоприятной экологической обстановкой. М.: Изд-во МНЭПУ, 2016. – 52 с.

2. Гофман В.Р. Экологические и социальные аспекты экономики природопользования. Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – 631 с.

3. http://elitetrader.ru/index.php?newsid=183212.

4. ФЗ «Об энергосбережении, повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 23.11.2009 г. № 261.

5. http://wupperinst.org/en/projects/topics-online/mips/.

6. Проект РЭА по созданию в России системы утилизации ртутных ламп. – http://solex-un.ru/energo/review/utilizaciya-lamp/obzor-5.

7.http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/ecodom/electricity/utilization/.

8. Оценка поступления ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации // Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору в сотрудничестве с Датским Агентством по охране окружающей среды. ДАООС, Копенгаген. – 2005. – 312 с.

9. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (в ред. от 29.12.2015 N 404-ФЗ) «Об отходах производства и потребления»

PHASE FORMATION AND ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES OF $BiFeO_3$ MODIFYING MNO2 AND TIO_2

P.G. Grin', A.G. Abubakarov, I.A. Verbenko, B.S. Polovinkin, T.V. Krasnyakova
Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.
e-mail: ilich001@yandex.ru

Ceramic samples of $BiFeO_3$ modified MnO_2 and TiO_2 were prepared by the solid phase synthesis. Dielectric spectra of unmodified $BiFeO_3$ and modified by the some schemes were investigated. The possibility practical application was established.

1. INTRODUCTION

Currently, the greatest attention of researchers and designers of electronics are attract materials that do not contain toxic elements. Multiferroics are materials that have at least two types of coexisting order parameters: ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic. One of the most promising materials [1-3] in the field of multiferroics is considered Bismuth ferrite ($BiFeO_3$), which has high temperature antiferromagnetic ordering (T_N ~ 350–370 °C) and ferroelectric ordering (T_C ~ 810–830 °C). It can be used in spintronic devices. However, low level of magnetoelectric interactions preclude widespread use of materials on the basis of $BiFeO_3$. Also, the ceramic $BiFeO_3$ phase pure compound is very difficult to achieve, because secondary phases (Bi_2O_3, $Bi_2Fe_4O_9$ and $Bi_{25}FeO_{39}$) systematically appear. The presence of secondary phases leads to a high electrical conductivity [4], temperature instabilities of the electrical properties and dielectric instability of ceramic materials [5]. $BiFeO_3$ possesses rhombohedrally distorted perovskite structure with space group R3c, which can also be described by hexagonal system of basis with lattice parameters a_{hex} = 5.58 Å and c_{hex} = 13.90 Å [2]. Bismuth substitution of elements in A-position of the perovskite structure by rare earth element oxides and d-elements in B-position is used for eliminate these negative effects.

2. METHODS

The present work is devoted to the studying effects of MnO_2 and TiO_2 modifying on the phase formation and electro-physical properties of $BiFeO_3$.

Ceramic samples of $BiFeO_3$ ($BiFe_{1-x}Mn(Ti)_xO_3$ (x=0,005–0.05), $Bi_{1-1/6x}Fe_{1-x-1/6x}Mn(Ti)_xO_3$ (x=0,005–0.05) and $Bi_{1-1/3x}Fe_{1-x}Mn(Ti)_xO_3$ (x=0,005–0.05), $BiFeO_3$ + (1,0–5,0) mass.%,) were prepared by the solid phase synthesis method with using Bi_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2 and TiO_2. Temperature of synthesis selected from the range of $T_{1,2}$ = (750 – 890)°C, the times of synthesis $\tau_{1,2}$ = 10 hours; temperature and times of sintering from the interval T_s = (850 – 920)°C, τ_s = 2 hours.

X-ray studies were performed by powder diffraction method using a DRON-3 diffractometer ($Co_{K\alpha}$-filtered radiation, the Bragg-Brentano focusing scheme). Dielectric spectra have studied in the temperature range (25 – 600)°C and a frequency range (25 Hz – 2 MHz) by using a precision LCR-meter Agilent E4980A.

3. STUDIES

Using x-ray diffraction the formation of $BiFeO_3$ and two intractable "ballast" impurities $Bi_2Fe_4O_9$ enriched with iron and $Bi_{25}FeO_{40}$ enriched with bismuth were established (Fig. 1).

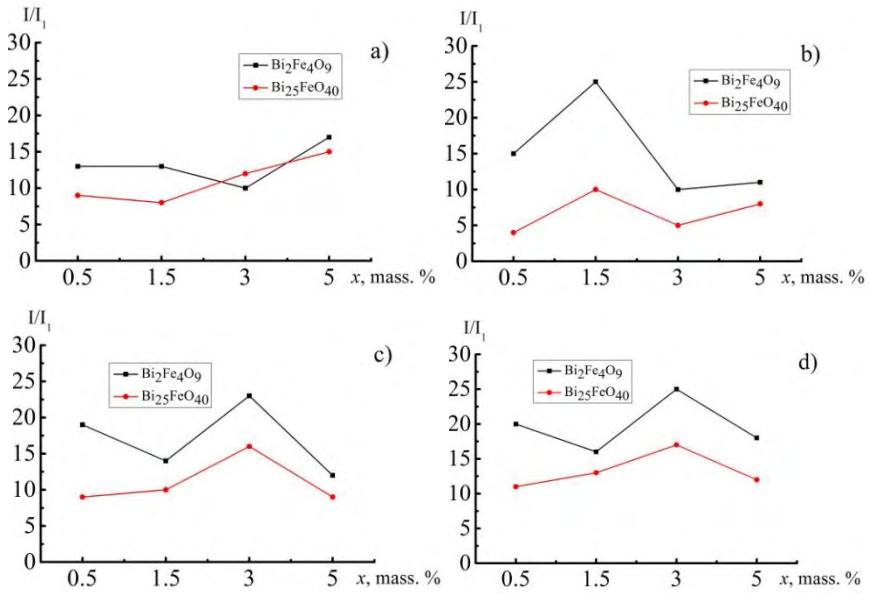


Fig. 1 – The relative intensities of strong X-ray lines of impurity phases of bismuth ferrite modified by the schemes: (a) $BiFeO_3$ + x mass.% TiO_2 (x=0.5÷5%), (b) $BiFe_{1-x}Ti_xO_3$ (x=0.005÷0.05), (c) $Bi_{1-1/6x}Fe_{1-x-1/6x}Ti_xO_3$ (x=0.005÷0.05) and d) $Bi_{1-1/3x}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ (x=0.005÷0.05)

The concentrations of impurities were greatly reduced when modifying MnO_2 and TiO_2, but some schemes modifications were more effective. There is most simple of them.

$BiFeO_3$ + x масс.% $MnO_2(TiO_2)$.

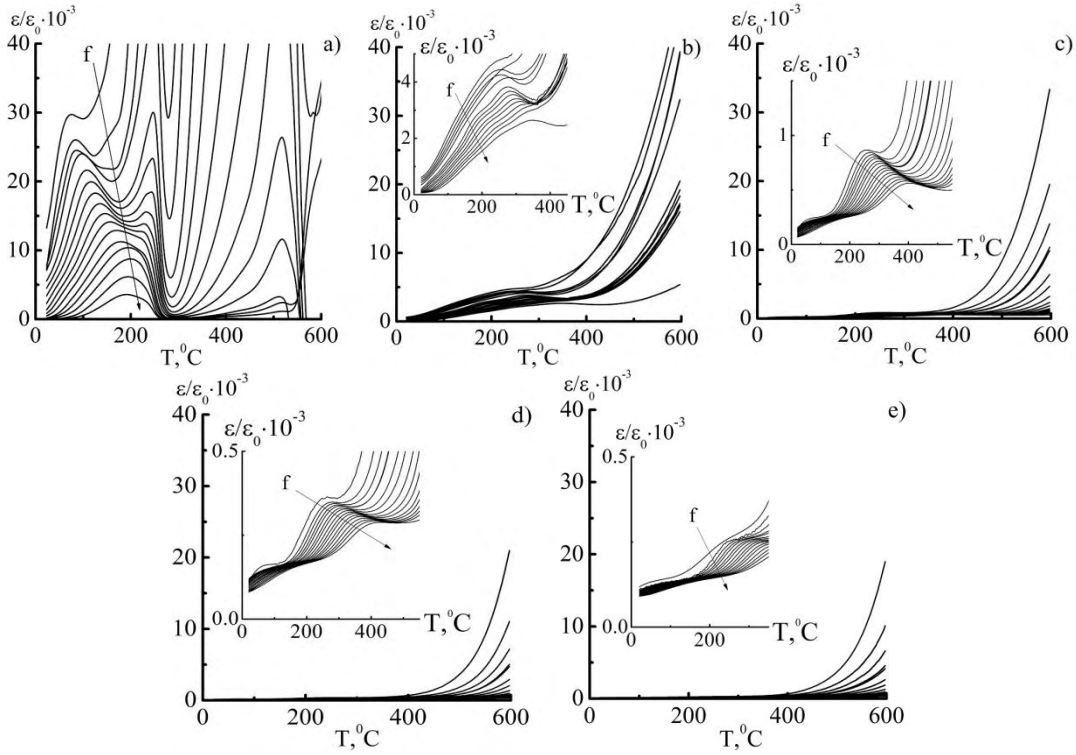


Fig. 2 – Dielectric spectra of unmodified $BiFeO_3$ (a) [6] and modified by the scheme $BiFeO_3$ + mass.% TiO_2 (b – x=0.5%; c – x=1.5%; d – x=3%; e – x=5%)

Fig. 2. shows the dielectric spectra of the ceramics $BiFeO_3$ modified TiO_2. It is evident that an unmodified bismuth ferrite has noticeable temperature instability of the dielectric properties. The

analysis of results of dielectric spectroscopy showed that the considered dependences undergo anomalies of two types.

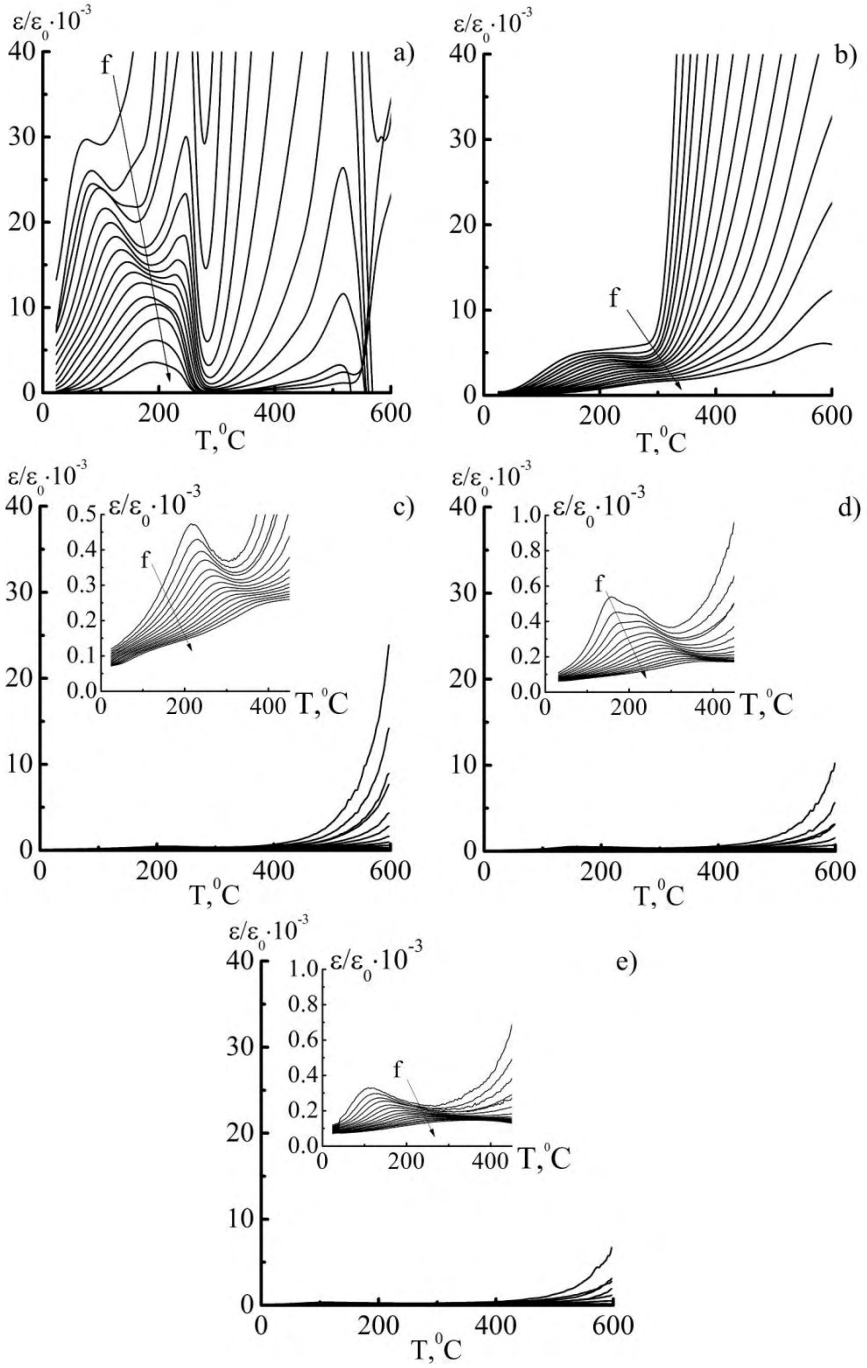


Fig. 3 – Dielectric spectra of unmodified $BiFeO_3$ (a) [6] and modified by the scheme $BiFeO_3$ + x мол.% MnO_2 (b – x=0.5%; c – x=1.5%; d – x=3%; e – x=5%)

The first one – in the temperature range 400–500 K in the form of one or two, depending on the direction of change of temperature, highly dispersive maxima of $\varepsilon/\varepsilon_0$, having relaxation character. The increase in TiO_2 concentrations leads to complication of the registered dielectric spectra (their shift, enhancing the dispersion and formation of additional anomalies – ill-defined peaks in the $\varepsilon/\varepsilon_0$ (T) curves at T = 600 K, more noticeable in $BiFeO_3$.

Similar phenomena are known as Maxwell-Wagner relaxation, observed earlier in [6] and have been associated with the accumulation of free charges at the interfaces of components on the background of the interlayer, and interfacial intraphase rearrangements.

A similar pattern is observed in the modification of manganese dioxide (Fig. 3)

Acknowledgement

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation: themes №№ 1927, 213.01-2014/012-VG and 3.1246.2014/К and performed on equipment of Collective use center "Electromagnetic, electromechanical and thermal properties of solids" of the Research Institute of Physics, Southern Federal University.

REFERENCES

1. 1. M. Alexe, D. Hesse. *Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite*. Nature Communications. Nature Publishing Group, 2011. V. 2. P. 256.
2. 2. G. Catalan, J.F. Scott. *Physics and Applications of Bismuth Ferrite.* Adv. Mater., 21 (2009), pp. 2463–2485
3. 3. Z. Dai, Y. Fujita, Y. Akishige. *Dielectric properties and heating effect of multiferroic $BiFeO_3$ suspension.* Materials Letters. Elsevier B.V., 2011. V. 65, № 13. P. 2036–2038.
4. 4. E.G. Fesenko, A.J. Dantsiger, O.N. Razumovskaya. *New piezoceramic materials.* Rostov State University, Rostov-on-Don (1983), 160 p.
5. 5. A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon. *Experimental study of the Bi_2O_3-Fe_2O_3 pseudo-binary system*. J. Phase Equilibria and Diffusion. 2004. V. 25. № 1. P. 59−67.
6. 6. A.I. Miller, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.A. Pavelko. *Bismuth ferrite dielectric instability: Causes and solutions.* Proc. of the international symposium “Lead-free ferropiezoceramics and related materials: preparation, properties, applications (retrospective-present- future)” LFFC-2012. Rostov-on-Don –Loo, September 3-7, 2012. Rostov-on-Don – Loo, September 3-7, 2012. P. 407-418.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ В СИСТЕМЕ ОРГАНИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАТЕЛСЬКОЙ РАБОТЫ УЧАЩИХСЯ В КЛАССАХ С УГЛУБЛЕННЫМ ИЗУЧЕНИЕМ ФИЗИКИ

А.В. Грицких
Луганский университет имени Тараса Шевченко, Луганск
aleksiig@gmail.com

Выполнение самостоятельных исследований на занятиях лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому. В статье раскрыта сущность исследовательской работы учащихся при выполнении ими лабораторных работ физического практикума, рассмотрено место и значение физического практикума в развитии личности ученика при изучении физики. Для создания полноценной системы лабораторного практикума, конечным этапом которой было бы сформированы методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам, предлагается создание спецкурсов по физике, например, - «Экспериментальные исследования физических закономерностей».

LABORATORY PRACTICUM IN THE SYSTEM OF RESEARCH WORK OF SCHOOL STUDENTS IN CLASSES SPECIALIZING IN STUDYING PHYSICS

A. V. Hrytskykh
aleksiig@gmail.com

The physics practicum always has rather great effect on formation conditions for the development of students' creative personality while studying Physics. The article considers the fundamentals of the students' research work in the process of carrying out physics practicum laboratory works, the place and value of the physics practicum for the development of students' creative personality have been defined. Accomplishing independent studies at laboratory practicum significantly enables to change the students' style of acquiring knowledge from reproductive to research. To create an adequate system of laboratory practicum aimed at formation of students' research work on different topics it is suggested developing special courses on Physics, for example, "Experimental Research of Physical Laws".

Физический эксперимент является неотъемлемой частью современного физического образования. Его значение в развитии творческих способностей учащихся отмечается большим количеством ученых. Главной чертой их исследований можно выделить важность проведения демонстрационного эксперимента во время изучения физики, выполнение учащимися во время учебного процесса экспериментальных исследований. Выполнение учащимися во время учебного процесса экспериментальных исследований и использование полученных результатов во время изучения физики природных явлений и закономерностей должно способствовать становлению теоретических знаний и, соответственно, должно стать важным показателем развития мышления учащихся.

Одним из способов подготовки будущих учителей к творческой профессиональной деятельности является исследовательская работа во время прохождения ими педагогической практики в школе, основной задачей которой является подготовить будущих специалистов к профессиональной деятельности[1-2]. Студент во время прохождения педагогической практики становится участником целенаправленного процесса, во время которого преподаватель выбирает соответствующую меру педагогической помощи – управляет самостоятельной работой учащегося. Самостоятельная работа учащихся при этом приобретает стиль «квазисамосоятельной», другими словами, ученик выполняет исследование самостоятельно до тех пор, пока может двигаться в направлении решения данной задачи. В случае, когда ученик попадает в ситуацию, из которой он выйти самостоятельно не может, – необходимо вмешательство педагога в такой мере, чтобы студент «увидел» направление своих дальнейших самостоятельных размышлений и действий. В зависимости от контингента учащихся

исследования могут проводиться как на получение принципиально нового результата, так и на получение компетенций практической направленности.

Как будущим учителям студентам должно быть полезно проводить исследования и научно-педагогического характера. Это могут быть как исследования теоретического характера, например[3,4], так исследования, связанные с демонстрационным и лабораторным оборудованием. В первом случае, помощь окажут спецкурсы, о которых говорилось выше, во втором, – речь может идти о создании спецкурса, основной задачей которого будет формирование навыков исследовательской работы по созданию оборудования для демонстрационного эксперимента, подготовки лабораторных работ исследовательского характера, подготовки системы лабораторного практикума для школьников, подготовка системы домашнего физического эксперимента (особенно это важно для учащихся 7 классов).

В данном случае нас интересует система лабораторного практикума по физике для классов с углубленным изучением физики.

С учетом деятельностного подхода к образованию современная система физического эксперимента включает в себя: 1) объект исследования; 2) учебные, технические и научные средства изучения физических явлений; 3) деятельность учителя, направленную на подготовку, проведение эксперимента и тесно связанную с организацией поисково-познавательной деятельности учащихся; 4) деятельность учащихся, связанную как с овладением системой знаний, умений и навыков, так и с развитием мышления, представлений об окружающем мире и месте в нем человека, с развитием творческих способностей и приобретением опыта самой творческой деятельности [3].

Целью этой статьи ставим раскрыть сущность исследовательской работы учащихся при выполнении ими лабораторных работ физического практикума. Физический практикум всегда имеет важное значение в создании условий для развития творческой личности ученика при изучении ими физики.

Организация выполнения учащимися лабораторных работ по физике ставит перед собой ряд целей, среди которых можно выделить формирование умений и навыков работы с оборудованием (инструментом). Зачастую на этом и останавливаются учителя при подготовке и выполнении фронтальных лабораторных работ, считая, что это уже неплохо в условиях дефицита времени на выполнение работ и изучение предмета в целом, с учетом наполняемости классов и нехватки необходимого оборудования. При этом опускается главная особенность выполнения лабораторных работ по физике, которые призваны в первую очередь, привлечь учащихся к экспериментальному методу познания физических процессов и явлений. Другими словами необходимо ставить задачу не об обучении пользоваться прибором (это не самоцель), а о методах применения этого прибора для исследования явлений и процессов (т.е. для измерения соответствующих величин и умения анализировать полученный результат). Например, учащиеся при изучении темы «Электрическое напряжение. Вольтметр. Измерение напряжения» знакомятся с прибором вольтметр и выполняют соответствующую лабораторные работы («Измерение напряжения на различных участках» и «Измерение сопротивления проводника при помощи амперметра и вольтметра»). При этом для классов с углубленным изучением физики предусмотрено изучение темы «расширение пределов измерений амперметра и вольтметра», однако ни в одном из существующих учебников или учебных пособий этот материал не представлен. В 2013-2014 году в ходе проведенного турнира памяти Л.М. Лоповка были предложены задачи, в которых необходимо было учитывать величину сопротивления вольтметра. С поставленной задачей справились менее 20% учащихся Луганской области (в том числе представители физико-математических классов–16 учащихся). Однако, около половины участников вели рассуждения в правильном направлении, – что может свидетельствовать о том, что первичные представления о происходящих процессах и явлениях, но недостаточном уровне сформированности навыков решения подобных задач (или отсутствия таковых вовсе). В 2015-2016 учебном году на турнире была предложена задача по определению сопротивлений резисторов, величины которых отличаются примерно в десять раз, при этом сопротивление одного из них сравнимо с сопротивлением вольтметра. Анализ предложенных решений показал, что с задачей не справился никто, кроме отельных попыток решения задачи путем различных «компоновок резисторов». Для многих учащихся оказалось непреодолимым

понимание, что вольтметр является «рядовым» устройством в электрических цепях. Проблема является системной, следовательно, есть необходимость искать пути ее разрешения.

В качестве решения проблемы мы предлагаем в классах с углубленным изучением физики в рамках лабораторного практикума рассмотреть необходимый теоретический материал, подкрепленный необходимыми экспериментальными задачами в соответствии с сформулированными дидактическими целями. Решая таким образом последовательно поставленные проблемы в течение учебного года, можно организовать цикл работ лабораторного практикума исследовательского характера, одной из целей которого является развитие творческих способностей учащихся. Лабораторный практикум позволяет ученикам в наиболее привлекательной форме развивать навыки практической работы с оборудованием, творчески развиваться, делать свои «собственные» открытия. Выполнение самостоятельных исследований во время занятий лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому[7-8].

Сама идея лабораторного практикума не нова. Однако проблем с реализацией лабораторного практикума достаточно много. Одна из таких проблем это ограниченность времени на его проведение. В рамках небольшого количества часов трудно сконструировать полноценную систему лабораторного практикума, конечным этапом которого было бы сформировано методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам. Но выход есть. Это создание спецкурсов по физике (экспериментальные исследования физических закономерностей). Результаты своей практической работы позволяют сделать вывод, что введение таких спецкурсов для учащихся 8-11 классов значительно улучшает реализацию поставленных задач по развитию творческой личности ученика.

Список литературы:

1. *Грицьких О.В*. Організація науково-дослідної роботи майбутніх учителів фізики в умовах кредитно-модульної системи навчання// Strategy of Quality in Industry and Education»: International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number, –Varna, 2013., –С. 217-220.
2. Національна доктрина розвитку освіти // Освіта, – 2002. – №26.
3. *Грицьких О.В.* Дослідження студентами навчальних текстів з фізики // Освіта Донбасу, №2-3 (127-128) 2008. – С.74-78.
4. *Грицьких О.В., Проказа О.Т.* Науково-педагогічні дослідження студентів з дидактики та методики фізики (теоретичні основи, практичні завдання, методичні рекомендації та приклади змісту наукових статей. Спеціальність 6.070100 «Фізика») // Луганськ: Альма-матер, – 2008. -102с.
5. *Анциферов Л. И.* Практикум по физике в средней школе [Текст] / Л. И. Анциферов, В. А. Буров, Ю. И. Дик, Б. С. Зворыкин, О. Ф. Кабардин, В. А. Кубицкий, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев //Дидактический материал: Пособие для учителя / Л. И. Анциферов, В А. Буров, Ю. И. Дик, -М.: Просвещение, - 1987. – С. 191.
6. *Буров В. А.* и др. Практикум по физике в средней школе [Текст] / В. А. Блинова, Б. С. Зворыкин, С. Ф. Кабанов, А. А. Покровский, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев //Пособие для учителей / В. А. Блинова, Б. С. Зворыкин, С. Ф. Кабанов, А. А. Покровский, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев. М: Просвещение, 1973. С. 255.
7. *Буров В.А*. и др. Фронтальные экспериментальные задания по физике: Пособие для учителей/ В.А. Буров, С.Ф. Кабанов, В.И. Свиридов. -М.: Просвещение, 1981. -112с.
8. A.V. Hrytskykh. Organization of research work of future teachers of physics in credit-modular system // Strategy of Quality in Industry and Education»: International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number, –Varna, 2013., –С. 217-220.

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ Na ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ.

М.А. Гуфан
Отдел теоретической физики НИИ физики,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Южный федеральный университет"
Пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону 344090
E- mail: marina.gufan@gmail.com

Впервые предложен метод верификации результатов измерения и/или вычисления компонент модулей упругости, по их соответствию известным $\sigma-T$ или $\sigma-X$ диаграммам состояний. Метод проиллюстрирован на примере расчёта критических деформаций и напряжений металлического Na.

THE CONDITIONS OF STABILITY OF THE CUBIC PHASE NA AT HIGH PRESSURE.

M.A. Gufan
Theoretical Department of Institute of Physics Southern Federal University
Rostov-on-Don, Russia
E- mail: marina.gufan@gmail.com

For the first time proposed a method of measuring the results of the verification and / or calculation of the elastic moduli of the components , in their compliance with known σ-T or σ-X state diagrams . The method is illustrated by the example of the calculation of critical strain and stress of the metal Na .

1. Постановка задачи. Кристаллы одинакового состава могут обладать существенно разнящимися свойствами. В этом случае говорят о двух или большем числе фаз вещества. Отличия свойств разных фаз одного и того же вещества определяется различием их структур[1]. В этом исследовании нас будут интересовать условия, при которых определенные фазы теряют устойчивость по отношению к малым вариациям структурных характеристик вещества. Условия потери устойчивости фазы по отношению к малым вариациям определяют предельные значения внешних условий, при которых исходная фаза может существовать в стабильном или метастабильном однородном состоянии. Если внешние условия соответствуют интервалу, в котором исходная фаза теряет устойчивость, то вещество претерпевает фазовый переход в другую фазу, которая устойчива относительно малых искажений структуры при этих условиях. Для описания этих явлений принято использовать диаграмму состояний (фазовую диаграмму) [1–4].

Цель работы - вычисление значения тех давлений, при которых кубическая ГЦК структура металлического натрия с необходимостью потеряет устойчивость. Вычисления проведены в рамках теории Ландау. Как видно из рассуждений, приведенных в [5] , уравнения

$$u^{cr}_{cub-cub} \leq \frac{-(C_{11}+2C_{12})}{(C_{111}+6C_{112}+2C_{123})} \quad (1)$$

$$u^{cr}_{cub-Tetr} \leq \frac{-(C_{11}-C_{12})}{(C_{111}-C_{123})} \quad (2)$$

$$u^{cr}_{Cub-Rhomb} \leq \frac{-C_{44}}{(C_{144}+2C_{166})} \quad (3)$$

[1] Структуры могут характеризоваться одинаковой пространственной симметрией. Фазы одинаковой симметрии бывают изосимметрийными, изоструктурными или антиизоструктурными [1].

(1)-(3), определяющие критические деформации при изотропной нагрузке и уравнения (4)–(6)

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_1} = C_{11}u_1 + C_{12}(u_2+u_3) + \frac{1}{2}C_{111}u_1^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_2^2+u_3^2) + u_1(u_2+u_3)\right] + +C_{123}u_2u_3$$
$$+\frac{1}{2}C_{144}u_4^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_5^2+u_6^2) = \sigma \quad (4)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_2} = C_{11}u_2 + C_{12}(u_1+u_3) + \frac{1}{2}C_{111}u_2^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_1^2+u_3^2) + u_2(u_1 + +u_3)\right] + C_{123}u_1u_3 +$$
$$\frac{1}{2}C_{144}u_5^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_4^2+u_6^2) \ = \sigma \quad (5)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_3} = C_{11}u_3 + C_{12}(u_1+u_2) + \frac{1}{2}C_{111}u_3^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_1^2+u_2^2) + u_3(u_1+u_2)\right] + +C_{123}u_1u_2 +$$
$$\frac{1}{2}C_{144}u_6^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_4^2+u_5^2) \ = \sigma \quad (6)$$

определяющие стабильность кубического состояния металлов по отношению к изотропным и однородным нагрузкам, справедливы. Недостатком является то, что они справедливы в квазигармоническом приближении и не могут описывать состояние кристалла после фазового перехода. Для использования этих уравнений для предсказания критических характеристик веществ необходимо знать только начальные, полученные в ненапряжённом состоянии кристалла компоненты модулей упругости второго и третьего ранга. Однако, именно это основная и до сих пор не имеющая своего решения проблемы физики нелинейно деформированных кристаллов: компоненты модулей упругости третьего порядка известны из эксперимента с очень большой достигающей 30% погрешностью. Поэтому ниже уравнения, определяющие границы устойчивости кубической фазы использованы для того, чтобы выявить наиболее точные значения компонент модулей упругости. Для Na, как и для многих других металлов, это возможно путём сравнения полученных в эксперименте значениях критических давлений. В таблице 2 собраны значения модулей упругости ненапряжённых кристаллов Na, приведенные в работах [6-8].

Поскольку данные о модулях упругости натрия Na**,** приводимые в разных работах, не совпадают, то ниже, в таблице 2 приведены вычисленные предельные значения критических деформаций, соответствующие каждой из работ, процитированных в таблице 1 [5]. Значения критических деформаций приведены в процентах. В верхней строке таблицы указаны номера ссылок, приведённых в подписи к таблице 2.

Таблица 1. Значения компонент модулей упругости второго и третьего порядка кристаллов Na, по данным работ [6-9].

Na	c_{11}	c_{12}	c_{44}	$-c_{111}$	$-c_{112}$	$-c_{123}$	$-c_{144}$	$-c_{166}$	$-c_{456}$
[6]	8.21	6.83	5.77	93.5	14.4	23.0	29.8	17.2	24.8
[7]	7.59	6.33	4.3	93.5	11.4	23.0	29.8	17.2	24.8
[8] R=1.79	8.08	6.68	6.24	80.6	16.6	26.6	27.8	16.8	23.4
[9](f_H)	13.6	11.8	6.5	110.7	18.8	20.8	33.0	20.5	24.8
[9] (f_S)	9.8	8.0	6.6	90.5	13.7	23.5	29.3	16.6	24.8

По значениям таблицы 2 и уравнению состояния, определяющего зависимость деформации от давления в кубической фазе можно вычислить критические давления, до которых исходная фаза сохраняет устойчивость. Результаты таких вычислений приведены в таблице 3. Обозначения в таблице 3 ясны из описания таблиц 1 и 2.

Таблица 2. Критические значения деформаций, при которых характерная для металлического натрия при нормальных условиях кубическая фаза со структурой AI, теряет свою устойчивость по отношению к малым вариациям $\{u_i\}$

$\boldsymbol{u^{Cr}}$ $\boldsymbol{(Na)\%}$	[6]	[7]	[8]	[9]	[9]
$u^{Cr}_{Cub-Cub}$	9.7	9.74	9.2	14	11,7
$u^{Cr}_{Cub-Tetr}$	2	1.79	2.6	2	2.7
$u^{Cr}_{Cub-Rhomb}$	9	6.7	10.2	8.8	10.6

Таблица 3. Критические значения давлений, при достижении которых характерная для металлического натрия при нормальных условиях структура AI, теряет свою устойчивость по отношению к малым флуктуациям.

$\boldsymbol{\sigma^{Cr}(Na)GPa}$	[6]	[7]	[8]	[9]	[9]
$\sigma^{Cr}_{Cub-Cub}$	119	109.4	112.5	298	170
$\sigma^{Cr}_{Cub-Tetr}$	39	33.2	49	70	62.4
$\sigma^{Cr}_{Cub-Romb}$	116	94.1	114	239	162.5

По результатам, приведённым в таблицах 2 и 3, видно, что, несмотря на различие в значениях модулей упругости, полученных разными авторами, можно предположить, при повышении давления металлический Na потеряет устойчивость по отношению к определённому условием II тетрагональному искажению структуры. Сравнение рассчитанного в этой работе значения $\sigma^{Cr}_{Cub-Tetr}$ со значением экспериментально установленного критического давления, при котором BCC структура Na теряет устойчивость по отношению к формированию FCC структуры, показывает, что наиболее достоверными следует признать данные о модулях упругости, приведённые в [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гуфан Ю.М. ,* «Структурные фазовые переходы», М.:Наука, 1982, 304 с.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.,* «Статистическая физика» (Часть I, том V курса теоретической физики), М.:Наука, 1995, 605 с.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.,* «Теория упругости» (Том VII курса теоретической физики), М.:Наука, 1987, 217 с.
4. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* «Основы Физико-Химического анализа», М.: Наука, 1976, 503с.
5. *Гуфан М.А. //* Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т.80(4). С. 631-637
6. *Somchart Chantasiriwan and Frederick Milstein*//Embedded-atom models of 12 cubic metals incorporating second- and third-order elastic-moduli data // Phys. Rev. B 1998-II, V. 58(10) pp. 5996-6005.
7. *Somchart Chantasiriwan and Frederick Milstein* // Phys. Rev. B , 1996-I, V. 53(21). P. 14080-14088 **.**
8. *Suzuki Tetsuro, Granato A. V., Tomas J. F., JR T.* // Phys. Rev. 1963. V. 175 (3). P. 766-781.
9. *Srinivasan K.S., Gerirajan J.*// Phys. Chem. Solids 1973. V.34. P. 611-620.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$

Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

Проведено детальное исследование электронного строения циклических силазанов методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии совместно с квантово-механическими расчетами на основе теории функционала плотности. Получены рентгеновские флуоресцентные Si $K\beta_1$-спектры $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$. Теоретические и рентгеноспектральные данные позволили определить электронное строение исследуемых соединений.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF $((CH_3)_2SiNH)_3$ AND $((C_6H_5)_2SiNH)_3$

T.N. Danilenko, M.M. Tatevosyan, V.G. Vlasenko
Research Institute of Physics of the Southern Federal University, 194 Stachki pr., Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

A detailed study of the electronic structure of cyclic silazanes by x-ray emission spectroscopy in conjunction with quantum-mechanical calculations based on the density functional theory have been performed. The x-ray fluorescence Si $K\beta_1$ - spectra of $((CH_3)_2SiNH)_3$ and $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ have been obtained. Theoretical and x-ray data allowed us to determine the electronic structure of the studied compounds.

Рентгеновские флуоресцентные Si $K\beta_1$-спектры $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2 с фокусировкой по методу Иоганна. Регистрация рентгеновских флуоресцентных Si $K\beta_1$-спектров производилась фотометодом. Использован кварцевый кристалл анализатор (10$\bar{1}$0) с радиусом изгиба 500 мм. Аппаратурное искажение в области исследуемого спектра 0.15 эВ.

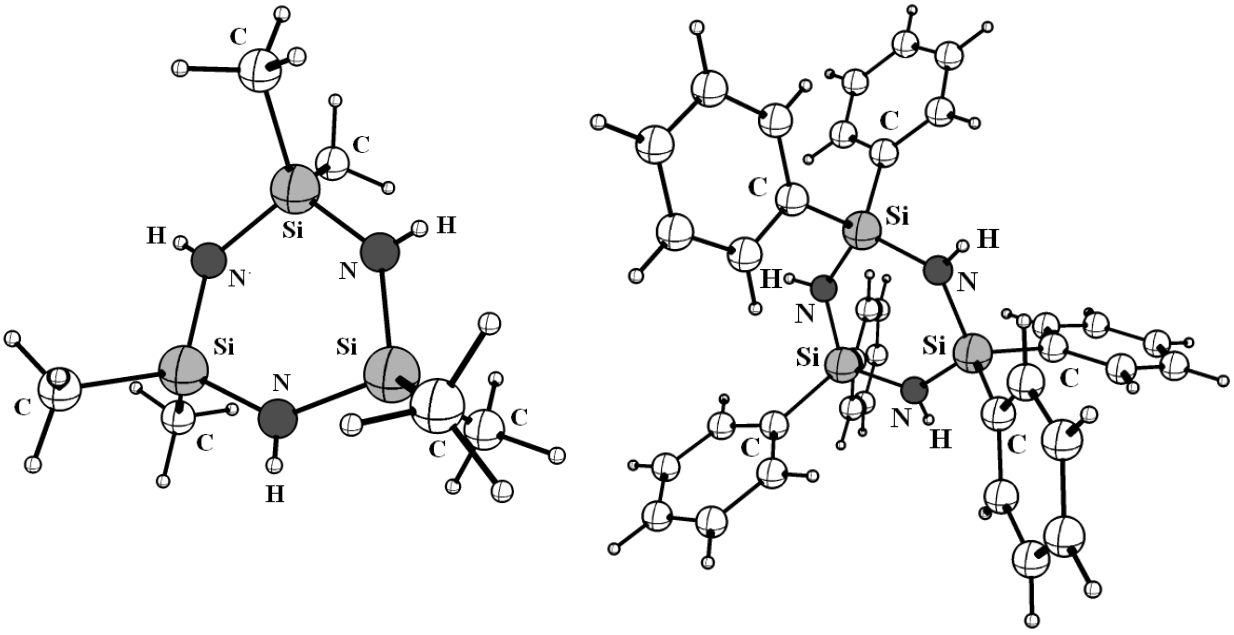
Метод рентгеновской спектроскопии позволяет исследовать систему молекулярных уровней соединения, а также оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей (АО) в образовании химических связей и молекулярных орбиталей (МО) исследуемых соединений. В виду того, что Si $K\beta_1$-спектр кремния обусловлен электронными переходами с валентных 3p уровней Si на предварительно ионизованный 1s-уровень кремния и такие электронные переходы подчинены дипольным правилам отбора.

Квантово-механические расчеты проводились методом теории функционала плотности с использованием программы Gaussian - 03. Расчеты проводились с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G**. Начальные координаты атомов, необходимые для расчетов были взяты из кристаллографических данных для соединений $((CH_3)_2SiNH)_3$ [1] и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ [2].

Структуры соединений представлены на рис. 1, из которого видно, что в исследуемых соединениях присутствуют химические связи атома кремния с атомами азота в цикле и атомами углерода, которые входят в состав как метильных, так и фенильных лигандов. На рисунках 2 и 3 представлены экспериментальные рентгеновские эмиссионные Si $K\beta_1$-спектры этих соединений и распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) s, p, d Si, s, p C и s, p N. РПЭС p-Si фактически представляет собой теоретический эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров показывает, что проведенные нами расчеты хорошо передают как энергетическую структуру экспериментальных Si $K\beta_1$-спектров, так и формы. Отметим, что Si $K\beta_1$- спектры $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ имеют схожую структуру (компоненты A, B, C, D, E и F), при этом наблюдаются определенные различия.

Начнем с интерпретации компонентов A и B Si $K\beta_1$-спектров $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$. Как видно из рис. 2 и 3 соответствующие МО, отвечающие за формирование

указанных пиков, состоят в основном из 2s АО N - пик А и 2s АО C(CH_3/C_6H_5) пик В. Так как 2s АО локализованы на соответствующих атомных центрах, перекрытие с s и p орбиталями Si мало, что проявляется в небольшой интенсивности компонентов А и В Si $K\beta_1$-спектров, а также компонентов РПЭС Si(s).



а б

Рис.1 - Структура соединений $((CH_3)_2SiNH)_3$ (а) и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ (б).

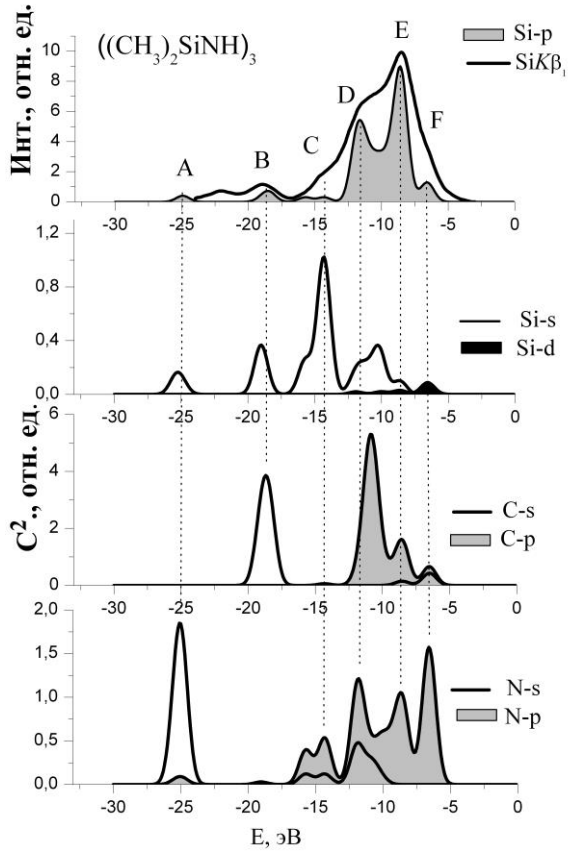


Рис. 2 - Рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр $((CH_3)_2SiNH)_3$ и РПЭС p Si (панель 1), РПЭС s, d Si (панель 2) и РПЭС s, p C (панель 3), s,p N (панель 4).

Малоинтенсивному компоненту *C* в Si *K*β$_1$-спектре $((CH_3)_2SiNH)_3$ отвечает слабое взаимодействие 2s АО азота и 3p АО кремния. Тогда как для $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ в формировании компонента *C*, помимо указанных взаимодействий, преимущественную роль играют p_σ $C(C_6H_5)$, что приводит к увеличению парциальной составляющей РПЭС Si(p), для этого соединения. При этом вклады Si 3s АО для исследуемых соединений являются максимальными.

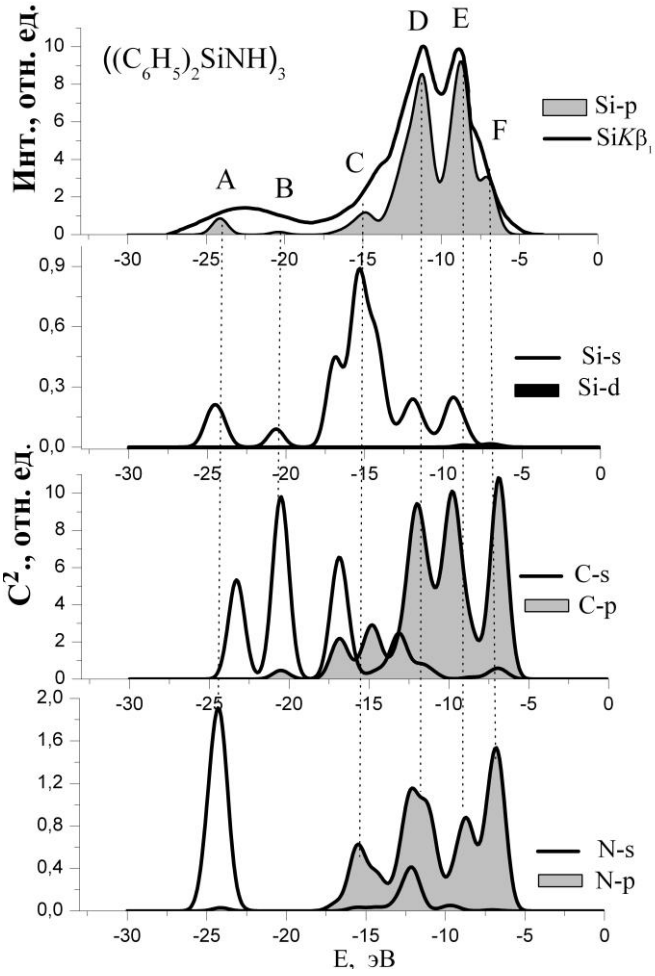


Рис. 3 Рентгеновский эмиссионный Si *K*β$_1$-спектр $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ и и РПЭС p Si (панель 1), РПЭС s, d Si (панель 2) и РПЭС s, p C (панель 3), s,p N (панель 4).

Основным химическим взаимодействиям с участием Si 3p АО в циклических силазанах $((CH_3)_2SiNH)_3$и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ отвечают наиболее интенсивные компоненты D и E в эмиссионных Si *K*β$_1$-спектрах. В формировании этих компонентов участвуют, электронные переходы с большого числа близколежащих молекулярных уровней, расположенных в области значений потенциалов ионизации -13 эВ…-10.0 эВ (компонент D), а также компонент E в области значений -8.3 эВ …-9,4 эВ. Как следует из анализа РПЭС и состава МО, компонент E отражает p_σ Si-C(CH_3/C_6H_5) и p_σ Si-N взаимодействия, в равной степени участия. Кроме того, в формирование компонента E свой вклад вносят p_π Si-N взаимодействия, которые по величине меньше, чем p_σ Si-N. Компонент D определяется в основном p_σ Si-N и p_σ Si-C(CH_3/C_6H_5) взаимодействиями. Наиболее коротковолновый компонент F спектра в соединении $((CH_3)_2SiNH)_3$, отражает взаимодействия p и d АО кремния с «неподеленной парой» азота и p АО C(CH_3).

Малая интенсивность компонента F указывает на относительную слабость таких взаимодействий для $((CH_3)_2SiNH)_3$. Для $((C_6H_5)_2SiNH)_3$ вклад РПЭС атома углерода в p_σ Si-C(C_6H_5) взаимодействия значительно возрос, что привело к увеличению интенсивности компонента F. Таким образом, анализ теоретических расчетов электронного строения

циклических силазанов совместно с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии, позволил в деталях определить особенности химических взаимодействий в этих соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00939 мол_а.

Список цитируемой литературы

1. *Clegg W., Sheldrick G.M., Stalke D.*// ActaCrystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun. 1984. V. 40. P. 433-434.
2. *Lippe K., Wagler J., Kroke E., Herkenhoff S., Ischenko V., Woltersdorf J.*// Chem.Mater. 2009. V. 21. P.3941-3949.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $((CH_3)_2SiO)_4$

Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

Электронное строение $((CH_3)_2SiO)_4$ исследовано методами теории функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Получен экспериментальный рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр $((CH_3)_2SiO)_4$. Построены распределения плотностей электронных состояний различной симметрии для атомов кремния, кислорода и углерода. Определена электронная структура и особенности межатомных взаимодействий.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF $((CH_3)_2SiO)_4$

T.N. Danilenko, M.M. Tatevosyan, V.G. Vlasenko
Research Institute of Physics of the Southern Federal University, 194 Stachki pr., Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

The electronic structure of $((CH_3)_2SiO)_4$ has been studied by the density functional theory and x-ray emission spectroscopy. Experimental Si $K\beta_1$ x-ray emission-spectrum of $((CH_3)_2SiO)_4$ has been obtained. Distribution of densities of electron states of different symmetry for the atoms of silicon, oxygen and carbon have been built. The electronic structure and peculiarities of interatomic interactions have been defined.

В продолжение работ по рентгеноспектральному исследованию электронного строения различных кремнийорганических соединений [1,2] изучено электронное строение циклического метилсилоксана $((CH_3)_2SiO)_4$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теории функционала плотности (ТФП). На основе расчетов проведен анализ состава МО и построены распределения плотностей электронных состояний для атомов кремния, кислорода и углерода. Для расчетов были использованы программа Gaussian-03, гибридный BP86 функционал и TZVP базис. Исходные данные необходимые для проведения квантово-механического расчета были взяты из работы [3]. Структура исследуемого соединения представлена на рис. 1.

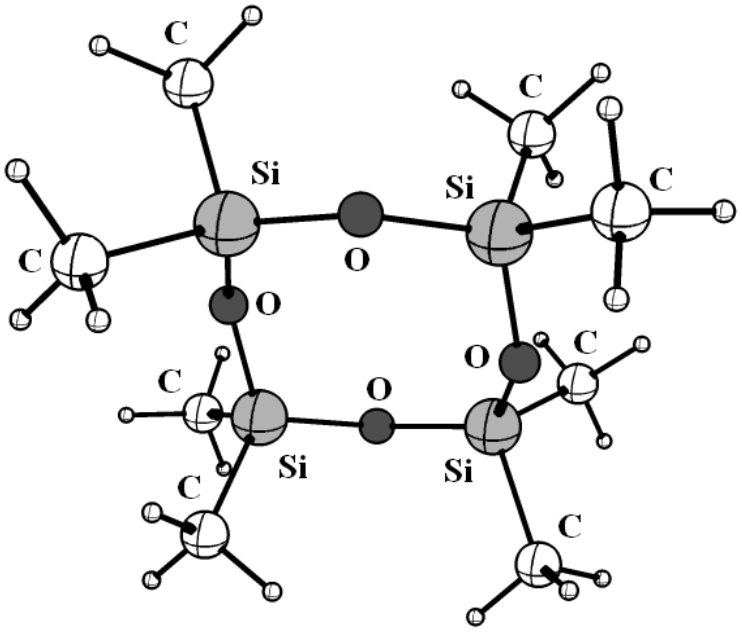


Рис.1 - Структура соединения $((CH_3)_2SiO)_4$.

Сопоставление экспериментального Si $K\beta_1$-спектра с теоретическим (распределение Si-p АО), демонстрирует, что проведенный нами расчет хорошо передает как форму, так и энергетическую структуру экспериментального спектра (рис.2).

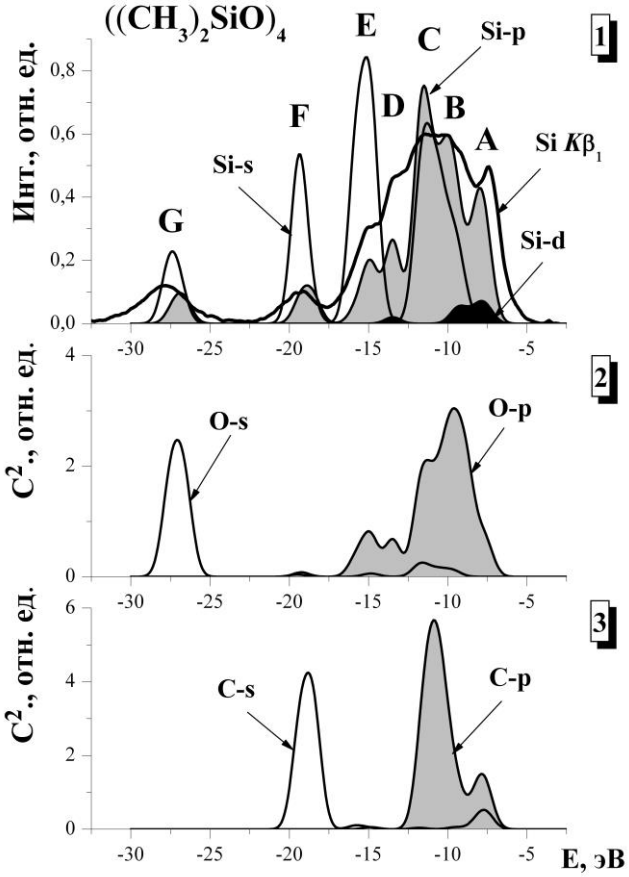


Рис.2- Рентгеновский эмиссионный $((CH_3)_2SiO)_4$ Si $K\beta_1$-спектр и РПЭС Si s, p, d (панель 1), РПЭС O s, p (панель 2) и C s, p (панель 3).

Компоненты Si $K\beta_1$-спектра $((CH_3)_2SiO)_4$ и РПЭС обозначены A, B, C, D, E, F. Структура энергетических уровней, включающая s, p- состояния атомов кислорода в комбинации с s, p, d – состояниями атомов кремния, определяет протяженность и положение основных компонентов РПЭС Si s, p, d. Максимальные вклады p Si АО образуют компоненты A, B, и C, а s Si орбитали дают наибольшие вклады в компоненты C, E и F. В области F активно участвуют s C – орбитали, а самая глубоколежащая область G определяется преобладающим вкладом s O состояний. РПЭС C s, p $((CH_3)_2SiO)_4$ сохраняет энергетическую структуру характерную для $Si(CH_3)_4$ [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект №1880 и РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00939 мол_а.

Список цитируемой литературы

1. *Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г.* // Журнал структурной химии. 2012. Т.53. №5. С.896-903.
2. *Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. С.1971-1976.
3. *Stenikt H., Post B., Fankuchen I.*// Acta Cryst. 1955. V. 8. P. 420-424.
4. *Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М.* // Изв. РАН сер. физ. 2015. Т. 79. №11. С. 1573-1576.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $((CH_3)_3Si)_2O$

Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

Исследование электронного строения $((CH_3)_3Si)_2O$ выполнено методами теории функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Получен экспериментальный рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр $((CH_3)_3Si)_2O$. Построены распределения плотностей электронных состояний различной симметрии для атомов кремния, кислорода и углерода. На основе теоретических и рентгеноспектральных данных определена электронная структура и состав МО исследуемого соединения.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF $((CH_3)_3Si)_2O$

T.N. Danilenko, M.M. Tatevosyan, V.G. Vlasenko
Research Institute of Physics of the Southern Federal University, 194 Stachki pr., Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

Study of the electronic structure of $((CH_3)_3Si)_2O$ has been performed by the density functional theory and x-ray emission spectroscopy. Experimental Si $K\beta_1$ x-ray emission-spectrum of $((CH_3)_3Si)_2O$ has been obtained. Distribution of densities of electron states of different symmetry for the atoms of silicon, oxygen and carbon have been built. On the basis of theoretical and x-ray data, the electronic structure and composition of the MO of this compound have been determined.

Соединение $((CH_3)_3Si)_2O$ имеет широкое практическое применение. В частности, в микроэлектронике используется для обработки поверхности кремниевых подложек при микролитографии, в кремнийорганическом синтезе как прекурсор для получения полимеров.

Исходные данные необходимые для проведения квантово-механического расчета были взяты из работы [1]. Структура исследуемого соединения представлена на рис. 1.

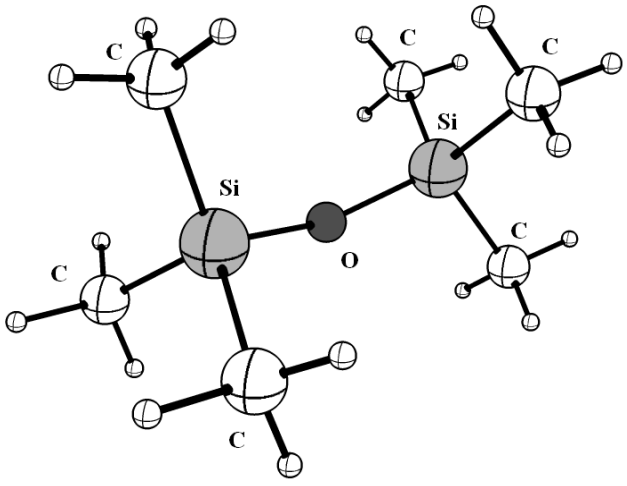


Рис.1 - Структура соединения $((CH_3)_3Si)_2O$.

Для проведения расчета использована программа Gaussian-03, гибридный функционал B3LYP и базис 6-311G**. По результатам расчетов методом теории функционала плотности (ТФП) построены распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) различной симметрии для атомов кремния, кислорода и углеродов, входящих в состав метильных групп.

Интенсивности компонентов теоретического спектра Si $K\beta_1$-спектра пропорциональны Si 3p - заселённостям МО соединения.

Одним из основных экспериментальных методов исследования электронного строения вещества является метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Тонкая структура Si $K\beta_1$-спектра $((CH_3)_3Si)_2O$ обусловлена дипольными электронными переходами с валентного 3p-уровня кремния на предварительно ионизированный 1s-уровень.

На рисунке 2 приведен экспериментальный рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр $((CH_3)_3Si)_2O$ и РПЭС для всех атомов участвующих в связи с кремнием. Сопоставление экспериментального Si $K\beta_1$-спектра с теоретическим, демонстрирует, что проведенный нами расчет хорошо передает форму, а также энергетическую структуру Si $K\beta_1$-спектра.

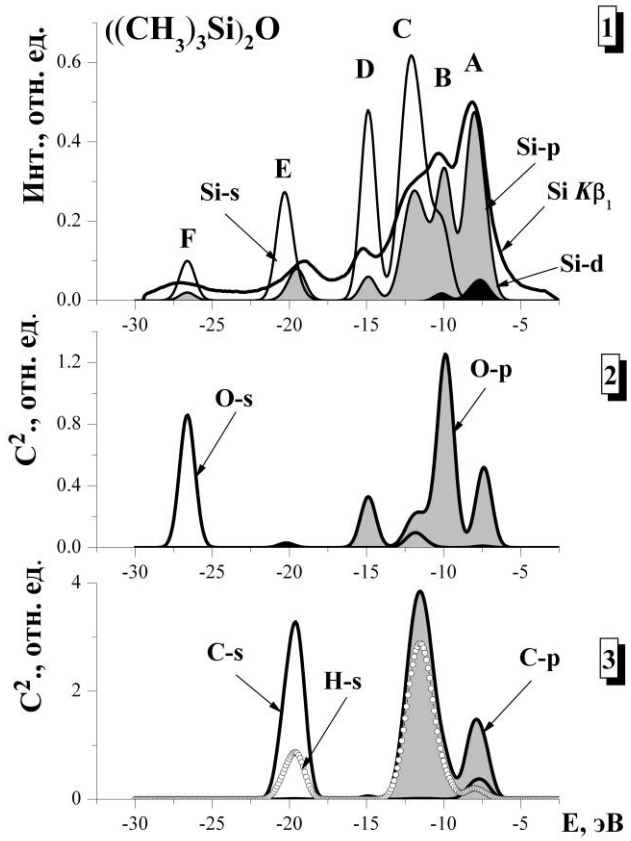


Рис.2 - Рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр $(CH_3)_3Si)_2O$ и РПЭС Si s, p, d (панель 1), РПЭС O s, p (панель 2) и C s,p (панель 3).

Рассмотрим соединение $((CH_3)_3Si)_2O$, в котором по сравнению с исследованным в работе [2] тетраметилсиланом одна связь с метильной группой заменяется связью с кислородом, при этом образуется Si-O-Si цепочка. Проведем анализ электронного строения этого соединения на основе данных ТФП-расчета и экспериментального Si $K\beta_1$-спектра (рис. 2 и табл.1). В соединении $((CH_3)_3Si)_2O$ взаимодействия атома Si с метильными группами проявляется в трех областях валентной полосы, обозначенных A, C и E.

Валентные орбитали атома кислорода участвуют в формировании пяти групп уровней A, B, C, D и F в комбинации с валентными s,p орбиталями атома Si. Максимальные вклады p Si – AO наблюдаются областях A (60%) и B (34%). Области C(60%), D(48%) и F(10%) образованы с преимущественным участием s Si – AO. Отметим некоторый вклад d AO кремния в MO, лежащие в области энергий -10.1…7.3 эВ, которые обеспечивают связи Si-O.

Таблица 1. Компоненты Si $K\beta_1$спектра $((CH_3)_3Si)_2O$, расчётные энергии MO, состав MO (в %) и соответствующие типы взаимодействий

Компо-ненты Si $K\beta_1$	E MO, эВ	Si, %	O, %	C, %	Основные типы взаимодействий
A	-7.31	9p+2d	29p	13s+42p	*(O:);σ(pSi-s,pC)*
	-7.46	10p+2d	1s+23p	14s+43p	
	-8.04	19p+2d	1p	12s+56p	*σ(pSi-s,pC)*
	-8.25	22p+1d	1p	11s+56p	
B	-9.70	2s+10p	52p	20p	*σ(s,pSi-pO); σ(s,pSi-pC)*
	-9.89	3s+12p	51p	22p	
	-10.13	13s+12p+1d	28p	30p	
C	-10.61… -11.20	(0÷4)s+(1÷4)p	(0÷1)s+(1÷3)p	(0÷1)s+ (49÷52)p	*σ(s,pSi-pC)*
	-11.29	11s+3p	1s+6p	46p	
	-11.45	1s+4p	1p	53p	
	-11.62	4s+2p	1s+2p	49p	
	-11.76	15s+1p	5s+3p	43p	
	-11.94	2s+6p	6p	1s+46p	
	-12.02… -12.72	(4÷17)s+(3÷6)p	1s+(1÷5)p	(41÷50)p	
D	-14.88	48s+6p	33p	3s+6p	*σ(s,pSi-pO)*
E	-19.28… -19.54	(0÷1)s+2p	0	76s	*σ(s,pSi-sC)*
	-19.70	1s+2p	0	73s+1p	
	-20.20	10s+1p	3s	67s	*σ(sSi-sC)*
	-20.41	17s	1p	65s	
F	-26.62	10s+2p	86s	0	*σ(s,pSi-sO)*

Основные взаимодействия атома Si с окружением происходят в области энергий -7.3…-15.0 эВ, где расположены компоненты условно обозначенные как A, B, C и D. В этой области основные вклады во взаимодействия атома кремния с окружения вносят p O и p C AO в комбинациях с s,p Si и малой примесью d-AO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект №1880.

Список цитируемой литературы

1. *Barrow M.J., Ebsworth E. A.V., Harding M.M.* // Acta Cryst. 1979. V. 35. P. 2093-2099.
2. *Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М.* // Изв. РАН сер. физ. 2015. Т. 79. №11. С. 1573-1576.

СОДЕРЖАНИЕ РАДОНА В ЖИЛЫХ ЗДАНИЯХ РЕГИОНОВ ЮГА РОССИИ

Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, В.В. Стасов, С.Р. Аветисян, Е.А. Бураева
Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5
WhiteMouse92@yandex.ru

В работе представлены данные по содержанию радона в жилых зданиях регионов Юга России. Распределение радона на первых этажах жилых зданий изменяется в широких пределах. Показано, что для территории Краснодарского края, станицы Ивановской и Республики Адыгея, поселок Никель объемная активность (ОА) радона составляет (42…140) Бк/м^3. Для территорий Ростовской области, г. Ростова-на-Дону и поселка Ковалевка данные изменяются от 12 до 30 Бк/м^3. Содержание радона в жилых помещениях различных регионов Юга России зависит от геологического строения, тектонических условий и радиоактивности строительных материалов. Объемная активность радона в многоэтажном здании на примере г. Ростова-на-Дону уменьшается с высотой. Сезонные вариации содержания радона зависят от климатических условий данного региона и режима проветривания (режима вентиляции) здания. Годовые индивидуальные эффективные дозы облучения населения, за счет природных источников ионизирующего излучения составляют (1,4…10,3) мЗв.

THE RADON CONTENT AMONG THE REGIONS IN THE SOUTH OF RUSSIA

E.V. Dergacheva, V.S. Nefedov, V.V. Stasov, S.R. Avetisyan, E.A. Buraeva
Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Sorge 5.

In the report the data of the radon content among buildings of the regions in the South of Russia are given. The radon distribution on the ground floor of the apartment building may vary within wide limits. It is indicated that the radon volume activity amounts to (42…140) Bq/m^3 for territories of Krasnodar Krai, Ivanovo Village, Republic of Adygeya and Nilek Village. The data vary from 12 to 30 Bq/m^3 in Russian Oblast, Rostov-on-Don and Kovalevka Village. The radon content in apartment buildings of different regions in the South of Russia depends on geology, tectonic conditions and radioactivity of construction materials. On the basis of Rostov-on-Don, the radon volume activity in multistorey apartment building diminishes due to height. The seasonal variations of radon content depend on weather conditions of the region and vent mode of the apartment building. At the expense of natural sources of ionizing rays, the annual effective limit on exposure of citizens amounts to (1,4…10,3) mZv.

Наиболее опасным из природных источников радиации является благородный газ радон (^{222}Rn). На открытом воздухе газ быстро рассеивается, а в помещениях он способен накапливаться. Так как население Земли основную часть времени проводит в жилых или иных помещениях, то доза облучения за счет радона существенна. Данный радиоактивный газ в помещениях определяют из-за его вредного влияния на человеческий организм. Он способен вызывать тяжелые заболевания, такие как рак легких, злокачественные опухоли, ишемическую болезнь сердца.

На концентрацию радона в помещении влияет множество факторов, такие как тектоническое строение региона, подстилающие здание породы, свойства грунта, свойств и состава строительных материалов, конструкции здания, системой водоснабжения, отопления и вентиляции, все это приводит к накоплению газа в большей или меньшей степени.

Изучение содержания и накопления радона в жилых зданиях и оценка облучения населения за счет этого газа является достаточно сложной задачей и актуальной во всех регионах мира. Настоящая работа посвящена исследованию содержания радона в жилых зданиях регионов Юга России. Радон в воздухе помещений определяли методом пассивной сорбции с использованием оборудования на основе активированного угля для комплексного мониторинга радона в производственных условиях, жилищах и окружающей среде и сцинтилляционным спектрометром «Прогресс-Гамма». Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения в исследуемых помещениях определяли поисковым дозиметром СРП-88н.

Радон в помещения поступает из строительных материалов и почвы, и может варьировать в достаточно широких пределах. Оценка радоноопасности территорий и зданий является важной в радиационной безопасности человека. Объемная активность радона ($А_{об}$) в жилых и служебных помещениях регламентирована Нормами радиационной безопасности НРБ-99/2009. В таблице 1 приведены результаты оценки содержания радона в различных жилых объектах в регионах Северного Кавказа.

Таблица 1. Среднее содержание ^{222}Rn на первых этажах в регионах Юга России

Регион	Средняя $А_{об}$ ± Погр., Бк/м^3	Примечание
г. Ростов на Дону	12,2±1,3	осадочные породы
пос. Ковалевка Ростовской области	29,9±3,1	осадочные породы
пос. Никель Майкопского района Республики Адыгея	42,4±4,3	осадочные породы
		зона разлома
ст. Ивановская Краснодарского края	79,7±8,5	осадочные породы
		зона разлома

Также, в исследуемых регионах Юга России – Краснодарском крае станице Ивановской, Ростовской области г. Ростова-на-Дону, Ростовской области поселка Ковалевка, Республики Адыгея поселок Никель была рассчитана доза облучения населения от гамма-фона и газа радона. Вычисляя дозу облучения человека, находившегося в данном здании необходимо знать время, которое он находится, непосредственно, внутри помещения, в среднем это время составляет 13 часов.

Значение индивидуальной годовой эффективной дозы внутреннего облучения взрослых жителей населенного пункта за счет короткоживущих дочерних продуктов изотопов радона в воздухе рассчитывается по данным ЭРОА изотопов радона в воздухе помещений и атмосферном воздухе на территории населенного пункта по формуле:

$$E^{вн,Rn} = 9{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 8800 \cdot (a \cdot А_{экв,ул} + b \cdot А_{экв,здан}) = = 0{,}01584 \cdot (А_{экв,ул} + 4 \cdot А_{экв,здан}),\ мЗв\ [1],$$

в которой приняты следующие обозначения:

$9{,}0 \cdot 10^{-6}$ – дозовый коэффициент [в единицах мЗв/(час•Бк/м^3)], принимаемый в соответствии с докладом НК ДАР ООН за 2000 г [1];

$А_{экв,i}$ – среднее значение ЭРОА изотопов радона в воздухе на открытой территории населенного пункта (индекс «ул.») и жилых зданиях («здан.») соответственно;

8800 – стандартное число часов в году;

a, b – доля времени нахождения людей в помещениях и на улице соответственно; a – для городского региона 0,2; для сельского региона 0,4; b – для городского региона 0,8; для сельского 0,6.

В таблице 2 показана оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения, за счет природных источников ионизирующего излучения в помещении.

Таблица 2. Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения

ОБЪЕКТ	МЭД, мЗв	222Rn		МЭД + 222Rn, мЗв	
		ср, мЗв	макс, мЗв	ср, мЗв	макс, мЗв
г. Ростов на Дону	0,5	0,9	2,3	1,4	2,9
пос. Ковалевка Ростовской области	0,5	1,4	4,0	2,0	4,7
ст. Ивановская Краснодарского края	0,8	5,2	9,0	6,3	10,3
пос. Никель Майкопского района Республики Адыгея	0,9	2,9	7,9	3,9	9,2

Полученные данные эффективной дозы в станице Ивановской Краснодарского края варьируют от 6 до 10 мЗв/год, такие дозы облучения в этом регионе могут привести к ущербу здоровья человека. В поселке Никель, Республики Адыгея максимальные значения ≈ 9мЗв/год, среднее значение приемлемо для жизни человека ≈ 4 мЗв/год.

В Ростовской области г.Ростова-на-Дону и поселке Ковалевка годовая эффективная от 1,4 до 4,7 мЗв, на данной территории необходимо проводить меры по снижению доз облучения населения от природных источников.

При оценке дозы облучения населения от природных источников необходимо знать объемную активность радона и мощность эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения в жилых помещениях. Для исследования вариаций объемной активности радона в жилых помещениях в различных условиях (строительный материал, вентиляция, окна) определяли его содержание в частном доме методом пассивной сорбции на угле. Параллельно проводились измерения МЭД гамма-излучения в воздухе каждой комнаты. На МЭД гамма-излучения в помещении влияет радон и излучения радионуклидов содержащихся в строительном материале, из которых построено данное помещение, а так же влияет конструкция и особенность постройки. На рисунке 1 показана схема исследуемого помещения. Цветом выделены вариации МЭД (а) и ОА радона (б).

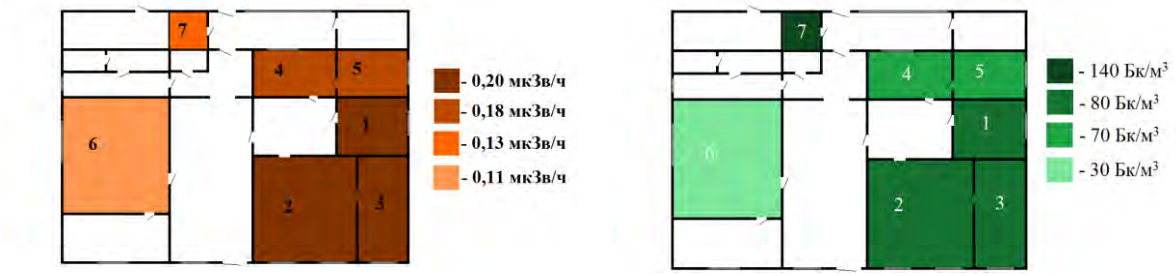


Рисунок 1. Схема жилого дома: 1-3 – старые спальни (деревянный пол), 4-5 – новые спальни (бетонный пол + шлакоблочная перегородка стен), 6 – кухня (застеленный плиткой пол + деревянные стены), 7 – подсобное помещение (шлакоблочные стены).
Цветом выделены вариации МЭД (а) и ОА радона (б)

Высокие значения мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения 0,20 мкЗв в 1-3 комнатах. Данные значения МЭД могут быть обусловлены прямым поступлением радона из почвы через деревянные полы. В комнатах 4 и 5 МЭД гамма–излучения составляет 0,18 мкЗв. Отличительной особенностью данных комнат являются бетонные полы и шлакоблочная перегородка. Полы с бетонной стяжкой снижает эманацию радона из почв под домом. При этом шлакоблочная перегородка может содержать значительное количество радионуклидов. В подсобном помещении 7 МЭД гамма-излучения 0,13 мкЗв. Минимальные значения МЭД в помещении 6 – 0,11 мкЗв, данная комната с деревянными стенами и полом застеленным плиткой. Дерево является экологически чистым строительным материалом и основным источником гамма-излучения в данной комнате является бетонный пол.

Большие значения радона соответствуют комнате – 7, которая полностью построена из шлакоблока и в которой отсутствует вентиляция – 140,3 Бк/м^3. Далее комнаты 1,2,3 – с деревянным полом, мазанным потолком – 78,1 Бк/м^3. Незначительно, но отличаются более низким показанием новые комнаты 4 и 5 2011 года постройки, с бетонными полами и гипсокартонным потолком и перегородкой между стенами из шлакоблока – 66,9 Бк/м^3. И с самыми низкими значениями отмечена комната 6, с гипсокартонным потолком, застеленным плиткой полом и деревянными стенами – 33,3 Бк/м^3.

Также, концентрация радона в помещении будет зависеть от этажа здания, на котором расположено исследуемое помещение. Объектом исследования было выбрано 13-этажное здание г. Ростова-на-Дону. Каркасное металлобетонное жилое помещение, построенное в 2011 году. На рисунке 2 показано сезонное распределение ОА радона по этажам.

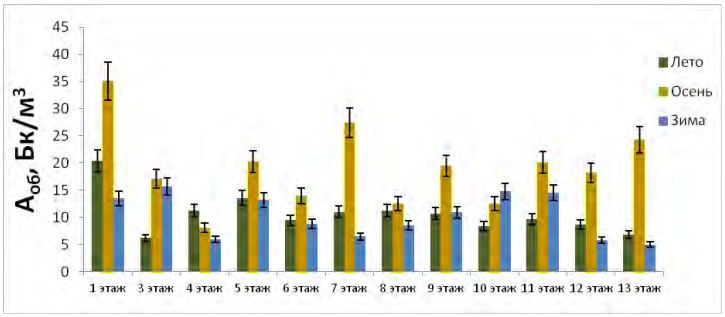


Рисунок 2. Сезонное распределение радона по этажам

Как видно из данной гистограммы, с увеличением этажа концентрация радона уменьшается, что связана со свойствами данного радиоактивного газа. Значительные сезонные вариации объемной активности радона в многоэтажном здании могут быть связаны как с особенностями эманации данного газа в зависимости от погодных условий, так и климатом в самом помещении – в основном, с режимом проветривания комнат.

Список литературы:

1. Стамат, И.П. Барковский А.М., Кристюк Э.М. Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: Методическое пособие. /– Санкт-Петербург. 2002. – 11-15с.

НЕКРИТИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ в ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ*

В.П. Дмитриев
Европейский Центр Синхротронного Излучения, Гренобль, Франция
и
Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия

В рамках расширенной феноменологической теории фазовых переходов показано, что нелинейная функциональная зависимость усредненного параметра порядка от соответствующих локальных критических параметров приводит к нелинейному преобразованию температурной шкалы. Полученная явная форма такого преобразования успешно применена для описания экспериментальных данных, полученных при ФП разной природы, и показано, что все они описываются единой функцией, предсказанной теорией Ландау.

NON-CRITICAL FLUCTUATIONS IN THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF PHASE TRANSITIONS**

V. Dmitriev
ESRF, CS40220, 38043 Grenoble, France;
and
Southern Federal University, 344092 Rostov-on-Don, Russia

In the framework of an extended phenomenological approach to phase transitions, we show that existing nonlinear relation between local critical atomic parameters and phenomenological order parameter induces the corresponding nonlinear temperature scaling transformation, and find the explicit form for such a transformation. The theoretically predicted uniform function reproduces well the experimentally observed behavior of order parameters in different systems.

1. Введение

С точки зрения флуктуационной теории фазовых переходов феноменологическая теория Ландау [1,2] является теорией «среднего поля», характеризуемой следующим набором критических индексов $\alpha=0$, $\beta=1/2$, $\gamma=1$ and $\delta=3$ [3]. Действительно, теория Ландау приписывает температурным зависимостям характеристических параметров степенные выражения типа $f(t)=At^{\lambda}$ во всем диапазоне их вариаций, включая область критических флуктуаций. Здесь безразмерная переменная $t=|T-T_C|/T_C$ есть мера близости к точке перехода, а λ, показатель степени - критический индекс. Следует, однако, отметить, что во многих случаях экспериментально измеренные индексы отличаются от предсказаных феноменологической теорией, и соответствующие фазовые переходы (ФП) должны быть отнесены к иным классам универсальности. Принято считать, что такое расхождение предсказаных и наблюдаемых типов поведения связано, во-первых, с тем, что феноменологическая теория не принимает во внимание значительные «критические» флуктуации, развивающиеся вблизи температуры непрерывного фазового перехода, а, во-вторых, с тем, что теория Ландау использует размерность флуктуационного пространства ниже предельно допустимого ($d<d^*$) (см.,например, [4-6]). Следует, однако, отметить, что обе названные причины относятся только к области критических флуктуаций и не должны были бы влиять на применимость теории вне этой области, что не соответствует действительности. В настоящей статье мы рассмотрим совершенно иную возможную причину расхождения теоретических предсказаний и экспериментальных данных, каковой является имеющая место нелинейная связь усредненных

и локальных параметров порядка (ПП) и следующее из этого нелинейное скейлинговое преобразование температурной шкалы.

2. Микро- и макроскопические параметры порядка

2.1. Пространство параметра порядка

В теория Ландау низкосимметричная структура симметрии G_d рассматривается как слегка искаженная симметричным образом высокосимметричная G_0. Вследствие этого изменение плотности вероятности распределения атомов в структуре при переходе может быть разложено по симметричным базисным функциям $\varphi_{ki}(\boldsymbol{r})$ неприводимых представлений (НП) группы G_0:

$$\delta\rho(\boldsymbol{r})=\delta\rho_d(\boldsymbol{r}) - \delta\rho_0(\boldsymbol{r})= \sum_{k,j,i} \eta^i_{kj}\varphi^i_{kj}\ (\boldsymbol{r}). \tag{1}$$

где η_{ki} – компоненты ПП, $\boldsymbol{k}$ – вектор обратного пространства, характеризующий изменение при переходе трансляционной симметрии кристалла; i – номер неприводимого представления. Набор скалярных величин $\{\eta_{ki}\}$ характеризует "вес" соответствующего "элементарного" симметричного искажения в общем искажении структуры при фазовом переходе, а базичные функции являются линейными комбинациями локальных атомных парметров. Линейная связь между скалярными компонентами ПП η_{ki} и базисными функциями $\varphi_{ki}(\boldsymbol{r})$ в (1) указывает на идентичность их симметрийных свойств : они преобразуются по одному и тому же НП группы G_0. Каждый из наборов $\{\eta_{ki}\}$ и $\{\varphi_{ki}(\boldsymbol{r})\}$ образует базис соответствующего НП и, следовательно, любой из них может использоваться в качестве вариационного параметра для неравновесной свободной энергии. В феноменологической теории Ландау принято оперировать первым из наборов – скалярными $\{\eta_{ki}\}$.

Идентичность симметрийных свойств билинейно связанных η_j и $\varphi_j(\boldsymbol{r})$ рассматривается как универсальное свойство, действительное и в более общем ренорм-групповом приближении. Напомним, что именно действие линейного *проекционного оператора* пространственной группы формирует базисные функции соответствующих неприводимых представлений в виде линейных комбинаций локальных атомных функций. Эти последние задают физическую реализацию механизма фазового перехода и выбираются с помощью регулярного ренормализационного преобразования, выделяющего критические переменные – т.н блок-переменные [6-8].

Ранее на примере фазовых переходов типа смещения уже было продемонстрировано [9-12] существование трансцендентной функциональной связи между величинами феноменологического ПП η_i и локальных атомных смещений или, что эквивалентно, показан периодический характер искажений кристаллической структуры при фазовом переходе.

2.2. Феноменологический ПП и естественные вариационные параметры

Для того, чтобы получить общий вид функции $\eta_i(\xi_j)$, где η_i это компоненты длинно-периодического феноменологического ПП, а ξ_j – локальные вариационные параметры (величины смещений отдельных атомов, например), рассмотрим задачу в полном, функциональном пространстве ПП σ_n [9]. Воспользуемся стандартной процедурой, отыскивая решения вариационного уравнения $\{\delta\Phi/\delta\eta(\xi)\}=0$, которые минимизируют функционал свободной энергии. Этим последним в случае непрерывных ФП является классический функционал Ландау-Гинзбурга:

$$\Phi(\eta) = \int\limits_{V_\xi} d\xi\left\{a_1\eta(\xi)^2 + a_2\eta(\xi)^4 + g\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)^2\right\}, \tag{2}$$

в котором интеграл берется по всему пространству ПП σ. Для простоты мы рассматриваем однокомпонентный (эффективный) ПП и пренебрегаем влиянием внешнего поля. Как обычно,

все феноменологические коэфициенты кроме a_1 считаются независимыми от внешних условий. Соответствующее эйлерово уравнение приобретает вид:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \eta(\xi)} = a_1 \eta(\xi) + 2a_2 \eta(\xi)^3 + g \frac{d^2 \eta}{d\xi^2} = 0 \tag{3}$$

с граничными условиями $\eta(0)=0$ и $\eta'(0)=1$. Дифференциальное уравнение (3) имеет точное решение:

$$\eta = \eta_0 \cdot \mathrm{sn}[\mu(\xi - \xi_0), \kappa], \tag{4}$$

где $\mathrm{sn}[\mu(\xi-\xi_0),\kappa]=\mathrm{sn}u$ – эллиптический синус Якоби, а μ и ξ_0 – константы интегрирования [13]. Принимая во внимание граничные условия, получаем $\mu=1$, а $\xi_0=0$. Параметр $\kappa=\sqrt{(a_2/|g|)}$ – это модуль эллиптического интеграла первого рода:

$$u = F(\xi, \kappa) = \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \xi}}. \tag{5}$$

Фазовую диграммы системы, характеризуемой функционалом энергии (2), получаем минимизацией потенциала Ландау:

$$\Phi_L(\eta) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4, \tag{6}$$

В котором ПП η имеет функциональную форму (4). Минимизация Φ_L относительно локальных вариационных переменных ξ: $\frac{\partial \Phi_L}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi_L}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \xi}$ приводит к уравнению состояния

$$\eta\eta'\{a_1 + 2a_2\eta^2\} = \mathrm{sn}u \cdot \mathrm{cn}u \cdot \mathrm{dn}u\{a_1 + 2a_2 \mathrm{sn}^2 u\} = 0, \tag{7}$$

где $\mathrm{cn}u=\sqrt{(1-\mathrm{sn}^2 u)}$ и $\mathrm{dn}u=\sqrt{(1-\kappa^2 \sin^2 \xi)}$.

Уравнение (7) имеет три решения, соответствующие трем устойчивым фазам:

(**A**) Исходная высокосимметричная фаза I - $\mathrm{sn}u=0$ (исходная точка пространства σ);

(**B**) «Предельная» фаза II, задаваемая множителем $\mathrm{cn}u=0$ ($\mathrm{sn}u=1$) (граница пространства σ) и соответствующая постоянному значению ПП $\eta=\eta_0$;

(**C**) Фаза III «типа Ландау», соответствующая стандартной минимизации Φ_L по ПП η. В этой фазе ПП $\eta=-a_1/2a_2$ изменяется от 0 до η_0 (внутренний объем пространства σ).

Условия минимума (то есть устойчивости соответствующих состояний) имеют вид:

$$\frac{\partial^2 \Phi_L}{\partial \eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\partial \Phi_L}{\partial \eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \geq 0. \tag{8}$$

Полученная таким образом фазовая диаграмма в координатах феноменологических коэффициентов (a_1,a_2) приведена на Рис.1(a).

Из Рис.1(a) следует важный вывод об ограниченности темепратурного интервала вариации ПП, который ограничивается областью стабильности фазы III. Таким образом, ПП принимает нулевое значение выше T_C, изменяется от нуля до η_0 в интервале температур $T_C>T>T_L$, достигая величины насыщения η_0 (принято считать $\eta_0=1$) при температуре T_L и затем остается неизменным при дальнейшем понижении температуры [$T<T_L$, Рис.1(b)]. Поскольку у нас нет никаких физически обоснованных причин считать T_L=0K, следует обобщить форму безразмерной переменной до $t_n=(T-T_C)/(T_C-T_L)$.

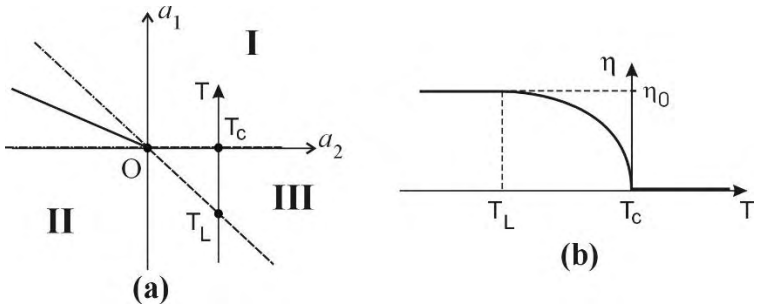


Рис.1 (a) Фазовая диаграмма модели (6). Сплошные, пунктирные и штрих-пунктирные линии соответствуют линиям переходов первого и второго рода, а также линиям потери устойчивости фаз, соответственно. O – трехфазная точка. (b) Теоретическая температурная зависимость ПП на термодинамическом пути, показаном на рис.(a).

3. Скейлинговое температурное преобразование

3.1. Температурная эволюция ПП

Ранее уже отмечалось, что теория Ландау использует идентичные функции для описания температурной зависимости как феноменологического ПП η, так и локальных критических переменных ξ. Это означает, что потенциал Ландау типа (6) можно аналогично ввести и для локального ПП ξ: $\widetilde{\Phi}_L(\xi) = \alpha_1\xi^2 + \alpha_2\xi^4$. Минимизируя его и предполагая, как обычно, $\alpha_1=\alpha_{10}\cdot t$ (α_{10}=const) и α_i=const, находим $\xi=\sqrt{(-\alpha_1/2\alpha_2)}\propto\sqrt{t}$. В разделе 2.2 мы уже говорили о существовании нетривиальных соотношений между первичными (локальными) вариационными параметрами ξ_j и измеряемыми в эксперименте компонентами феноменологического ПП η_i. Таким образом, если мы логично принимаем аппроксимацию $\xi = \widetilde{\alpha}_{10}\cdot t_n^{\,1/2}$, то феноменологический ПП η [уравнение (4)] принимает вид

$$\eta(t_n)=\eta_0\cdot\mathrm{sn}(\widetilde{\alpha}_{10}\sqrt{t_n};\kappa). \tag{9}$$

Эллиптический синус может рассматриваться как обычный круговой, но с аргументом, преобразованным в соответствие с (5): $\mathrm{sn}(x,\kappa)=\sin\widetilde{x}$. Выбрав температуру в качестве внешнего вариационного параметра, можно трансформировать уравнение (5) в нелинейное температурное скейлинговое преобразование:

$$\sqrt{\widetilde{t}} = \int_0^{t_n} \frac{d(\sqrt{t_n})}{\sqrt{1-\kappa^2\sin^2(\frac{\pi}{2}\sqrt{t_n})}}\,. \tag{10}$$

Степень нелинейности такого преобразования полностью определяется модулем κ, который принимает значения от 1 до 0. Последнее соответствует линейному преобразованию.

Чтобы убедиться в справедливости и универсальности нашего подхода, рассмотрим примеры трех кристаллов, испытывающих непрерывные фазовые превращения совершенно разной природы. Здесь их выбор обусловлен главным образом наличием в литературе детальных достоверных экспериментальных данных.

A. В металлическом олове, Sn, при T_C=3,782K наблюдается переход в сверхпроводящее состояние [14]. Микроскопическим ПП такого перехода является эффективная волновая функция $\Psi(\boldsymbol{r})$, которая пропорциональна значениям Δ локальных параметров энергетической щели [15,16]. Измеряемым феноменологическим ПП является средняя нормализованная величина энергетического зазора в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника [14].

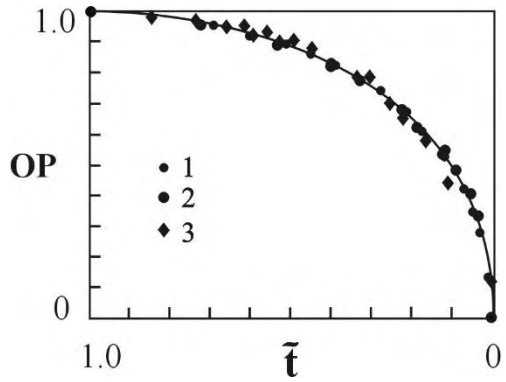


Рис.2 Приведенные значения ПП для переходов в (1) Sn [14], (2) β-brass [20] и (3) $PrAlO_3$ [17] как функции нелинейно преобразованной температуры $\tilde{t}$ в сравнении с теоретически полученной функцией (сплошная кривая).

B. Кооперативный ян-теллеровский переход, сопровождающийся упорядочением в электронной подсистеме кристалла $PrAlO_3$, понижает его симметрию от тетрагональной до моноклинной при T_C=151K. Электронные функции нижнего, дважды вырожденного уровня E_g иона Pr^{3+} (обозначения в исходном кубическом кристаллическом поле) образуют базисные функции активного неприводимого представления. Наблюдаемым феноменологическим ПП обычно выбирается либо величина расщепления дублетного уровня в упорядоченной фазе, либо частоты связанных акустического и оптического фононов одинаковой симметрии [17].

C. Переход «беспорядок-порядок» в β-латуни при T_C=740K [18-20]. За феноменологический ПП принимается отклонение средней вероятности заполнения решеточных позий, а локальные вариации вероятности заполнения или, что эквивалентно, заселенности позиций являются первичными ПП данного перехода.

В проведенных численных рассчетах подгоночными параметрами были температура T_L, ограничивающая область стабильности фазы типа Ландау, и модуль κ, характеризующий нелинейность температурного скейлингового преобразования. На рис.2 представлен результат подгонки экспериментальных значений ПП к универсальной функции $\eta(\tilde{t}) = \sin\frac{\pi}{2}\sqrt{\tilde{t}}$, отложенной в координатах нелинейно преобразованной и нормализованной температуры $\tilde{t}$. Следующие значения подгоночных параметров дают наилучшее совпадение теории и экспериментов: Sn (T_L =1,236K; κ=0.05), $PrAlO_3$ (T_L =61K; κ=0) и β-латунь (T_L =490K; κ=0.77). Рисунок 2 демонстрирует отличное соответствие экспериментальных данных, полученных в экспериментах с разными системами, теоретически предсказанному поведению ПП.

3.2. Модуль температурного скейлингового преобразования

Проведенное выше рассмотрение показывает, что феноменологический подход фактически, но неявно, оперирует двумя температурными шкалами. Первая – это *реальная*, измеряемая температура t (или t_n), которая используется для представления экспериментальных данных. Вторая, *нелинейно преобразованная* температура $\tilde{t}$, появляется в феноменологической теории после ренормализационной процедуры, заменяющей микроскопические локальные переменные макроскопическими усредненными. Последние служат компонентами феноменологического ПП. Таким образом, для корректного сравнения экспериментальных результатов с предсказаниями феноменологической теории необходимо принимать во внимание температурное скейлинговое преобразование (10).

Полное понимание важности этого этапа дает рис.3, который показывает изменение критического показателя степени β у функции $\eta(t)$ в зависимости от модуля κ скейлингового преобразования. Легко видеть, что несмотря на то, что средне-полевое значение β=1/2

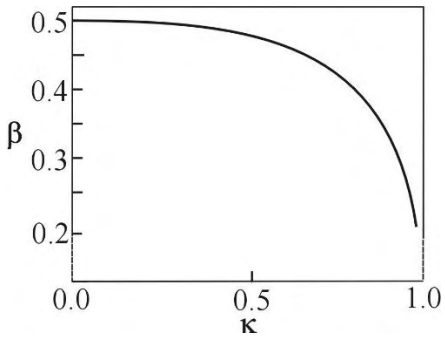


Рис. 3 Критический индекс β, получаемый экспериментально в реальной температурной шкале, в зависимости от модуля скейлингового преобразования κ.

однозначно предсказывается теорией Ландау, в реальном эксперименте с реальной системой этот индекс может принимать совсем иные значения $\beta \leq 1/2$.

Рисунок 4 демонстрирует последовательные шаги, связывающие экспериментальные кривые с функцией, предсказанной теорией. Прежде всего, общепринятая нормализация на температуру перехода T_C, которая собственно и делает температурный параметр безразмерным [$T(K) \rightarrow t$)], приводит все экспериментальные кривые к единому началу координат t=0 [Рис.4(a)]. Последующая нормализация на температурный интервал существования фазы Ландау совмещает точки достижения насыщения функции $\eta(t)$ (T=T_L, t_n=1). Нелинейное скейлинговое преобразование температурной шкалы $t_n \rightarrow \tilde{t}$ укладывает все экспериментальные точки на универсальную кривую $\eta(\tilde{t}) = \sin\frac{\pi}{2}\sqrt{\tilde{t}}$ [Рис.4(c)], предсказанную в рамках развиваемого нами феноменологического подхода.

Для прояснения физического смысла столь важного модуля κ нелинейного преобразования (10) обратимся к флуктуационной теории фазовых переходов и рассмотрим функцию отклика $\tilde{G}(\xi) = (4\pi g\xi)^{-1} e^{-q\xi}$, где $q^{-2} = g\chi$, а χ - обобщенная восприимчивость [21]. Величина $r_c = q^{-1}$ есть ни что иное, как корреляционный радиус короткодействующего, локального ПП. Этот параметр может быть измерен в экспериментах по рассеянию, в которых излучение непосредственно взаимодействует с ПП (Рис.5) [5]. Вводя в уранение (6) обобщенное поле, получаем выражение для соответствующей ему восприимчивости $\chi = (a_1 + 3a_2\eta^2)^{-1}$. Затем можно вывести уравнение, определяющее модуль κ: $\kappa^2 = a_2/|g| = \varepsilon \cdot r_{c0}^{-2}$, в котором r_{c0} есть радиус корреляций вдали от точки перехода ($\tilde{t} \sim 1$), а ε - нормировочная константа. Таким образом становится ясным, что модуль κ отражает влияние фоновых (вдали от критической области) флуктуаций системы.

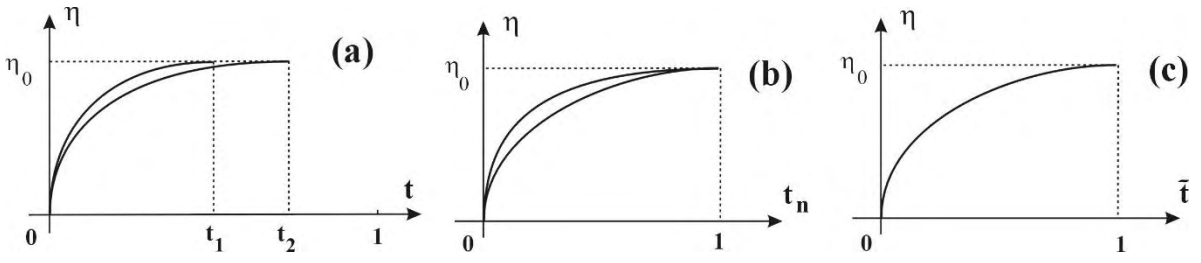


Рис. 4 Кривые зависимости $\eta(t)$ для двух различных гипотетических фазовых переходов в различных температурных шкалах. (a) ПП как функция безразмерного температурного параметра t=$|T$-$T_C|/T_C$; (b) ПП как функция t_n=$(T$-$T_C)/(T_C$-$T_L)$, нормализованного температурный интервал существования фазы Ландау; (c) ПП как функция нелинейно преобразованной переменной $\tilde{t}$.

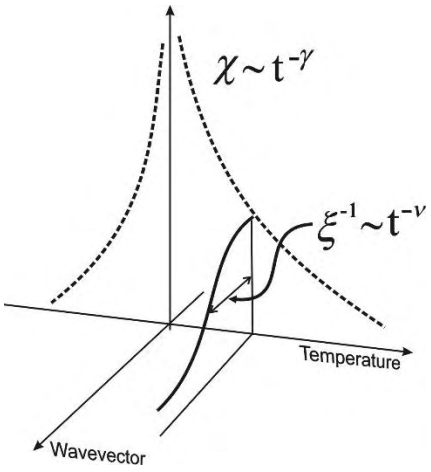


Рис. 5 Зависимость обобщенной восприимчивости χ от величины вектора обратного пространства. Восприимчивость определяется непосредственно в эксперименте по рассеянию излучения. Ширина пика $\chi_{\mathbf{q}}$ равна величине, обратной радиусу корреляций.

4. Выводы

В рамках расширенного феноменологического подхода мы доказали существование универсальной функции, описывающей зависимость ПП теории от внешних термодинамических параметров, в частности, температуры, в широком диапазоне вариаций этих параметров. Показано, что ренормализационная процедура, заменяющая локальные вариационные параметры (смещения индивидуальных атомов, например) скалярными феноменологиескими парметрами порядка, сопровождается нелинейным температурным скейлингом. Преобразованная температурная шкала и действует в теории Ландау, именно в ней и предсказан едиственный набор критических индексов, который заставляет отнести теорию к средне-полевому классу универсальности. Реальные же системы, в зависимости от их фоновых флуктуационных свойств, могут демонстрировать иные температурные зависимости, поскольку измеряются в отличной от пребразованной, реальной шкале температур.

---

* Статья посвящается 75-летнему юбилею проф. Ю.М.ГУФАНА.

Полная версия работы : Dmitriev V. Phenomenological order parameter and local parameters fluctuation far beyond the critical region of the continuous phase transition *Physica B:Condensed Matter*, 2015, **472, 97.

[1] *Ландау Л. Д.* ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 1232.

[2] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— 3-е изд., дополн. Е. М. Лифшицем и Л. П. Питаевским.— М.: Наука, 1976.

[3] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления (Пер. с англ.) М: Мир, 1973.

[4] A. Aharony and B.I. Halperin, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1308.

[5] J. Als-Nielsen and R.J.Birgeneau, Amer. J. Phys. 45, (1977) 554.

[6] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J.Newman, The Theory of Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1992.

[7] K. G. Wilson and J. Kogut, Phys. Rep. 12C (1974) 75.

[8] Th. Niemeijer and J. M. J. van Leeuwen. In Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. by C. Domb and M. S. Green, Academic Press, London, 1976, Vol. 6, p. 425.

[9] P. Tolédano and V. Dmitriev, Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1996.
[10] V. Dmitriev, S. Rochal, Yu. Gufan, and P. Tolédano, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1958.
[11] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, and J. Zimmer, Nature 428 (2004) 55.
[12] M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, Phys.Rev.Lett. 94 (2005) 225501.
[13] H. T. Davis, Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations, Dover, New York, 1962.
[14] P. Townsend and J. Sutton, Phys. Rev. 128 (1962) 591.
[15] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Shriffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
[16] L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP 9, 1364 (1959).
[17] R. J. Birgeneau, J. K. Kjems, G. Shirane, and L. G. Van Uitert, Phys. Rev. B 10 (1974) 2512.
[18] J. C. Norvell and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. B 2 (1970) 277.
[19] D. R. Chipmann and C. B. Walker, Phys. Rev. B 5 (1972) 3823.
[20] O. Rathmann and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. B 9 (1974) 3921.
[21] *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. Изд. «Наука», 1982.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКИМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МОДУЛЯМИ

В.В. Еремкин[1], В.Г. Смотраков[1], А.В. Павленко[1, 2] М.А. Мараховский[3], А.Е. Панич[3], С.Е. Филиппов[3], О.Е. Брыль[3]

[1] НИИ физики ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194, Россия
[2] Южный научный центр РАН, 344006, г. Ростов-на-Дону, Россия
[3] НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова 10, Россия
e-mail: smotr@ip.rsu.ru

Исследовано влияние механической активации на условия синтеза и степень дисперсности порошков, режимы спекания и микроструктуру сегнетомягкой пьезоэлектрической керамики $PbZr_{0.125}Ti_{0.325}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.55}O_3$ (ЦТННС) с температурой Кюри 117^0C. Спекание материала может осуществляться в диапазоне от 1000 до 1250^0C, максимальные значения функциональных параметров достигаются при температуре 1200-1250^0C. Мелкозернистая (~ 1 мкм) керамика, полученная при 1000-1050^0C, обладает низкими функциональными параметрами и не может быть использована при создании монолитных миниатюрных электромеханических систем.

LOW-TEMPERATURE SINTERING OF PIEZOELECTRIC CERAMICS WITH ANOMALOUSLY HIGH PIEZOELECTRIC MODULI

V.V. Eremkin[1], V.G. Smotrakov[1], A.V. Pavlenko[1, 2], M.A. Marakhovskiy[3], A.E. Panich[3], S.E. Philippov[3], O.E. Brill[3]

[1]Research institute of physics, SFU, Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, 344090, Russia
[2] Southern Scientific Center of the RAS, 344006, Rostov-on-Don, Russia
[3]Research and design bureau "Piezopribor", SFU, Milchakova str. 10, Rostov-on-Don, 344090, Russia

It has been studied the effect of the mechanical activation on conditions of synthesis and dispersity of powders, modes of sintering and a microstructure of the soft piezoelectric ceramics $PbZr_{0.125}Ti_{0.325}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.55}O_3$ (ZTNNP) with the Curie temperature 117^0C. The sintering of the material may be performed in the range from 1000 up to 1200^0C, maximal values of the functional parameters are reached at the temperature 1200-1250^0C. The fine-grained (~ 1 μm) ceramics can not be used for the creation of monolithic miniature electromechanical systems.

Разработка не содержащего свинец пьезокерамического материала, способного конкурировать с материалами системы ЦТС, является сложной технической задачей, требующей больших материальных затрат и длительных усилий. Можно прогнозировать долговременное сосуществование таких материалов. В связи с этим целесообразны и менее радикальные способы борьбы за экологическую безопасность, а именно, работы по снижению температуры спекания уже известных свинецсодержащих пьезокерамических материалов, позволяющие минимизировать испарение PbO в окружающую среду. Низкотемпературное спекание пьезоэлектрической керамики является общемировой тенденцией, направленной как на подавление процессов испарения летучих компонентов, так и на создание монолитных многослойных преобразователей с малым управляющим сигналом.

Температура спекания большинства пьезоэлектрических керамических материалов превышает 1200^0C. При производстве монолитных многослойных электромеханических преобразователей из-за необходимости согласования с температурой плавления внутренних Ag-Pd электродов она должна быть снижена, как минимум, до 1130^0C [1]. Снижение может быть достигнуто за счет повышения качества порошка, предназначенного для спекания. Для технических керамик важнейшими характеристиками порошка являются размер частицы, распределение частиц по размеру, форма частиц, состояние агломерации, химический и фазовый состав. Согласно [2] порошок должен состоять из шаровидных или равноосных частиц с размером не более 1 мкм, обладать узким распределением частиц по размеру, иметь однородный химический и фазовый состав. В нем также должны отсутствовать, по крайней мере, жесткие агломе-

раты. Наиболее просто такой порошок можно получить за счет интенсификации процесса помола на различных этапах синтеза при использовании малых (~ 1 мм) шаров, изготовленных из устойчивой к истиранию керамики диоксида циркония [3].

Ранее, после активации исходных оксидных смесей в планетарной мельнице, нам удалось уменьшить температуру спекания ряда сегнетомягких [4-6] и сегнетожестких [7, 8] пьезокерамических материалов вплоть до 1000^0C. Снижение температуры спекания керамики сопровождается уменьшением размера ее зерна и связанных с ним пьезоэлектрических параметров. Заранее неизвестно насколько велико такое снижение параметров, одинаково ли оно для материалов различных типов и может ли быть компенсировано за счет увеличения плотности керамики, повышения ее химической однородности, уменьшения потерь PbO вследствие улучшения технологии. Для ЦТС-19 (температура Кюри $T_c=290^0$C) и $PbZr_{0,44}Ti_{0,44}(Mn_{0,02}Zn_{0,02}Nb_{0,08})O_3$ ($T_c=325^0$C) необходимые для практического использования параметры достигаются уже при 1000 ^{0}C, для ЦТС-83 ($T_c=360^0$C) – при 1050^0C. Несмотря на то, что высокоплотная керамика ЦТССт-2 ($T_c=190^0$C) была приготовлена уже при 1000^0C, максимальные значения функциональных параметров получены при 1150^0C, а достаточные для практики — при 1100^0C [6]. Уже при исследовании возможности низкотемпературного спекания пьезокерамики ЦТССт-2 [6] нами было высказано предположение о том, что для пьезоэлектрических керамических материалов, обладающих большей диэлектрической проницаемостью и более крупным зерном, минимальная температура спекания, при которой достигаются необходимые для практического использования свойства, должна иметь тенденцию к росту. Настоящая работа посвящена проверке этого предположения. В качестве объекта исследования выбран еще более мягкий материал $PbZr_{0.125}Ti_{0.325}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.55}O_3$ (ЦТННС) с температурой Кюри 117^0C [9].

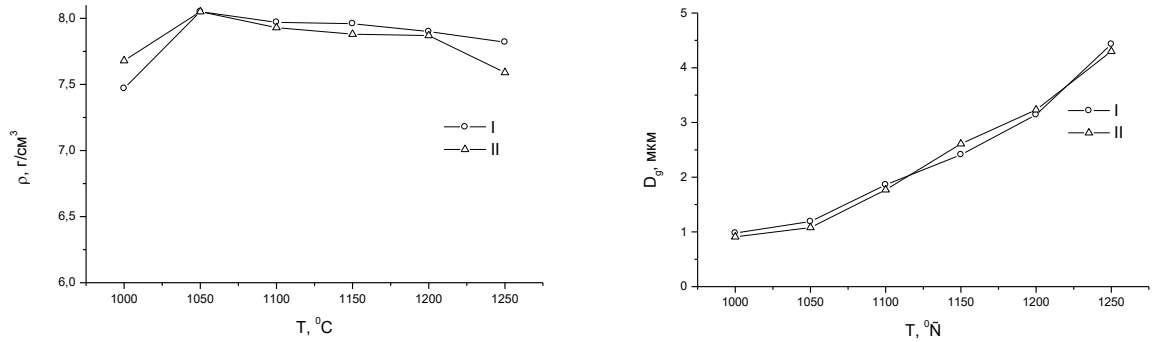
В работе использовались реактивы: PbO, Nb_2O_5 – «ос. ч.»; TiO_2 – «конденсаторный»; ZrO_2, NiO – «ч.». На различных технологических этапах применялся помол в планетарной мельнице Planetary Mill pulverisette 5 (Fritsch) с барабаном и шарами из стабилизированной иттрием керамики диоксида циркония и частотой вращения 400 об/мин. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 на Co K_α-излучении. Распределение частиц порошка по размеру исследовалось на лазерном анализаторе Analysette 22 Compact (Fritsch). Размер зерна керамики определялся по изображениям сколов на электронном микроскопе JCM-6390 (JEOL).

При синтезе ЦТННС в качестве прекурсора использовали $NiNb_2O_6$, полученный синтезом из NiO и Nb_2O_5 при 1000^0C в течение 4 ч. После добавления PbO, ZrO_2 и TiO_2 и смешения в низкоскоростной барабанной мельнице порошок подвергался помолу в течение 2 ч в планетарной мельнице. После синтеза при 850^0C (4 ч) фазовый состав порошка соответствует морфотропной фазовой границе (образец I). Для уменьшения размера агломератов D_a с 5.53 до 3.10 мкм после синтеза часть порошка дополнительно обрабатывалась в течение 2 ч в планетарной мельнице (образец II).

Спекание заготовок диаметром 12 мм и высотой 3 мм проводили в атмосфере паров PbO, скорость нагрева 200 ^{0}C/ч, время выдержки при максимальной температуре 4 ч. Зависимости плотности ρ и среднего размера зерна керамики D_g от температуры спекания приведены на рис.1. Предназначенные для измерения образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и высотой 1 мм, на поверхность которых вжиганием наносились Ag электроды. Поляризацию проводили при охлаждении через точку Кюри и приложении электрического поля напряженностью 10 кВ/см. Относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ определяли на частоте 1 кГц. Электромеханические параметры измеряли методом резонанса-антирезонанса. Пьезомодуль d_{33} определяли квазистатическим методом. Полученные результаты даны на рис. 2-4.

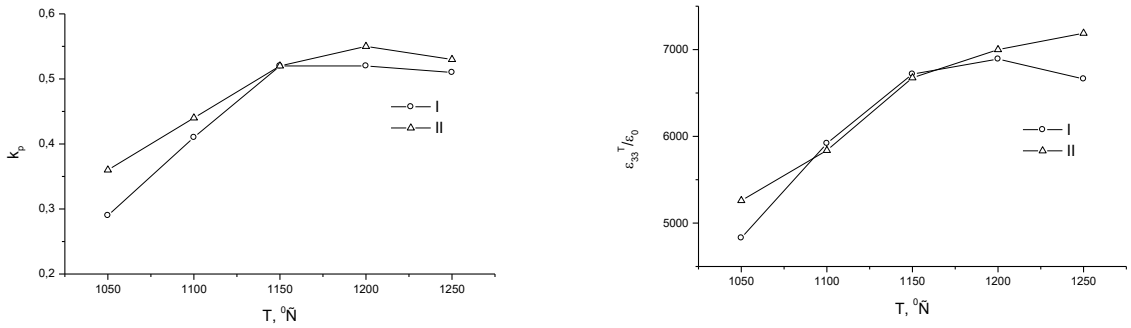
Из рис. 1 следует, что предложенная методика позволяет получать плотную керамику в диапазоне температур от 1000 до 1250^0C. Уменьшение размера агломератов D_a с 5.53 до 3.10 мкм позволило повысить плотность керамики, приготовленной при 1000^0C. Изменение размера зерна керамики в исследованном диапазоне спекания не намного превышает его вариацию в керамиках ЦТС-19 и ЦТС-83, и сравнимо с изменением размера зерна керамики ЦТССт-2. Зависимости размера зерна от температуры спекания для порошков I и II практически совпадают. Такое поведение отличается от поведения соответствующих зависимостей керамики ЦТС-19 и ЦТССт-2, для которых керамика, полученная из порошка с большей удельной поверхностью,

отличается меньшим зерном. Это объяснялось активизацией испарения PbO из образцов и недостатком жидкой фазы при спекании [6]. ЦТННС содержит в своем составе значительно меньшее по сравнению с ЦТС-19 и ЦТССт-2 количество $PbZrO_3$, теряющего PbO наиболее активно. Поэтому эффекты, связанные с испарением PbO, меньше влияют на свойства ЦТННС, как и на свойства других материалов, в которых заметная часть $PbZrO_3$ заменена на релаксорный сегнетоэлектрик. Если для ЦТС-19 и ЦТССт-2 керамика, приготовленная из высокодисперсного порошка, обладает более низкими свойствами, то для ЦТННС наблюдается противоположная тенденция. Улучшение функциональных параметров при сохранении одинакового зерна, по-видимому, связано с повышением химической однородности материала, приготовленного из более тонкодисперсного сырья, за счет облегчения взаимной диффузии элементов.



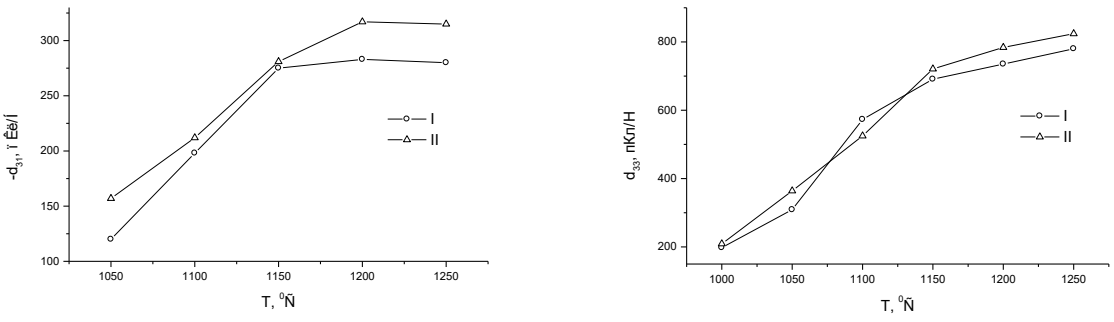
а б

Рис. 1. Зависимость плотности (а) и среднего размера зерна (б) от температуры спекания керамики



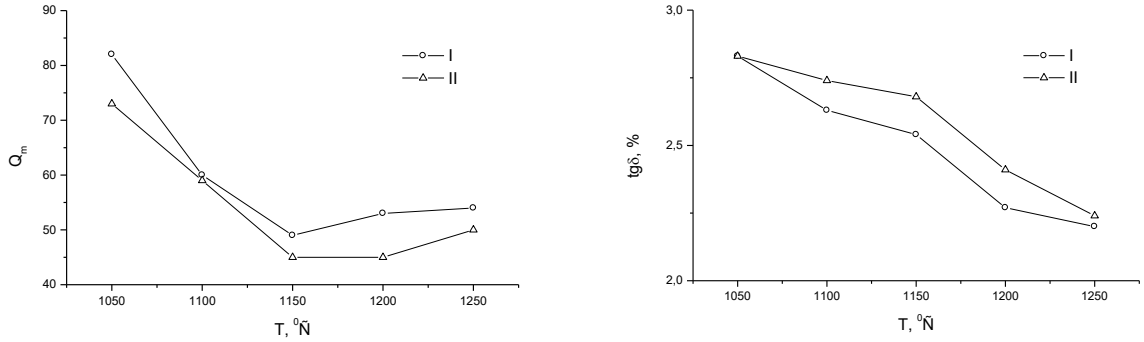
а б

Рис. 2. Зависимость коэффициента электромеханической связи k_p (а) и относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (б) от температуры спекания



а б

Рис. 3. Зависимость пьезомодулей d_{31} (а) и d_{33} (б) от температуры спекания

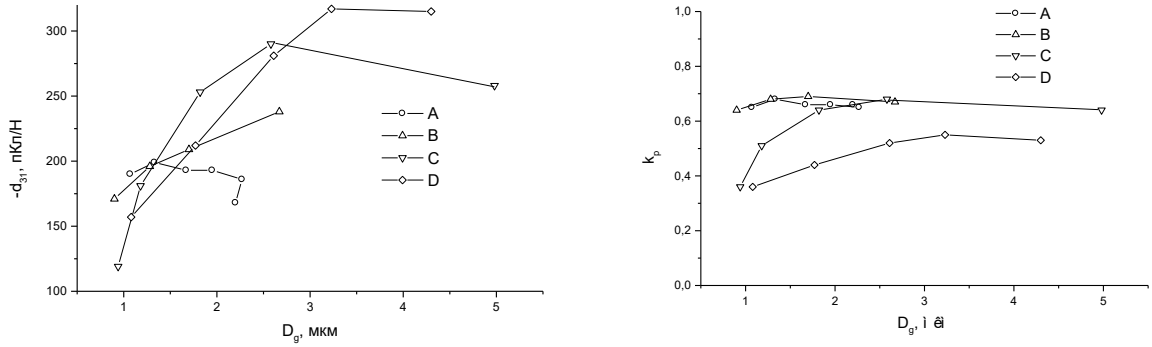


а б

Рис. 4. Зависимость механической добротности Q_m (а) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (б) от температуры спекания

Максимальные значения k_p, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и абсолютной величины пьезоэлектрических модулей достигаются при 1200-1250^{0}C, т.е. при более высокой температуре, чем для ЦТС-19 и ЦТССт-2. При этом различие между минимальными и максимальными значениями параметров является существенным.

На рис. 5 показаны зависимости абсолютной величины пьезомодуля d_{31} и коэффициента электромеханической связи k_p от среднего размера зерна для исследованной керамики и ряда материалов, изученных нами ранее. Очевидно, что основные пьезоэлектрические параметры исследованной керамики, также как параметры керамики ЦТССт-2, в значительно большей степени зависят от размера зерна по сравнению со свойствами менее мягких керамик ЦТС-19 и ЦТС-83. Это, по-видимому, связано с более низкой точкой Кюри материала ЦТННС. В работе [10] на основании анализа серии температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ε_r керамики $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ с размером зерна от 0.5 до 10 мкм установлено, что величина ε_r в точке максимума для D_g = 0.5 мкм в пять раз меньше, чем для D_g = 10 мкм, в то время как при комнатной температуре различие в величине ε_r незначительно. Точка Кюри при этом увеличивается примерно на 10^{0}C. Таким образом, по мере приближения рабочего интервала температур к температуре Кюри разница в свойствах мелко- и крупнозернистой керамики должна усиливаться.



а б

Рис. 5. Зависимость пьезомодуля d_{31} (а) и коэффициента электромеханической связи k_p (б) от среднего размера зерна керамики (A – ЦТС-19, B – ЦТС-83, C – ЦТССт-2, D – ЦТННС)

Таким образом, низкотемпературное спекание мелкозернистой керамики с точкой Кюри примерно равной 120^{0}C принципиально возможно, но не целесообразно по причине заметной деградации ее свойств. Такая керамика может быть пригодна для низкотемпературных применений, т.е. для работы на большем удалении от точки Кюри. Наблюдающаяся тенденция может быть распространена на электрострикционные материалы, основанные на системе твердых растворов магниобата-титаната свинца, модифицированных ионами лантана [11] или бария,

стронция [12], и предназначенные для работы в окрестности температуры максимума диэлектрической проницаемости. Снижение максимальных значений диэлектрической проницаемости и увеличение температуры максимума при уменьшении зерна приводят к падению значений электрострикционных коэффициентов M_{11} и росту диэлектрического и электромеханического гистерезиса [13].

Работа поддержана базовой частью внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-2014/012-ВГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Wersing W., Wahl H., Schnoller M. PZT-based multilayer piezoelectric ceramics with AgPd-internal electrodes // Ferroelectrics. – 1988, v. 87, p. 271-294.

[2]. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering. N.-Y., Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1995. – 770 p.

[3]. Tashiro S., Sasaki N., Tsuji Y., Igarashi H., Okazaki K. Sintering of submicron powders prepared by ball milling // Jpn. J. Appl. Phys. –1987. – V. 26. – Suppl. 26-2. – P. 142-144.

[4]. Еремкин В.В., Гусенко И.В., Нагаенко А.В. и др. Влияние механической активации на технологию получения пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 105-108.

[5]. Еремкин В.В., Галий И.В., Нагаенко А.В. и др. Низкотемпературное спекание пьезокерамики ЦТС, предназначенной для монолитных многослойных актюаторов // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 6. – С. 17.

[6] Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Мараховский М.А. и др. Низкотемпературное спекание пьезокерамики с высокой диэлектрической проницаемостью //Материаловедение. 2014. № 10. С. 20-23.

[7]. Еремкин В.В., Мараховский М.А., Панич А.Е. и др. Особенности получения сегнетожесткой керамики для использования в многослойных пьезоэлектрических преобразователях // Датчики и Системы. – 2013. – № 1. – С. 47-49.

[8]. Еремкин В.В., Мараховский М.А., Панич А.А., Смотраков В.Г. Низкотемпературное спекание высокодисперсных порошков сегнетожесткой пьезокерамики ЦТС // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 509-513.

[9]. Турик А.В., Смотраков В.Г., Хасабова Г.И., Цихоцкий Е.С. ЦТННС - пьезокерамический материал с аномально большими величинами пьезомодулей // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 9. – С. 1291-1293.

[10]. Yamamoto T., Tanaka R., Okazaki K., Ueyama T. Ferroelectric properties of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ ceramics, synthesized by partial oxalate method (using $Zr_{0.53}Ti_{0.47}o_2$ hydrothermal produced powder as a core of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$) // Japan. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – Sup. 28-2. – P. 63-66.

[11]. Pat. 5345139 US Int. Cl.[5] H01L 41/87; C04B 35/46. Electrostrictive ultrasonic probe having expanded operating temperature range / T.R. Gururaja, J. Fielding, T.R. Shrout, S.-J. Jang. – Appl. N 113450; Fil. 27.08.1993; Publ. 06.09.1994.

[12]. Pat. 5032558 US Int. Cl.[5] C04B 35/46. Electrostrictive ceramic material including a process for the preparation thereof and applications thereof / A.E. Bailey, S.R. Winzer, A.E. Sutherland, A.P. Ritter. – Appl. N 443677; Fil. 30.11.1989; Publ. 16.07.1991.

[13]. Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Шевцова С.И. и др. Влияние микроструктуры на свойства электрострикционной керамики системы $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 10. – С. 1275-1280.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СТРУКТУРНОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ LSMO-ПЛЕНОК

К. М. Жидель[1], С. В. Кара-Мурза[1], А. А. Тихий[2], В. А. Грицких[1], Ю. М. Николаенко[2], Н. В. Корчикова[1]

[1]Луганский государственный университет имени Тараса Шевченко,
г. Луганск, ул. Оборонная, 2
[2]Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина,
г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
e-mail: karinagidele@gmail.com

Работа посвящена решению задачи о возможности использования экспериментально измеренных значений показателя преломления для оценки степени отклонения состава LSMO-пленок от стехиометрического по кислороду. Расчетные данные сопоставляются с экспериментальными значениями показателя преломления эпитаксиальных LSMO-пленок до и после отжига. Показана возможность использования полученных результатов для оценки величины дефицита кислорода в эпитаксиальных LSMO-пленках.

THE USE OF STRUCTURAL REFRACTOMETRY FOR COMPUTATION THE REFRACTIVE INDEX OF LSMO-FILMS

K. M. Zhidel[1], S. V. Kara-Murza[1], A. A. Tikhii[2], V. A. Gritckikh[1], Iu. M. Nikolaenko[2], N. V. Korchikova[1]

[1]Luhansk Taras Shevchenko State University,
Luhansk, str. Oboronnaya, 2
[2]Donetsk A. A. Galkin Institute for Physics and Engineering,
Donetsk, str. R. Lyuksemburg, 72
e-mail: karinagidele@gmail.com

The work is devoted to solving the problem of the possibility of using the experimentally measured refractive index values for evaluating the degree of deviation of the composition of the stoichiometric oxygen LSMO-films. The calculated data are compared with the experimental values of the refractive index LSMO-epitaxial films before and after annealing. The possibility of using the results to assess the magnitude of oxygen deficiency in the epitaxial LSMO-films.

Неослабевающий интерес исследователей к твердым растворам манганитов лантана состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ связан с магнитными и магниторезистивными свойствами этих материалов. Так, в материалах наблюдается колоссальный отрицательный магниторезистивный эффект при достаточно высокой температуре Кюри ($T_C = 360$ К) и близкой к ней температуре перехода металл-полупроводник [1–4]. Магниторезистивный эффект, как правило, связывается с наличием фазового расслоения, т. е. с наличием ферромагнитных проводящих включений в непроводящей матрице [1, 2, 5].

При этом наиболее распространенными представлениями о механизме проводимости материала являются представления о прыжках магнитных поляронов малого радиуса, обусловленных двойным обменом $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ с энергией активации вблизи 1 эВ [3]. Механизм двойного обмена иллюстрируется на рис. 1.

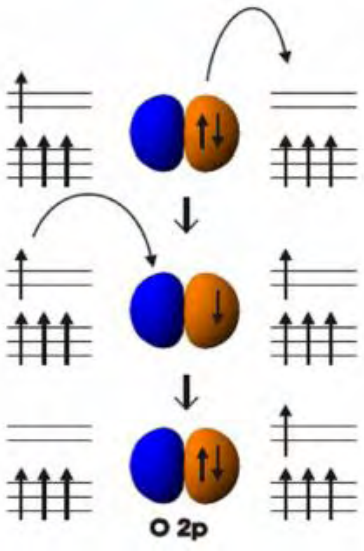


Рис. 1 — Схема двойного обмена в манганитах

С точки зрения приложений важную роль играют тонкие пленки состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, причем свойства тонких эпитаксиальных LSMO-пленок стехиометрического состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ близки к соответствующим свойствам массивных материалов [3, 6, 7]. Спектры оптической проводимости LSMO-пленок содержат размытые низкоэнергетические максимумы с энергией вблизи 1 эВ, а температура Кюри практически совпадает с температурой Кюри в массивных материалах. В настоящее время для получения LSMO-пленок используются различные технологии. Одной из наиболее простых и распространенных является технология магнетронного распыления мишени стехиометрического состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в атмосфере смеси инертного газа и кислорода. Получаемые таким способом пленки являются кислород-дефицитными, их сопротивление постоянному току значительно превышает сопротивление пленок стехиометрического состава; такие пленки могут быть представлены как $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$. Последующий отжиг позволяет приблизить состав пленок к стехиометрическому [8, 9]. При этом возникает необходимость разработки простого и надежного способа контроля дефицита кислорода, не связанного с необратимыми воздействиями на пленку (так, например, при измерении сопротивления возникает необходимость нанесения токовых контактов).

Способ контроля степени отклонения состава LSMO-пленок от стехиометрического по кислороду может быть основан на оптических измерениях коэффициента преломления в области длин волн, соответствующих возбуждению магнитных поляронов [10], но отстоящих достаточно далеко от края фундаментального поглощения. При этом возникает необходимость расчета показателя преломления с учетом отличного от нуля кислородного индекса δ. Настоящая работа посвящена разработке такого подхода к задаче количественного определения кислородного индекса δ в LSMO-пленках, полученных методом магнетронного распыления.

Известно, что в оптическом диапазоне длин волн показатель преломления связан с электронной поляризуемостью $\alpha_э$ соотношением:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N\alpha_э}{3}. \qquad (1)$$

Выражение (1) может быть представлено в виде:

$$\frac{M}{\rho}\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N_A\alpha_э}{3}=R, \qquad (2)$$

где M — молярная масса вещества, ρ — его плотность, а величина R называется молекулярной (молярной) рефракцией, которая представляет собой сумму рефракций отдельных элементов, составляющих рассматриваемое вещество, т. е. $\sum R_i = R.$ В свою очередь, элементарные рефракции (кристаллические, ионные, ковалентные, атомные) протабулированы и представлены в справочных изданиях. Рефракции измеряются в см^3, — это отражает тот факт, что поляризуемость пропорциональна объему атома.

Общая молекулярная рефракция рассматриваемого состава может быть представлена в виде $R = R^+ - R^-$, где R^+ — суммарная рефракция всех ионов с учетом их вкладов, а R^- учитывает экранирующее действие цепочек $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, обусловленное наличием носителей зарядов — прыжков поляронов.

Для нахождения R^+, R^- запишем полный ионный состав соединения с учетом дефицита кислорода в виде $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn^{3+}_{0,7+2\delta}Mn^{4+}_{0,3-2\delta}O_{3-\delta}$. Поэтому рефракции такого состава записываются как

$$R^+ = 0,7R_{La^{3+}} + 0,3R_{Sr^{2+}} + (0,7+2\delta)R_{Mn^{3+}} + (0,3-2\delta)R_{Mn^{4+}} + (3-\delta)R_{O^{2-}},$$
$$R^- = (0,3-2\delta)(R_{Mn^{3+}} + R_{O^{2-}} + R_{Mn^{4+}}). \qquad (3)$$

Расчеты показателя преломления выполнялись нами с учетом ионностей связей и в соответствии с табличными данными для ковалентных и ионных кристаллических рефракций, представленных в таблицах [11]. Ионность связи $Mn - O$ принималась равной 0,6, а связь катионной группы с комплексным анионом считалась ионной.

Рассчитанная нами зависимость $n(\delta)$ представлена на рис. 2, а на рис. 3 сопоставлены экспериментальные данные с результатами расчета показателя преломления эпитаксиальных LSMO-пленок до и после отжига. Экспериментальные данные получены в лаборатории Филиала Дон. ФТИ Луганского государственного университета имени Тараса Шевченко для LSMO-пленок, осажденных методом магнетронного распыления керамической мишени стехиометрического состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в атмосфере смеси аргон-кислород на кристаллические подложки $SrTiO_3$ при температуре $700^\circ C$ [7] в Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина. Измерения показателя преломления пленок, их толщины и оптической проводимости осуществлялись методом отражательной эллипсометрии на длине волны гелий-неонового лазера 632,8 нм (2 эВ) при температуре 300 К.

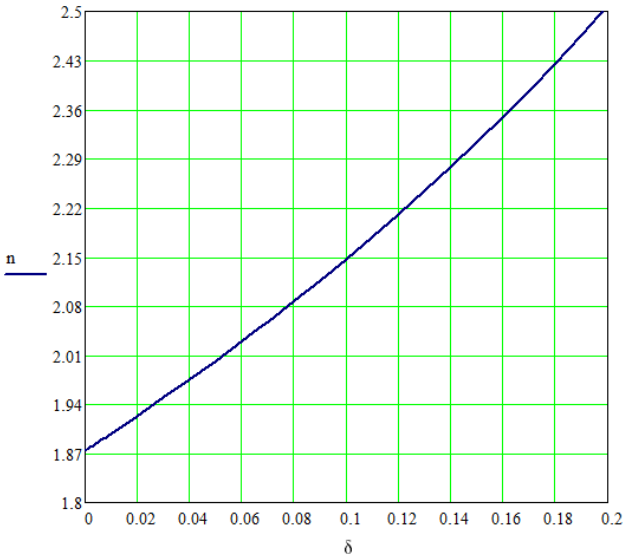


Рис. 2 — Расчетная зависимость показателя преломления от кислородного индекса для степени ионности связи $Mn - O$

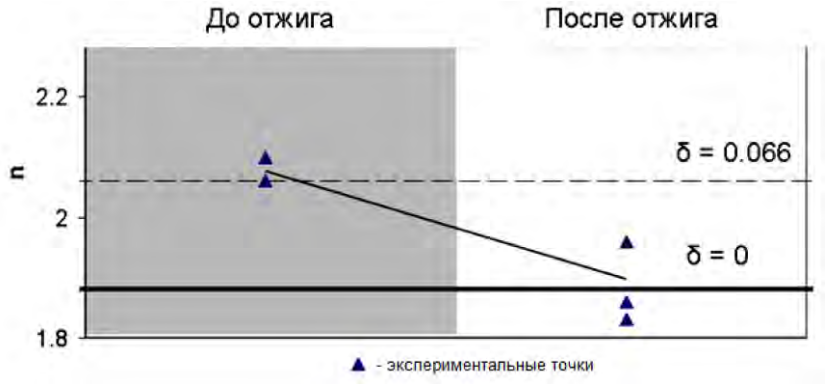


Рис. 3 — Изменение показателей преломления эпитаксиальных LSMO-пленок как результат отжига

Измеренный независимыми способами кислородный индекс для одной из исследованных пленок (контрольной пленки) до и после отжига показал состоятельность предложенного метода оценки дефицита кислорода по величине показателя преломления. Так, для этой контрольной пленки значение показателя преломления до отжига составляло $n = 2$, а после семичасового отжига при $(T = 1100\ \text{К})$ показатель преломления уменьшился до значения 1,86; как показали независимые исследования, до отжига кислородный индекс δ был равен 0,07, а после отжига — менее 0,01. Сравнение этих данных с результатами, представленными на рис. 2 и 3 показывает, что предложенный способ оценки дефицита кислорода в LSMO-пленках вполне состоятелен.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З.* // УФН. 2008. Т. 178, № 1. С. 25–60.

2. *Нагаев Э. Л.* // УФН. 1996. Т. 166, № 8. С. 833–858.

3. *Quijada M., Cerne J., Simpson J. R., Drew H. D., Ahn K. H., Millis A. J., Shreekala R., Ramesh R., Rajeswari M. and Venkatesan T.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16093–16102.

4. *Локтев В. М., Погорелов Ю. Г.* // ФНТ. 2000. Т. 26, № 3. С. 231–261.

5. *Волков Н. В.* // УФН. 2012. Т. 182, № 3. С. 263–285.

6. *Yang S. Y., Kuang W. L., Liou Y., Tse W. S., Lee S. F., Yao Y. D.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 268. P. 326–331.

7. *Николаенко Ю. М., Мухин А. Б., Чайка В. А., Бурховецкий В. В.* // ЖТФ. 2010. Т. 80, № 8. С. 115–119.

8. *Tikhii A., Gritskih V., Kara-Murza S., Korchikova N., Nikolaenko Yu. and Zhikharev I.* // Phys. Status Solidi C. 2013. V. 10. P. 673–676.

9. *Варюхин В. Н., Медведев Ю. В., Николаенко Ю. М., Мухин А. Б., Беляев Б. В., Грицких В. А., Жихарев И. В., Кара-Мурза С. В., Корчикова Н. В., Тихий А. А.* // ПЖТФ. 2009. Т. 35, № 20. С. 19–26.

10. *Matsumoto G.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 615–622.

11. *Бацанов С. С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.

ВНУТРЕННЕЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ СМЕЩЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ПИРОЭФФЕКТ В НЕПОЛЯРИЗОВАННЫХ ПЛАСТИНАХ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТС-19 СО СТАЦИОНАРНЫМ ГРАДИЕНТОМ ДЕФОРМАЦИИ В ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ СЛОЯХ

Ю.Н. Захаров[1], В.А. Чебаненко[2,3], И.А. Паринов[3], Е.В. Рожков[3], Е.С. Родинин[4], А.В. Павленко[1,2], А.А. Павелко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, Россия, delta-46@mail.ru
[2]Южный научный центр РАН, 344022, ул. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, Россия valera.chebanenko@yandex.ru
[3]Институт Математики Механики и Компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, 344090, ул. Мильчакова 8а, г. Ростов-на-Дону, Россия ppr@math.rsu.ru
[4]Физический факультет, Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге, 5, г. Ростов-на-Дону, Россия

Установлено, что внутреннее электрическое поле смещения ($E_{см}$) и динамический пироэффект ($p_{дин}$) в неполяризованных пластинах сегнетокерамики ЦТС-19 проявляются только после создания в их объеме стационарного градиента деформации. $E_{см}$ регистрировалось по петлям гистерезиса на частоте 5 Гц в интервале температур от $T_{комн}$ до 150°С, а $p_{дин}$ проявлялся только в окрестности температуры Кюри при нагреве и охлаждении. Величины $E_{см}$ и $p_{дин}$ не изменялись после многократных нагревов до 400°С и 5-ти часовых выдержках.

INTERNAL ELECTRIC DISPLACEMENT FIELD AND DYNAMIC PYROELECTRIC EFFECT IN NON-POLARIZED SEGNETOCERAMIC PLATES MADE FROM PZT-19 WITH STATIONARY DEFORMATION GRADIENT IN SUBELECTRODE LAYERS

Yu.N. Zakharov[1], V.A. Chebanenko[2,3], I.A. Parinov[3], E.V. Rozhkov[3], E.S. Rodinin[4], A.V. Pavlenko[1,2], A.A. Pavelko[1]

[1]Research institute of physics, Southern Federal University, 344090, av. Stachki, 194, Rostov-on-Don, Russia, delta-46@mail.ru
[2]Southern scientific center of RAS, 344022, str. Chekhova 41. Rostov-on-Don, Russia valera.chebanenko@yandex.ru
[3]Institute of Mathematics Mechanics and Computer science, Southern Federal University, 344090,str. Milchakova 8a, Rostov-on-Don, Russia ppr@math.rsu.ru
[4]Physics faculty, Southern Federal University, 344090, str. Zorge, 5, Rostov-on-Don, Russia

It was found that the internal electric field displacement (E_{dis}) and the dynamic pyroelectric effect (p_{dyn}) in non-polarized ferroelectric PZT-19 plates are developed only after the creation of stationary strain gradient in their volume. E_{dis} was obtained from the hysteresis loops at a frequency of 5 Hz in the temperature range from T_{room} to 150°C. p_{dyn} was developed only in the vicinity of the Curie temperature during heating and cooling. The values of E_{dis} and p_{dyn} did not change after repeated heating up to 400°C and 5 hours of exposure.

Пластины размером 55×4×0,6 мм^3 шлифовались со стороны одной из больших поверхностей абразивными порошками диаметром 3 мкм, а с противоположной 20 мкм. После этого наносились электроды методом двукратного вжигания азотнокислого серебра при T=730°С. Такая обработка была направлена на создание градиента механических напряжений и соответственно стационарного градиента деформации по толщине образцов. Эффект обусловлен разностью толщин металлокерамических слоев, образующихся в процессе адгезии

серебра на противоположных поверхностях пластины. Гипотетическая схема такого распределения механических напряжений и деформации показана на рис. 1.

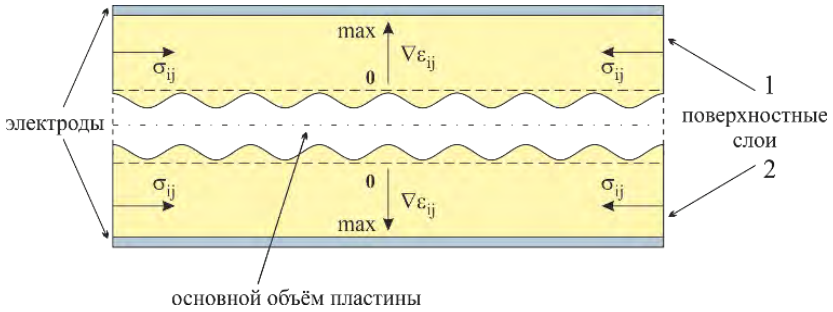


Рис. 1. Гипотетическая схема распределения градиента статической деформации $\nabla\varepsilon_{i,j}$ на границах металлокерамических слоев с массивом керамики (1 – верхний слой, 2 – нижний), а также тангенциальных сжимающих напряжения $\nabla\varepsilon_{i,j}$ в приэлектродных слоях

Результаты исследования диэлектрического гистерезиса с использованием схемы Соэра–Тауэра на частоте 5 Гц при комнатной температуре представлены на рис 2.

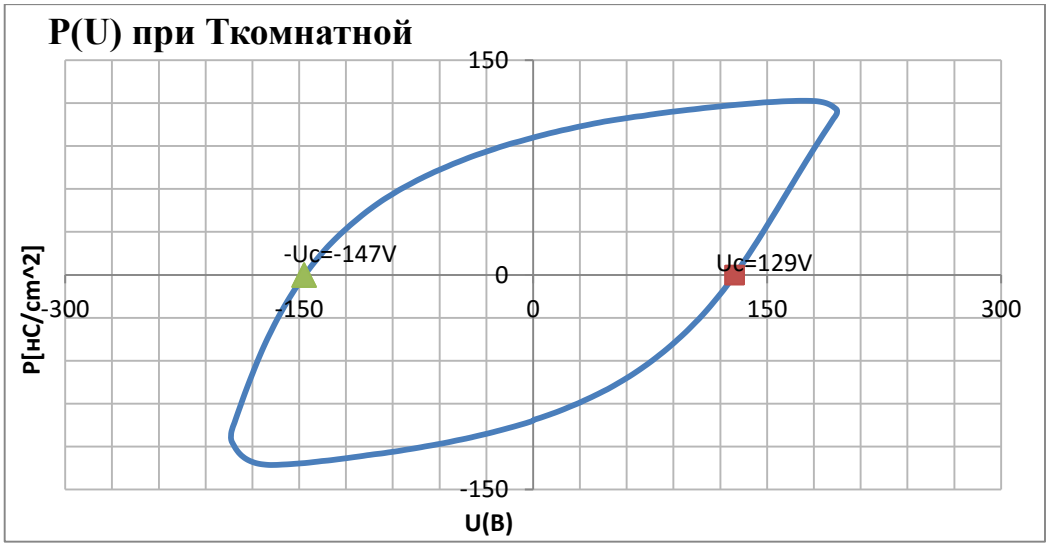


Рис.2. Зависимость индуцированной поляризации в условных единицах от величины и знака электрического напряжения на частоте 5 Гц.

Расчет величины напряженности смещающего поля с учетом значения разницы переключающих поляризацию напряжений, составляющую 18 В и толщины образца 0,7 мм дает значение $E_{см}$~0,26 кВ/см. Пироэлектрический ток в динамическом режиме измерения методом [1] регистрировался на частоте синусоидальной модуляции интенсивности теплового излучения 7 Гц синхронным детектированием. На рис.3 показаны осциллограммы пироэлектрического тока при открытом и закрытом оптическом окне термостата с фиксированной температурой, через которое на образец подается тепловое излучение. Аналогичные осциллограммы регистрируются с убывающей амплитудой при дальнейшем нагреве или охлаждении от этой точки термостатирования в интервале 10°С.

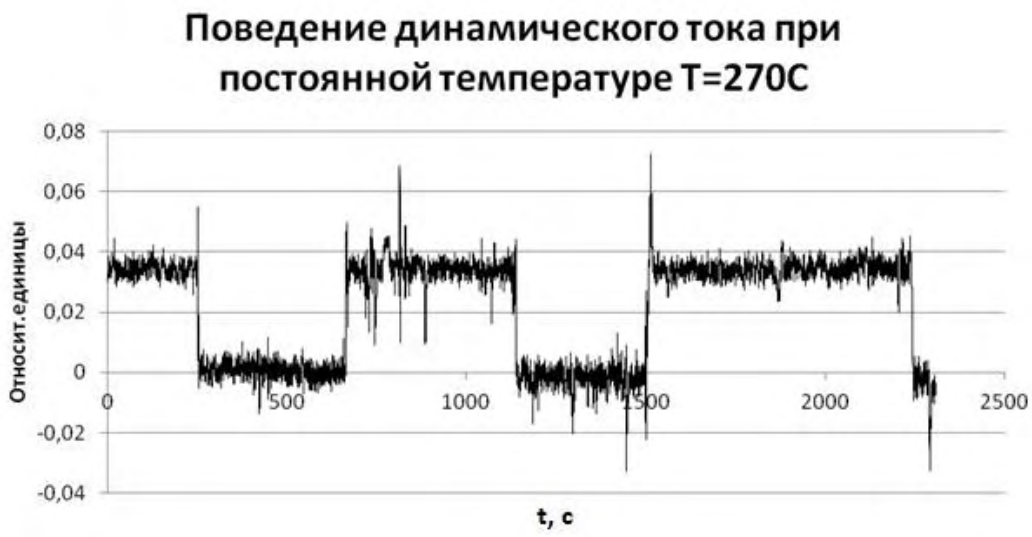


Рис. 3. Пироэлектрические отклики $p_д$ образца ЦТС-19 с внутренним полем смещения при T=270 °С. $p_д$=0,04 усл.ед. – оптическое окно открыто; $p_д$=0 – закрыто.

В окрестности температуры Кюри пироэлектрический отклик в неполяризованных керамических образцах с внутренним полем смещения возникает за счет аномального увеличения и с дальнейшим нагревом уменьшения диэлектрической проницаемости. Обратная зависимость происходит при охлаждении.

Рассмотрение процесса возникновения пироэлектрической активности в неполяризованном сегнетоэлектрическом образце с внутренним полем смещения проведем с помощью формул (1) и (2).

$$D = \varepsilon\varepsilon_0 E_{см} + P_S \tag{1}$$

$$p_д = \frac{dD}{dT} = E_{см}\varepsilon_0 \frac{d\varepsilon}{dT} + \frac{dP_S}{dT}, \tag{2}$$

где D – электрическая индукция, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $E_{см}$ – напряженность смещающего (внешнего либо внутреннего) электрического поля, $p_д$ – пироэлектрическая активность, P_S – индуцированная поляризация. $\frac{dE}{dT}$ считаем равным 0, то есть изменениями $E(T)$ пренебрегаем, тогда дополнительный вклад в $p_д$, обусловленный зависимостью $\varepsilon(T)$, описывается первым членом (2).

Проведенный эксперимент выполнен для сегнетожесткой керамики ЦТС-19, коэрцитивное поле для которой при комнатной температуре $E_к$~10 кВ/см. Это значительно превышает величину измеренного $E_{см}$~0,26 кВ/см, в результате чего при толщине 0.7 мм невозможна поляризация объемной части образца в сегнетоэлектрической фазе. Для практического использования полученного эффекта будут аналогично исследованы сегнетомягкие многокомпонентные материалы на основе ЦТС и сегнетоэлектрики релаксоры с предельно малыми толщинами измерительных образцов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-08-00740а.

Список цитированной литературы

1. Chynoweth A.G. Dynamic method for measurements the pyroelectricity effect with special reference to barium titanate // Journal of Applied Physics. 1956. V. 27. №1. P. 78 – 84.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТОВОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$

Я.Ю. Зубарев, Л.А.Шилкина, Л.А.Резниченко
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ(Ростов-на-Дону)
e-mail: yzubarev@sfedu.ru

Представлены результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов бинарной системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$, принадлежащих перовскитовой области ее фазовой диаграммы ($0,00 \le x \le 0,20$). Установлены закономерности формирования диэлектрических характеристик в широких интервалах температур и частот. Рассмотрено влияние термодинамической предыстории(температуры спекания) на макроотклики полученных керамик.

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF PEROVSKITE AREA OF SYSTEM (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$

J.Y. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznitchenko
Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don

Введение.

Пирониобат кальция $Ca_2Nb_2O_7$ [1,2] является сегнетоэлектриком с ультравысокой температурой Кюри (2100K). $Ca_2Nb_2O_7$ – имеет слоистую перовскитоподобную структуру с общей химической формулой $A_nB_nO_{3n+2}$ (n – толщина перовскитного слоя BO_6), и ромбическую элементарную ячейку (a=3,933Å, b= 26,726Å, c= 5,683Å), с пространственной группой $Cmc2_1$ [3-6]. Но практический интерес представляют его неизоструктурные твердые растворы, ТР, с участием ниобатов щелочных металов, в частности, антисегнетоэлектрика, АСЭ, $NaNbO_3$ [7-9] со структурным типом перовскита (ABO_3), с ромбической элементарной ячейкой (при комнатной температуре), (параметры перовскитной моноклинной ячейки a=c= 3,929 Å, b= 3,885 Å, β= 90º10´), и пространственной группой Pbma[8-10]. Отметим, что $Ca_2Nb_2O_7$, и $NaNbO_3$ являются компонентами природного минерала латраппита [11]. Учитывая близость ионных радиусов Na (0,97) и Ca (0,99), авторами работы [12] для исследований была выбрана система $Ca_2Nb_2O_7$ – $NaNbO_3$, в которой соединение с n = 4, $Ca_4Nb_4O_{14}$ ($Ca_2Nb_2O_7$) было синтезировано при 1470 K, а два других соединения: с n = 5 ($NaCa_4Nb_5O_{17}$) и с n = 6 ($Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$); - были синтезированы при 1490 ± 20 K и 1410 ± 20 K, соответственно. Параметры кристаллической структуры определяли на монокристаллах и уточняли по рентгенограммам порошков. Соединение $NaCa_4Nb_5O_{17}$ имеет следующие параметры элементарной ячейки: a = 3,849 ± 0,005 Å, b = 32,14 ± 0,02 Å, c = 5,499 ± 0,005 Å, пространственная группа P2nn или Pmnn. Соединение $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$ - a = 3,857 ± 0,005 Å, b = 37,71 ± 0,02 Å, c = 5,503 ± 0,005 Å, возможные пространственные группы Cmcm, Cmc21 или C2cm. В работе приводятся соотношения между параметрами слоистой и перовскитной структуры (a_o): $a_n = a_o$; $b_n = n \cdot a_0\sqrt{2} + 2K$; $c_n = a_0\sqrt{2}$, где коэффициент K приблизительно равен удвоенному расстоянию между слоями и составляет 2,25 Å.

Результаты продолжившихся исследований этого гомологического ряда изложены в работе [13]. Авторам данного исследования удалось получить четыре новых соединения в системе $Ca_2Nb_2O_7$ – $NaNbO_3$ с n = 4.5, 5, 6 и 7. Были уточнены параметры монокристалла $Ca_2Nb_2O_7$ орторомбической модификации: a = 3,847 ± 0,005 Å, b = 26,45 ± 0,01 Å, c = 5,498 ± 0,005 Å и пространственная группа – Cmc21. Соединения с n = 4.5, 5, 6 и 7 имеют структуру, построенную по тому же типу, что и $Ca_2Nb_2O_7$. Она состоит из слоев октаэдров NbO_6, параллельных плоскости x0z, и сдвинутых по плоскости (110) относительно друг друга. Каждый член гомологического ряда получается из предыдущего добавлением единицы перовскита. Синтез этих четырех соединений проводился при температурах 1370-1520 K, причем температура синтеза была тем ниже, чем большее количество $NaNbO_3$ находилось в ТР. В виде монокристаллов получены только $NaCa_4Nb_5O_{17}$ и $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$. Все соединения имеют орторомбическую элементарную ячейку с параметрами:

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å
$Na_{0,5}Ca_4Nb_{4,5}O_{15,5}$	3,848 ± 0,005	58,87 ± 0,02	5,498 ± 0,005
$NaCa_4Nb_5O_{17}$	3,849 ± 0,005	32,14 ± 0,02	5,499 ± 0,005
$Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$	3,857 ± 0,005	37,71 ± 0,02	5,503 ± 0,005
$Na_3Ca_4Nb_7O_{23}$	3,86	43,8	5,50

Последнее соединение присутствовало на рентгенограмме, но выделить его в чистом виде не удалось.

Исследованию системы $Ca_2Nb_2O_7$ – $NaNbO_3$ посвящена также работа [14], где был выявлен новый ряд формулы $A_nB_nO_{3n+2}$ производный от перовскита, при n≥4 члены этого ряда принадлежат $Ca_2Nb_2O_7$ – $NaNbO_3$. В работе указывается на изотопию между фазами $Ca_2Nb_2O_7$ и $Sr_2Nb_2O_7$ из-за близости параметров кристаллов, что подверждает существование при 1570 К непрерывного ряда ТР. Уточнение структурных параметров было продолжено в работе [15], в которой члены ряда $(Na,Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ изучались методом электронной микроскопии. Образцы, соответствующие членам с n = 4.5, 5 и 6, получены из смесей, взятых в соответствующих пропорциях карбонатов натрия, ангидридов кальция и пентаоксидов ниобия. Синтез проходил в две стадии с промежуточным помолом, температура синтеза 1370-1520 К, время – 48 часов. Все полученные образцы имели орторомбическую элементарную ячейку с параметрами:

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å
$Ca_2Nb_2O_7$	3,847 ± 0,005	26,45 ± 0,01	5,498 ± 0,005
$(NaCa_4)Nb_5O_{17}$	3,849 ± 0,005	32,14 ± 0,01	5,499 ± 0,005
$(Na_2Ca_4)Nb_6O_{20}$	3,857 ± 0,005	37,71 ± 0,02	5,503 ± 0,005

Структура $Ca_2Nb_2O_7$, $(NaCa_4)Nb_5O_{17}$ и $(Na_2Ca_4)Nb_6O_{20}$ представляет собой правильное упорядочение слоев, расположение которых соответствует стехиометрическим фазам. Структура $Na_3Ca_4Nb_7O_{23}$ содержит совокупность слоев, соответствующих, в основном, соединению с n = 6, а также n = 5, 7, 8 и даже 10. Авторы предполагают, что температура синтеза оказалась недостаточной для получения чистого соединения с n = 7. Структура соединения с n = 4.5, обожженного при 1470 К в течение 96 часов, содержит чередующиеся слои, соответствующие членам с n = 4 и n = 5, что приводит к соединению с n = 4.5. Кроме того, появляются слои 5445445…, что соответствует соединению с n = 4.33. Авторы работы предполагают, что можно синтезировать в чистом виде эти два соединения $NaCa_8Nb_9O_{31}$ (n = 4.5) и $NaCa_{12}Nb_{13}O_{45}$ (n = 4.33).

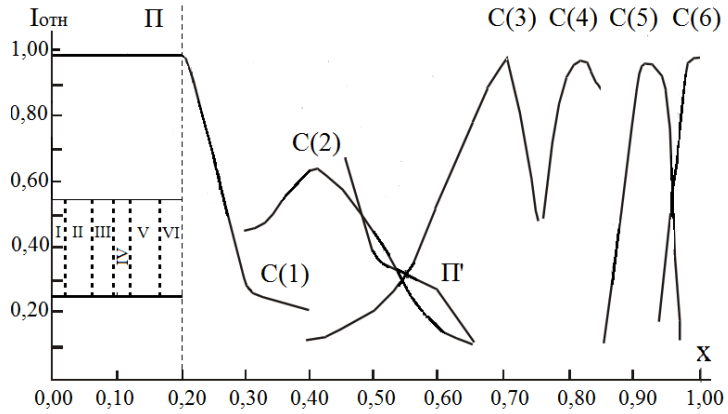


Figure 1 – Фазовая диаграмма системы $(1-x)NaNbO_3$-$xCa_2Nb_2O_7$. В П-области: I – $P(M_4)$; II – $P(M_4)+P(M_2)$; III – $P(M_2)$; IV – $P(M_2)+K_2$; V – K_2; VI – К.

В работах [16-18] построена фазовая диграмма, ФД, системы и показано, что в системе при 0,00≤x≤0,20 образуются ТР со структурой типа перовскита, П, симметрия которых с увеличением x изменяется от ромбической сначала с учетверенной, $P(M_4)$, далее с удвоенной, $P(M_2)$, моноклинной подъячейкой до кубической со сверхструктурой, К2, и без нее К. Выявлены две области со смешанным типом структур, сочетающие в себе М-ячейки различной мультиплетности (M_4, M_2). С продвижением «вглубь» систем П-структура сменяется слоистой (C(n)) с различными значениями n (рис.1). В [19] с позиции мультифрактального формализма

изучена эволюция зеренного строения ТР этой системы и показана корреляция между мультифрактальными и электрофизическими параметрами.

Поскольку диэлектрические свойства ТР данной системы оказались практически не изучены, а именно они определяют возможность использования анализируемых объектов в конкретных устройствах, представляется целесообразным установить закономерности их формирования в широких интервалах внешних воздействий(температуры, частоты, *f*, измерительного переменного электрического поля). Учитывая также критическую зависимость функциональных материалов на основе ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов от термодинамической предыстории(условий получения, прежде всего, режимов обжигов при синтезе и спекании)[20-22], необходимо также выявить эффекты влияния температуры спекания, T_{sn}, на макрооткилики ТР различного состава в зависимости от их положения на ФД системы. Все это и стало целью настоящей работы.

Объекты. Методы получения и исследования.

Объектами исследования явились керамические образцы ТР бинарной системы $(1-x)NaNbO_3$-$xCa_2Nb_2O_7$ с $0.00 \le x \le 0.20$, изученные с концентрационным шагом $\Delta x=0.025$. Для синтеза использовали гидрокарбонат натрия, карбонат кальция и оксид ниобия(V): $NaHCO_3$, $CaCO_3$ и Nb_2O_5 квалификации «хч», «чда» и «ч», соответственно. Образцы синтезировались двухстадийным твердофазным методом при температурах обжига T_1=1220-1250К и T_2=1300-1500К с изотермическими выдержками $\tau_1=\tau_2$=4часа. После измельчения синтезированных продуктов они прессовались в заготовки и подвергались окончательным обжигам, проводимым при T_{sn}=1500-1660К в течение 2,5-3 часов.

Исследования зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры на различных частотах (*f*) переменного электрического измерительного поля осуществлено с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4285A в интервалах температур (300÷900)К и частот ($75 \div 5 \cdot 10^3$) кГц.

Экспериментальные результаты, обсуждение.

Результаты исследований диэлектрических свойств представлены на рис. 2-4, на которых $\varepsilon/\varepsilon_0$(r, max), соответственно, относительные диэлектрические проницаемости при комнатной температуре и температуре Кюри, Тс. Анализ рисунков показал, что диэлектрические спектры всех ТР характерны для СЭ, - АСЭ-веществ с максимумом $\varepsilon/\varepsilon_0$ при Тс. При этом по мере обогащения системы Са – содержащим компонентом переход в параэлектрическое состояние размывается, Тс снижается, а поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$(max) экстремально с максимумом при х=0,025. В ТР вблизи $NaNbO_3$($0,00 \le x \le 0,05$) повышение Tsn приводит к практически линейному с одинаковой скоростью снижению Тс; при х=0,05 Тс также сначала уменьшается с той же скоростью, а в области высоких T_{sn} – повышается со скоростью , характерной для восходящих зависимостей Тс(T_{sn}) ТР с х>0.05. Изменения $\varepsilon/\varepsilon_0$(r) экстремальны ($T_{sn}$=1560К) при всех х. Для $\varepsilon/\varepsilon_0$(max) с ростом х характерно уменьшение (увеличение) с дальнейшим увеличением (уменьшением) значений $\varepsilon/\varepsilon_0$ с ростом Tsn.

На рис. 4 показаны зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(r, max), T_C и tgδ от х ТР, полученных при разных T_{sn}, в корреляции с ФД (I – $P(M_4)$; II – $P(M_4)+P(M_2)$; III - $P(M_2)+K_2$; IV –K_2.). Видно, что с увеличением T_{sn} вид кривых сохраняется с экстремумами характеристик на границах морфотропных областей, МО, с локальными аномалиями в окрестности других структурных неустойчивостей. При рассмотрении динамики изменения свойств ТР при комнатной температуре, легко заметить наличие двух экстремальных точек при х=0,10 и х=0,15, которые связаны с фазовыми превращениями в исследуемом концентрационном фрагменте. Наблюдаемое объясняется развитием кристалохимического беспорядка в структуре ТР и формированием МО ($P(M_2)+K_2$) в исследуемом концентрационном фрагменте ФД системы Установленные эффекты также коррелируют с ФД системы и обусловлены внутрифазовыми превращениями внутри односимметрийного моноклинного поля и межфазовыми переходами в окрестности МО.

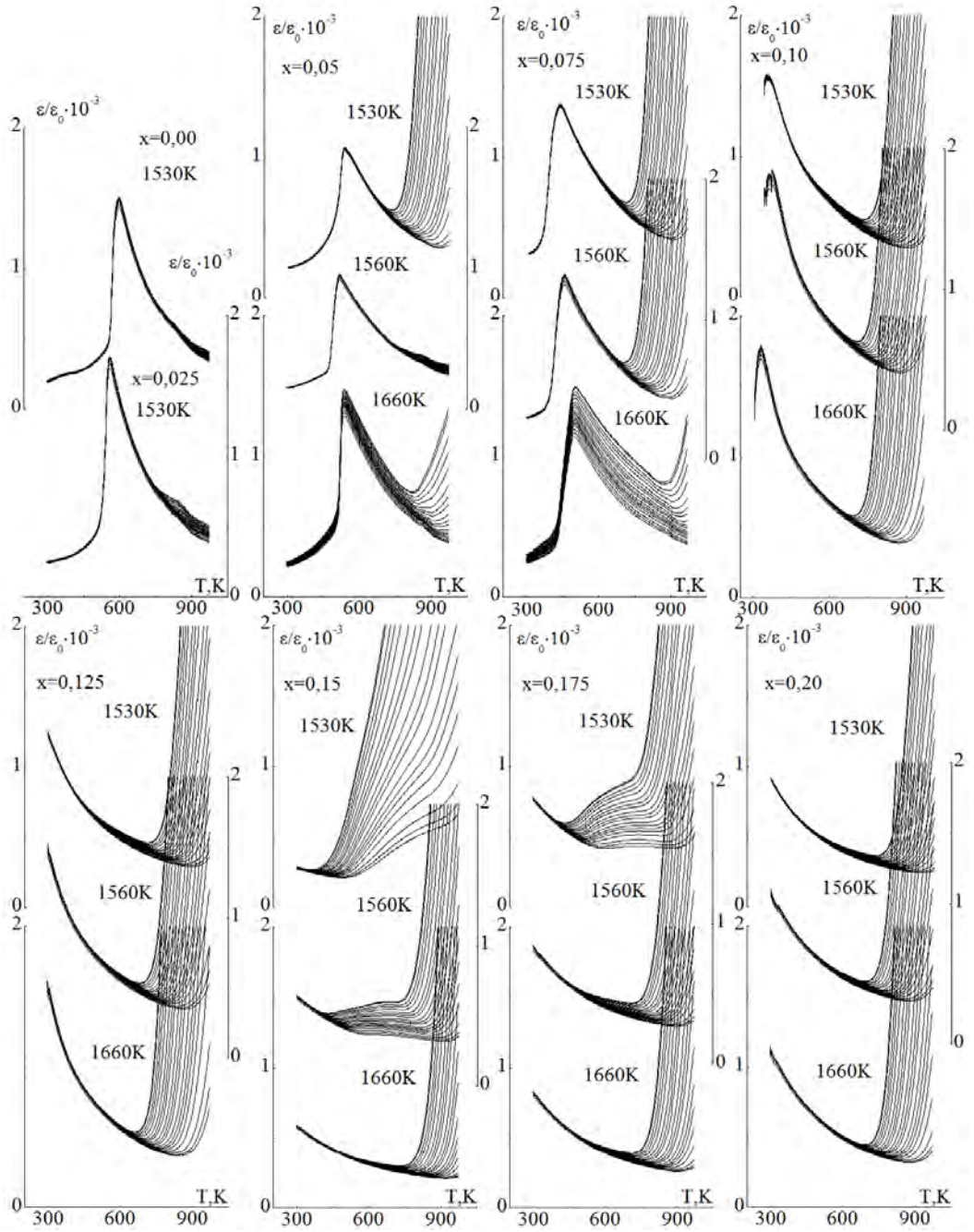


Figure 2 - Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры в диапазоне частот 75кГц-5МГц ТР системы, спеченных при фиксированной температуре, Tsn=1530K(a), и при Tsn из интервала (1500÷1620K)(b).

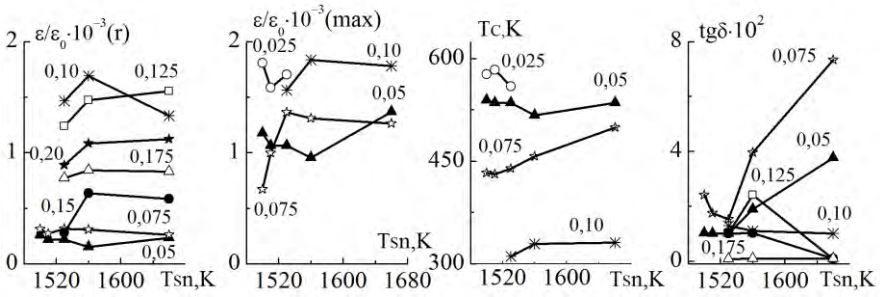


Figure 3 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (r), $\varepsilon/\varepsilon_0$(max), Tc, tgδ от температуры спекания ТР системы (f=1МГц).

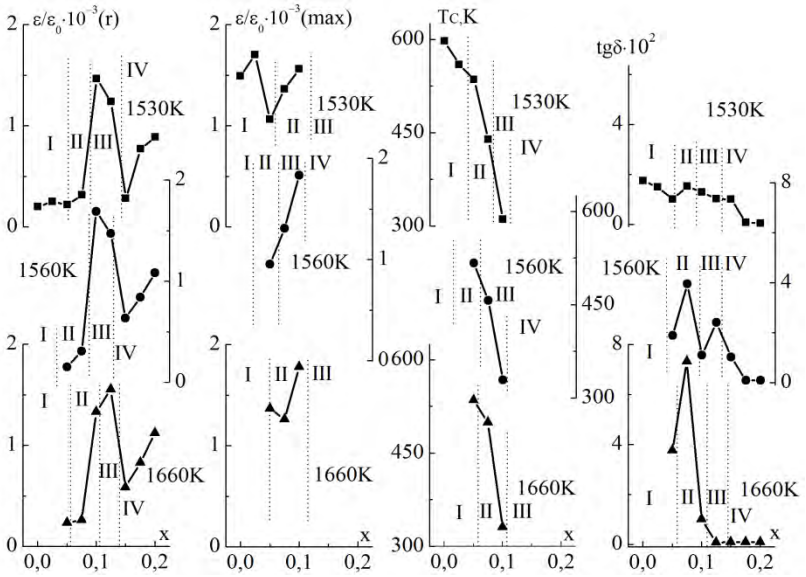


Figure 4 - Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(r), $\varepsilon/\varepsilon_0$(max), Tc, tgδ от концентрации x ТР системы, полученных при разных T_{sn}(цифры у кривых) (f=1МГц).(Обозначения I-IV приведены в тексте).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект № 1927, темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К), СП-1689.2015.3, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Выводы.

Результаты исследования целесообразно использовать при разработке функциональных материалов с участием пироniобата кальция.

Список цитируемой литературы.

1. Nanamatsu S., Kimura M. Ferroelectric Properties of Ca2Nb2O7 Single Crystal // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V.36. P. 1495.
2. Carpy A., Amestoy P., Galy J. Chime Minerale. – Contribution a L'etude du pyroniobate de calcium $Ca_2Nb_2O_7$ // C. R. Acad. Sc. Paris. 1972. T.275. Serie C. P. 833-835.
3. Ning H., Yan H, Reece M. J. Piezoelectric Stronrium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points // J.Am.Ceram. Soc. 2010. V. 93. pp. 1409-1413.
4. Leitner J., Hampl M., Ruzicka K., Straka M., Sedmidubsky D., Svoboda P. Heat capacity, enthalpy and entropy of strontium niobate $Sr_2Nb_2O_7$ and calcium niobate $Ca_2Nb_2O_7$ // Thermochimica Acta. 2008. V. 475. pp. 33–38.
5. Cheon C.I. , Joo H.W. , Chae K.-W. , Kim J.S. , Lee S.H. , Torii S. , Kamiyama T. Monoclinic ferroelectric $NaNbO_3$ at room temperature: Crystal structure solved by using super high resolution neutron powder diffraction // Mat. Letters. 2015. V. 156. pp.214-219
6. Atuchina V.V., Grivelb J.-C., Korotkova A.S., Zhaoming Zhang Electronic parameters of Sr2Nb2O7 and chemical bonding // J. Sol. State Chem. 2008. V. 181 P. 1285–1291.
7. Matthias B.T., Remeika J.P. Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates // Phys. Rev. 1951. V. 82. № 5. P. 727-729.
8. Cross L.E., Nicholson B.J. The Optical and Electrical Properties of Single Crystals of Sodium Niobate // Phil. Mag. 1955. V. 46. P. 453-456.
9. Веневцев Ю.Н., Полипов Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария // Химия. М. 1985. 256С.
10. Glazer A.M., Megaw H.D. Studies of the Lattice Parameters and Domains in the Phase Transitions of $NaNbO_3$ // Acta Cryst. - 1973. - V. A29. - P. 489-494.
11. Mitchell R.H., Choi J.B., Hawthorne F.C., McCammon C.A., Burns P. Latrappite: a re-investigation // The Canadian Mineralogist. 1998. V.36. P.107-116.

12. Carpy A., Amestoy P., Galy J. Conrtiution a l'etude de pyroniobate de calcium $Ca_2Nb_2O_7$ // C.R.Acad. Sc. Paris. 1972. V.275. P833-835.
13. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C., Carpy A., Galy J. Phases multiples dans les Systemes $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$: les series homologues de formule $A_nB_nO_{3n+2}$ // J. of Solid state chemisry. 1974. V.11. P. 272-284.
14. Carpy A., Amestoy P., Galy J. Systeme $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$: synthese et etude radiocristallographique de membres de la serie $A_nB_nX_{3n+2}$(n=4,5,6) // C.R.Acad. Sc. Paris. 1973. V.277. P501-503.
15. Portier R., Fayard M., Carpy A., Galy J. Etude par microscopie electronique de quelques terms de la serie $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$// Mat. Res. Bull. Vol. 9. 1974. V.9. P.371-378.
16. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Худяева О.Н., Ахназарова В.В., Сахквар Е.В., Раевский И.П. Фазовые переходы и диэлектрические свойства твердых растворов с анионизбыточным компонентом// Сборник трудов международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2002) 2002. Ч.2. С.70-80.
17. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Ахназарова В.В., Сахквар Е.В. Фазовые состояния в системах $(NaNbO_3)_2$-$Ca_2Nb_2O_7$ И $(NaNbO_3)_2$-$Sr_2Nb_2O_7$ // Сборник трудов международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2003). 2003. P.239-240.
18. Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$, (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$ // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т.11. 10С(в печати).
19. Titov V.V., Akhnazarova V.V., Titov S.V., Komarov V.D. Evolution of Fractal Grain Structures in $NaNbO_3$-$Ca_2Nb_2O_7$ and $NaNbO_3$-$Sr_2Nb_2O_7$ Systems // Ferroelectrics. 2004. V.298. P.335-339.
20. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Дудкина С.И., Бородин А.В. Влияние температуры синтеза на сегнетоэлектрические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и ниобатов щелочных металлов // Неорг. мат. 2002. №10. С.1266-1280.
21. Reznitchenko L.A., Alyoshin V.A., Klevtsov A.N., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A. Secondary discontinuous recrystalliztion as a manifestation of the effect of self-organization in niobate ferroelectric ceramics // Ferroelectrics. 2000. V.247(1-3). P.95-105.
22 Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., Балюнис Л.Е., Малицкая М.А. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамических предысторий на вид фазовых диаграмм состав-температура твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия // ЖТФ. 2002. Т.47. №6. С.772-776.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТОВОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$

Я.Ю. Зубарев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ(Ростов-на-Дону)
e-mail: yzubarev@sfedu.ru

Представлены результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов бинарной системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$, принадлежащих перовскитовой области ее фазовой диаграммы ($0,00 \le x \le 0,20$). Установлены закономерности формирования диэлектрических характеристик в широких интервалах температур и частот. Рассмотрено влияние термодинамической предыстории(температуры спекания) на макроотклики полученных керамик.

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF PEROVSKITE AREA OF SYSTEM (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$

J.Y. Zubarev, L.A. Reznitchenko, L.A. Shilkina
Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don

The results of the study of the binary system solid solutions dielectric properties (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$, belonging to the area of its perovskite phase diagram ($0,00 \le x \le 0,20$) were presented. The regularities of the formation of the dielectric characteristics in a wide range of temperatures and frequencies was established. The influence of thermodynamic prehistory (sintering temperature) on a macro responses obtained ceramics was reviewed.

Введение.

В связи с ростом потребностей в материалах, которые используются для работы в критических условиях (высокие давления и температуры, резкий перепад параметров внешней среды), большое внимание уделяется объектам, являющимся компонентами устройств, сохраняющих работоспособность при экстремальных режимах. Одними из кандидатов на роль таких поликристалических сред могут быть слоистые перовскитоподобные соединения вида $Sr_2Nb_2O_7$ [1,2] и $Ca_2Nb_2O_7$ [3,4] сегнетоэлектрики, СЭ, с ультравысокими температурами Кюри(1600К и 2100К, соответсвенно) и твердые растворы, ТР, с их участием, в частности, на основе антисегнетоэлектрика, АСЭ, $NaNbO_3$ [5-7]. Крайние компоненты этих систем неизоструктурны: $NaNbO_3$, тип перовскита (ABO_3), элементарная ячейка (при комнатной температуре) ромбическая, (параметры перовскитной моноклинной ячейки a=c= 3,929 Å, b= 3,885 Å, β= 90º10′), пространственная группа Pbma[6-8]; $Sr_2Nb_2O_7$ и $Ca_2Nb_2O_7$– слоистые перовскитоподобные структуры с общей химической формулой $A_nB_nO_{3n+2}$ (n – толщина перовскитного слоя BO_6), элементарные ячейки – ромбические (a=3,848 (3,933)Å, b= 26,43 (26,726) Å, c= 5,488 (5,683) Å соответственно), пространственная группа $Cmc2_1$ [9-12]. Впервые сегнетоэлектрические свойства $Sr_2Nb_2O_7$ были исследованы в работах[13,14]. В дальнейшем исследовались как монокристаллы этого соединения [2,15,16], так и керамики [9,17,18], полученные различными методами. При этом наиболее близкими к характеристикам монокристаллов, как отмечается в [18], являются электрофизические свойства керамических образцов $Sr_2Nb_2O_7$, приготовленных по обычной керамической технологии. ТР этого соединения с $NaNbO_3$ впервые изучены в [19], где рассмотрены особенности кристалического строения таких сред. Спустя почти 20 лет в [20, 21], а потом спустя еще 10 лет в [22] нами построена фазовая диграмма, ФД, системы и показано, что в системе при $0,00 \le x \le 0,20$ образуются ТР со структурой типа перовскита, П, симметрия которых с увеличением x изменяется от ромбической сначала с учетверенной, $P(M_4)$, далее с удвоенной, $P(M_2)$,

моноклинной подъячейкой до кубической со сверхструктурой, К2, и без нее К. Выявлены две области со смешанным типом структур, сочетающие в себе М-ячейки различной мультиплетности (M_4, M_2). С продвижением «вглубь» систем П-структура сменяется слоистой (С(n)) с различными значениями n (рис.1). В [23] с позиции мультифрактального формализма изучена эволюция зеренного строения ТР этой системы и показана корреляция между мультифрактальными и электрофизическими параметрами.

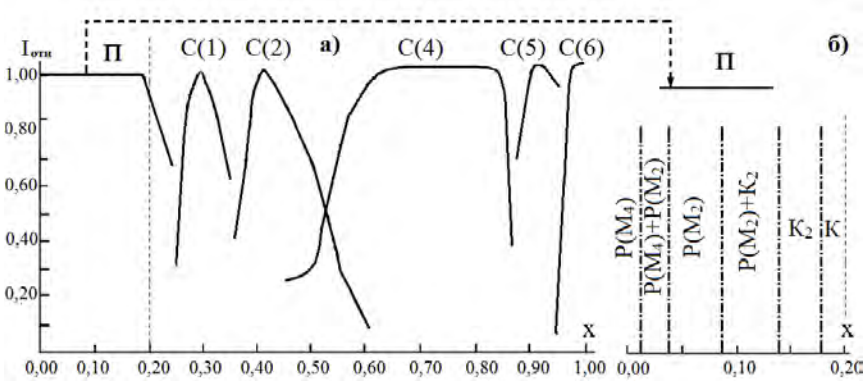


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$: а) – полная; б) – перовскитной области.

Поскольку диэлектрические свойства ТР данной системы оказались практически не изучены, а именно они определяют возможность использования анализируемых объектов в конкретных устройствах, представляется целесообразным установить закономерности их формирования в широких интервалах внешних воздействий(температуры, частоты, *f*, измерительного переменного электрического поля). Учитывая также критическую зависимость функциональных материалов на основе ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов от термодинамической предыстории(условий получения, прежде всего, режимов обжигов при синтезе и спекании)[24-26], необходимо также выявить эффекты влияния температуры спекания, T_{sn}, на макрооткилики ТР различного состава в зависимости от их положения на ФД системы. Все это и стало целью настоящей работы.

Объекты. Методы получения и исследования.

Объектами исследования явились керамические образцы ТР бинарной системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$ с $0.00 \le x \le 0.20$, изученные с концентрационным шагом $\Delta x=0.025$. Для синтеза использовали гидрокарбонат натрия, карбонат стронция и оксид ниобия(V): $NaHCO_3$, $SrCO_3$ и Nb_2O_5 квалификации «хч», «чда» и «ч», соответственно. Образцы синтезировались двухстадийным твердофазным методом при температурах обжига T_1=1220-1250К и T_2=1300-1500К с изотермическими выдержками $\tau_1=\tau_2$=4часа. После измельчения синтезированных продуктов они прессовались в заготовки и подвергались окончательным обжигам, проводимым при T_{sn}=1500-1650К в течение 2,5-3 часов.

Исследования зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры на различных частотах (*f*) переменного электрического измерительного поля осуществлено с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4285A в интервалах температур (300÷900)К и частот ($75 \div 5 \cdot 10^3$) кГц.

Экспериментальные результаты, обсуждение.

Результаты исследований диэлектрических свойств представлены на рис. 2-4, на которых $\varepsilon/\varepsilon_0$(r, max) и $\Delta\varepsilon/\varepsilon$(r, max, pp), соответственно, относительные диэлектрические проницаемости и глубина дисперсии (вычисляемая по формуле: $\Delta\varepsilon/\varepsilon$= ($\varepsilon/\varepsilon_0$(75кГц) -

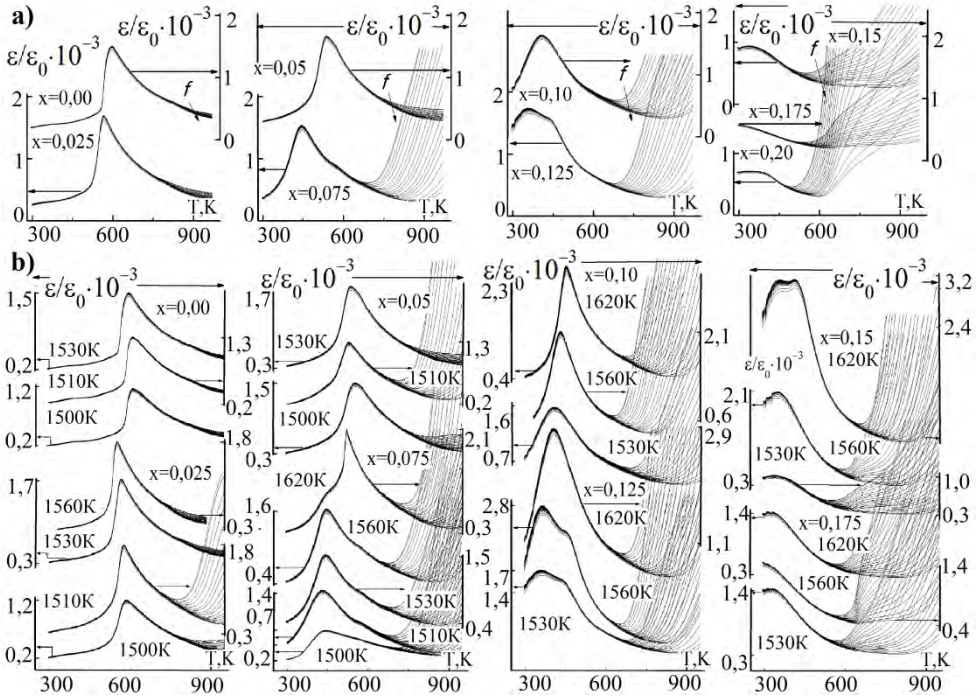


Figure 2 - Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры в диапазоне частот 75кГц-5МГц ТР системы, спеченных при фиксированной теммпературе, Tsn=1530K(a), и при Tsn из интервала (1500÷1620K)(b).

$\varepsilon/\varepsilon_0$(5МГц))/($\varepsilon/\varepsilon_0$(75кГц))), при комнатной температуре, Tc и в параэлектрической области Анализ рисунков показал, что диэлектрические спектры всех ТР характерны для СЭ, - АСЭ-веществ с максимумом $\varepsilon/\varepsilon_0$ при Tc. При этом по мере обогащения системы Sr – содержащим компонентом переход в параэлектрическое состояние размывается, Tc снижается, а поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$(r, max) экстремально с максимумом при x=0,125. Наблюдаемое связано с развитием кристалохимического беспорядка в структуре ТР и формированием морфотропной области, МО, (Р(M_2)+K_2) в исследуемом концентрационном фрагменте ФД системы. Значения $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ колеблются при x<(0.125-0.15) около некой средней величины с последующим понижением при больших x. В ТР вблизи $NaNbO_3$(0,00 ≤ x ≤ 0,05) повышение Tsn приводит к практически линейному с одинаковой скоростью снижению Tc; при x=0,075 Tc также сначала уменьшается с той же скоростью, а в области высоких Tsn – повышается со скоростью , характерной для восходящих зависимостей Tc(Tsn) ТР с x>0.075. Изменения $\varepsilon/\varepsilon_0$(r, max) немонотонны, а при x=0,075 и 0,125 – экстремальны. Установленные эффекты также коррелируют с ФД системы и обусловлены внутрифазовыми превращениями внутри односимметрийного моноклинного поля и межфазовыми переходами в окрестности МО.

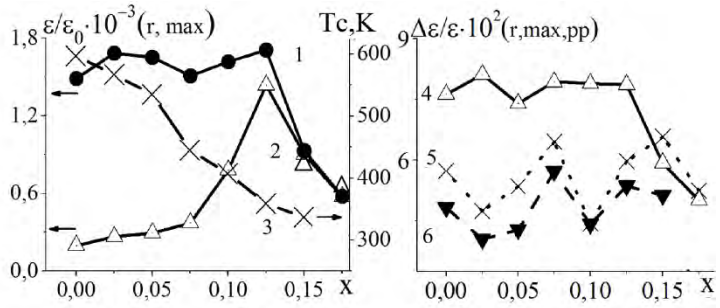


Figure 3 - Зависимости Tc, ε/ε0, Δε/ε от концентрации x ТР системы 1-ε/ε$_0$(max);2-ε/ε$_0$(r);3-Tc; 4-Δε/ε(pp); 5-Δε/ε(r); 6-Δε/ε(max); (*f*=1МГц).

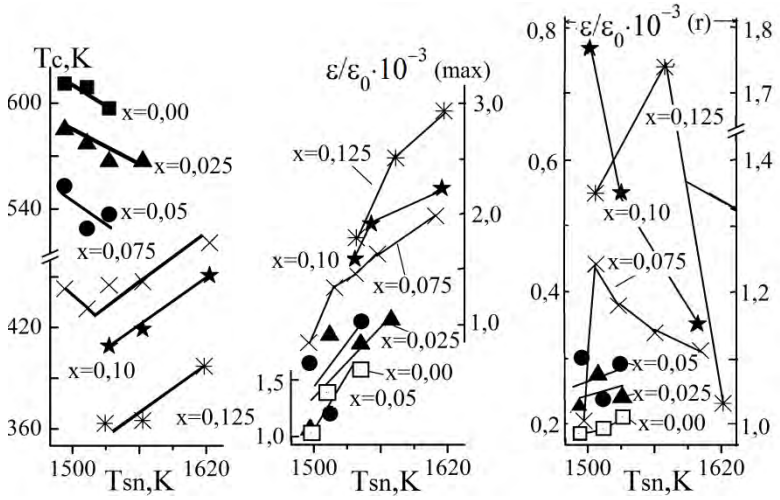


Figure 4 - Зависимости Tc, ε/ε$_0$(max), ε/ε$_0$ (r) от температуры спекания ТР системы (*f*=5МГц).

На рис. 5 показаны зависимости ε/ε$_0$(r, max), T_C и tgδ от x ТР, полученных при разных T_{sn}, в корреляции с ФД (I – P(M$_4$); II – P(M$_4$)+P(M$_2$); III – P(M$_2$); IV P(M$_2$)+K$_2$ V –K$_2$.). Видно, что с увеличением T_{sn} вид кривых сохраняется с экстремумами характеристик на границах MO$_4$ с локальными аномалиями в окрестности других структурных неустойчивостей

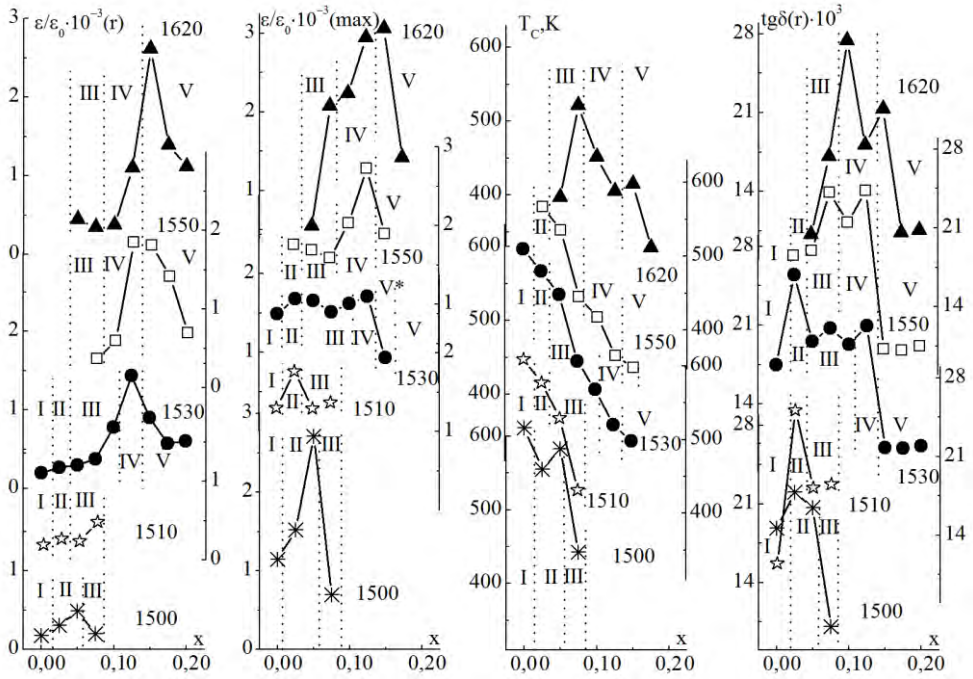


Figure 5 - Зависимости ε/ε$_0$(r), ε/ε$_0$(max), Tc, tgδ от концентрации x ТР системы, полученных при разных T_{sn}(цифры у кривых) (*f*=1МГц).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект № 1927, темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К), СП-1689.2015.3, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Выводы.

Результаты исследования целесообразно использовать при разработке функциональных материалов с участием пироniобата стронция.

Список цитируемой литературы.

1. Nanamatsu S., Kimura M., Doi K., Takahashi M. Ferroelectric Properties of $Sr_2Nb_2O_7$ Single Crystal// J. Phys. Soc. Japan. 1971. V.30. № 1. P. 300-301.
2. Nanamatsu S., Kimura M., Kawamura T. Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric $A_2B_2O_7$ (A= Sr, B=Ta, Nb) Crystals and their Solid Solution// J. Phys. Soc. Japan. - 1975. V.38. № 3. P. 817-824.
3. Nanamatsu S., Kimura M. Ferroelectric Properties of $Ca_2Nb_2O_7$ Single Crystal// J. Phys. Soc. Japan. 1974. V.36. P. 1495.
4. Carpy A., Amestoy P., Galy J. Chime Minerale. – Contribution a L'etude du pyroniobate de calcium $Ca_2Nb_2O_7$// C. R. Acad. Sc. Paris. 1972. T.275. Serie C. P. 833-835.
5. Matthias B.T., Remeika J.P. Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates// Phys. Rev. 1951. V. 82. № 5. P. 727-729.
6. Cross L.E., Nicholson B.J. The Optical and Electrical Properties of Single Crystals of Sodium Niobate// Phil. Mag. 1955. V. 46. P. 453-456.
7. Веневцев Ю.Н., Полипов Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария// Химия. М. 1985. 256С.
8. Glazer A.M., Megaw H.D. Studies of the Lattice Parameters and Domains in the Phase Transitions of $NaNbO_3$// Acta Cryst. - 1973. - V. A29. - P. 489-494.
9. Ning H., Yan H, Reece M. J. Piezoelectric Stronrium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points// J.Am.Ceram. Soc. 2010. V. 93. pp. 1409-1413.
10. Leitner J., Hampl M., Ruzicka K., Straka M., Sedmidubsky D., Svoboda P. Heat capacity, enthalpy and entropy of strontium niobate $Sr_2Nb_2O_7$ and calcium niobate $Ca_2Nb_2O_7$// Thermochimica Acta. 2008. V. 475. pp. 33–38.
11. Cheon C.I. , Joo H.W. , Chae K.-W. , Kim J.S. , Lee S.H. , Torii S. , Kamiyama T. Monoclinic ferroelectric $NaNbO_3$ at room temperature: Crystal structure solved by using super high resolution neutron powder diffraction// Mat. Letters. 2015. V. 156. pp.214-219
12. Atuchina V.V., Grivelb J.-C., Korotkova A.S., Zhaoming Zhang Electronic parameters of Sr2Nb2O7 and chemical bonding// J. Sol. State Chem. 2008. V. 181 P. 1285–1291.
13. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Высокая диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталов двухвалентных металлов// ДАН СССР. 1956. Т. 108. № 2. С. 232-235.
14. Исупов, В.А. Диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т.21. № 3. С. 402-410.
15. Takahashi, M. Nanamatsu S., Kimura M. The growth of ferroelectric single crystal Sr2Nb2O7 by means of the floating zone technique// J. Crystal Grouth. -1972. -V.13/14. -P. 681.
16. Ishizawa N., Marumo F. The Crystal Structure of Sr2Nb2O7, a Compound with Perovskite – Type Slabs// Acta Crystallogr. B. 1975. V.31. P. 1912-1915.
17. Yan H.X., Ning H.P., Zhang H.T., Reece M.J. Textured high Curie point piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering// Adv. in Appl. Cer. 2010. V.109. №3. P.139-142.
18. Fu C., Liu H., Chen G., Cai W., Deng X. Microstructure and electric properies of strontium niobate ceramics// Cer. Int. 2012. V.38. P.2601-2603.
19. Yamamoto N., Nakamura M., Sawairi A., Yagi K. Electron microscope studies of incommensurate structure of $Sr_2Nb_2O_7$ and its solid solutions// Ferroelectrics. 1985. V.64. P. 73-78.
20. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Худяева О.Н., Ахназарова В.В., Сахквар Е.В., Раевский И.П. Фазовые переходы и диэлектрические

свойства твердых растворов с анионизбыточным компонентом// Сборник трудов международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2002) 2002. Ч.2. С.70-80.
21. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Ахназарова В.В., Сахквар Е.В. Фазовые состояния в системах $(NaNbO_3)_2$-$Ca_2Nb_2O_7$ И $(NaNbO_3)_2$-$Sr_2Nb_2O_7$ // Сборник трудов международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2003). 2003. P.239-240.
22. Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$, (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$ // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т.11. 10С(в печати).
23. Titov V.V., Akhnazarova V.V., Titov S.V., Komarov V.D. Evolution of Fractal Grain Structures in $NaNbO_3$-$Ca_2Nb_2O_7$ and $NaNbO_3$-$Sr_2Nb_2O_7$ Systems // Ferroelectrics. 2004. V.298. P.335-339.
24. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Дудкина С.И., Бородин А.В. Влияние температуры синтеза на сегнетоэлектрические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и ниобатов щелочных металлов // Неорг. мат. 2002. №10. С.1266-1280.
25. Reznitchenko L.A., Alyoshin V.A., Klevtsov A.N., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A. Secondary discontinuous recrystalliztion as a manifestation of the effect of self-organization in niobate ferroelectric ceramics // Ferroelectrics. 2000. V.247(1-3). P.95-105.
26. Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., Балюнис Л.Е., Малицкая М.А. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамических предысторий на вид фазовых диаграмм состав-температура твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия // ЖТФ. 2002. Т.47. №6. С.772-776.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРОУПРУГИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Ивашов И.В., Лобанов С.М., Семёнов А.С.
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29, Россия
e-mail: semenov.artem@googlemail.com

Методом двухуровневой гомогенизации определены эффективные свойства и гистерезисные кривые для поликристаллических сегнетоэлектроупругих материалов при электрическом, механическом и комбинированном нагружении. В модели учитывается диссипативный характер движения доменных стенок и наличие терагональной, ромбоэдрической и орторомбических фаз. Использование конечно-элементной гомогенизации позволяет учесть взаимное влияние кристаллитов внутри поликристалла, что позволяет корректно описать изменение эффективных свойств материала вблизи морфотропной границы. Предложенный метод может быть использован для поиска оптимальных композиций многофазных бессвинцовых аналогов сегнетокерамик.

MODELING OF NONLINEAR BEHAVIOR OF POLYCRYSTALLINE FERROELECTRIC/FERROELASTIC MATERIALS BY MEANS OF FINITE ELEMENT HOMOGENIZATION

Ivashov I.V., Lobanov S.M., Semenov A.S.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

A two-scale homogenization method was used to obtain the effective properties and the hysteresis loops of polycrystalline ferroelectric/ferroelastic materials under electrical, mechanical and combined loads. The model takes into account a dissipative domain wall motion and a presence of tetragonal, rhombohedral and orthorhombic phases. The usage of a finite element homogenization allows to account for the interaction of crystallites within the polycrystal which enables a correct description of the change in the effective material properties near the morphotropic phase boundary. The proposed method can be applied in the search for optimal multiphase lead free compositions.

Поиск новых материалов, которые смогут заменить современные сегнетопьезокерамики на основе свинца (PZT), обладающие высокой токсичностью [1], вследствие чего их использование ограничивается во многих странах, является одним из актуальных современных направлений исследований пьезоактивных материалов. Для большинства электромеханических устройств основными требованями к материалу являются высокое значение пьезоэлектрических коэффициентов, низкая стоимость и устойчивость в рабочем диапазоне температур. Поиск бессвинцовых аналогов, удовлетворяющих указанным критериям, является нетривиальной задачей и проводится, в основном, с помощью экспериментальных методов. Многие работы [2] посвящены исследованию различных композиций бессвинцовой поликристаллической пьезокерамики, которая, в отличие от монокристаллических материалов, является более простой и дешевой в изготовлении. Теоретические работы, в основном, направлены на определение эффективных свойств различных кристаллических решеток методами атомистического моделирования и с помощью теории функционала плотности [3].

В настоящее время отсутствует единая общепринятая макроскопическая модель для поликристаллических сегнетоэлектроупругих материалов, пригодная для описания произвольного многоосного комбинированного переменного электро-механического нагружения. Однако микроэлектромеханические модели обладают экспериментально подтвержденной возможностью достоверного прогнозирования нелинейного поведения сегнетоэлектроупругих монокристаллов. В данной работе представлен способ моделирования макроскопических процессов в сегнетоэлектроупругом материале с помощью

микромеханических моделей [4-6] на основе метода конечно-элементной (КЭ) гомогенизации [7,8].

В отличие от простейших подходов гомогенизации, не учитывающих взаимное влияние монокристаллов друг на друга и основанных на простом осреднении откликов в предположении равенства напряжений и электрических полей во всех монокристаллах [4,5] (приближение Рейсса), или упрощенно учитывающих это влияние при применении самосогласованных моделей [9,10], используемый подход, основанный на рассмотрении представительного объема поликристалла и применении метода конечных элементов (МКЭ) для его анализа, позволяет детально описать взаимное влияние отдельных кристаллитов друг на друга. Это влияние оказывается весьма важным при рассмотрении многофазной структуры и позволяет описать значительное увеличение эффективных пьезоэлектрических свойств поликристалла вблизи морфотропной границы.

Определяющие уравнения микроэлектромеханической модели

В КЭ пакете PANTOCRATOR [11] реализована модифицированная микромеханическая модель сегнетоэлектроупругого материала [4,7], которая позволяет учесть мультидоменную структуру и диссипативный характер движения доменных стенок. Рассмотрим M возможных вариантов кристаллических решеток в одном кристаллите. Например, кристаллит, имеющий двухфазную структуру тетрагональной и ромбоэдрической решеток содержит M = 14 вариантов, соответствующие 6 тетрагональным и 8 ромбоэдрическим направлениям поляризации. Определяя каждому варианту I некоторую объемную долю c_I, выполним осреднение определяющих соотношений по объему кристаллита считая поле напряжений и электрическое поле постоянными (гомогенизация по Фойгту):

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} \\ \mathbf{D} \end{bmatrix} = \sum_{I=1}^{M} c_I \left(\begin{bmatrix} {}^4\mathbf{S}_I & {}^3\mathbf{d}_I \\ {}^3\mathbf{d}_I & \boldsymbol{\kappa}_I \end{bmatrix} \circ \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{E} \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r} \\ \mathbf{p}_\mathbf{r} \end{bmatrix} = \sum_{I=1}^{M} c_I \left(\begin{bmatrix} {}^4\mathbf{S}_I & {}^3\mathbf{d}_I \\ {}^3\mathbf{d}_I & \boldsymbol{\kappa}_I \end{bmatrix} \circ \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{E} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_I \\ \mathbf{p}_I \end{bmatrix} \right) \tag{1}$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}$ - осредненные по объему кристаллита значения тензора деформаций, вектора диэлектрических смещений, тензора напряжений и вектора электрического поля; ${}^4\mathbf{S}_I, {}^3\mathbf{d}_I, \boldsymbol{\kappa}_I$ - тензоры податливости, пьезоэлектрических коэффициентов, диэлектрической проницаемости соответствующие каждому варианту кристаллической решетки I; $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}, \mathbf{p}_\mathbf{r}$ - осредненные по объему кристаллита тензор остаточной деформации и вектор остаточной поляризации; $\boldsymbol{\varepsilon}_I, \mathbf{p}_I$ - тензор остаточной деформации и вектор остаточной поляризации, соответствующие каждому варианту кристаллической решетки I.

Эволюция тензора остаточной деформации и вектора остаточной поляризации $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}, \mathbf{p}_\mathbf{r}$, осредненных по объему кристаллита, может быть описана следующим соотношением:

$$\begin{bmatrix} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_\mathbf{r} \\ \dot{\mathbf{p}}_\mathbf{r} \end{bmatrix} = \sum_{I=1}^{M} \dot{c}_I \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_I \\ \mathbf{p}_I \end{bmatrix} = \sum_{\alpha=1}^{N} \dot{f}_\alpha \begin{bmatrix} \boldsymbol{\mu}_\alpha \gamma_\alpha \\ \mathbf{s}_\alpha P_\alpha \end{bmatrix} \tag{2}$$

где, N – количество возможных переходов α из I-ой системы в J-ую, например, для двухфазной структуры из тетрагональной и ромбоэдрической решеток с учетом фазового перехода $N = M(M\text{-}1) = 182$; $\boldsymbol{\mu}_\alpha, \mathbf{s}_\alpha$ - тензор Шмидта и единичный вектор, указывающий направление изменения вектора поляризации для соответствующего перехода α из I-ой системы в J-ую; γ_α, P_α - тензор максимального сдвига и вектор смены полряризации для соответствующего перехода α из I-ой системы в J-ую; $\dot{f}_\alpha$ - функция, определяющая скорость перехода α из I-ой системы в J-ую и зависящая от движущей силы G_c и объемной доли c_I. Возможным вариантом (аналог вязкопластического поведения) функции $\dot{f}_\alpha$, априори удовлетворяющий термодинамическим ограничениям в виде диссипативного неравенства, является [4]:

$$\dot{f}_\alpha = \dot{f}_0 \left| \frac{G_\alpha}{G_c} \right|^{(m-1)} \frac{G_\alpha}{G_c} \left(\frac{c_1}{c_0} \right)^{(1/k)} \tag{3}$$

где $G_\alpha = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_\alpha \gamma_\alpha + \mathbf{E} \cdot \mathbf{s}_\alpha P_\alpha + \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \mathbf{d}_\alpha \cdot \mathbf{E}$ - движущая сила; c_0, k, m - параметры модели.

Пример переключений в монокристалле

Процессы переключения в монокристалле, имеющего однофазную орторомбическую, многодоменную структуру при одноосном электическом нагружении показаны на рис. 1. Монокристалл с орторомбической фазой имеет M = 12 вариантов доменов, 2 типа перехода (60^0, 90^0, 120^0, 180^0) и N = 132 возможных переходов. В начальный момент предполагается наличие всех 12 доменов в равных долях, задаются следующие параметры энергий переключения: $G_c^{60} = 2/3\, G_c^{90} = 1/2\, G_c^{120} = 1/3\, G_c^{180}$.

В начальный момент поведение монокристалла линейное, при достижении значения $G_\alpha = G_c^{60}$ начинаются переключения доменов на 60^0, скорость переходов снижается при насыщении соответствующих доменов. При достижении $G_\alpha = G_c^{90}$ начинаются переключения на 90^0, по окончанию этого процесса остается только 4 варианта доменов. При циклической нагрузке такого монокристалла можно наблюдать явление электрического и электромеханического гистерезиса.

Гомогенизация на уровне поликристалла

Для учета взаимного влияния кристаллитов в поликристалле решение краевых задач осуществляется на основе МКЭ. При решении нелинейных краевых задач используется векторно-потенциальная КЭ формулировка [12], основанная на уравнении виртуальных работ. В качестве представительного объёма поликристалла рассматривается куб, разбитый на некоторое количество КЭ (рис. 2). В каждой гауссовой точке каждого элемента задается материал с определяющими соотношениями (1)-(3) в системе координат, повёрнутой случайным образом. На рис. 2 показан пример представительного объема поликристалла и направления векторов [001] всех монокристаллов. Целью проведения расчетов является определение эффективных значений полей

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{V}\int_V \boldsymbol{\varepsilon}\, dV, \qquad \bar{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{1}{V}\int_V \boldsymbol{\sigma}\, dV, \qquad \bar{\mathbf{D}} = \frac{1}{V}\int_V \mathbf{D}\, dV, \qquad \bar{\mathbf{E}} = \frac{1}{V}\int_V \mathbf{E}\, dV\,. \tag{4}$$

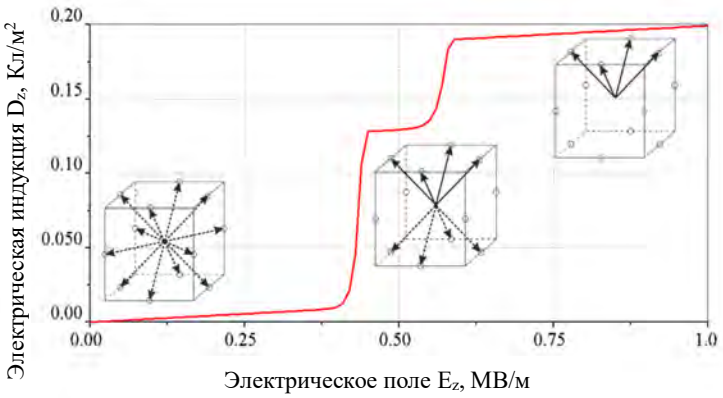


Рис. 1. Зависимость индукции электрического поля от интенсивности электрического поля в монокристалле.

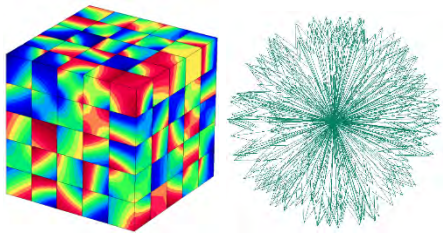


Рис. 2. Пример представительного объема поликристалла сегнетоэлектроэластика с разбиениями на 5x5x5 КЭ (1000 монокристаллов). Слева - поля распределения угловых отклонений осей <001> кристаллов от вертикали, справа - вектора начальной ориентации <001>.

Особый интерес представляет случай наличия нескольких фаз вблизи морфотропной границы поликристалла. Рассматривая поликристалл PZT-5H, который имеет тетрагональную и ромбоэдрическую фазы, можно показать, что значительное увеличение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и остаточной деформации поляризации достигается именно вблизи соотношения фаз 50/50. На рис. 3 показан электромеханический гистерезис полученный моделированием PZT-5H при использовании тетрагональной фазы, ромбоэдрической фазы, а также при использовании и тетрагональной и ромбоэдрической фаз в сравнении с экспериментальными данными [8].

Заключение

Рассмотренный подход моделирования макроскопического поведения поликристаллических сегнетоэлектроупругих материалов позволяет описывать гистерезисные кривые с учетом взаимного влияния различных фаз в поликристалле, предсказывает изменение эффективных свойств поликристалла вблизи морфотропной границы. Рассмотренная модель может быть использована для оценки напряженно-деформированного состояния и прочности элементов конструкций.

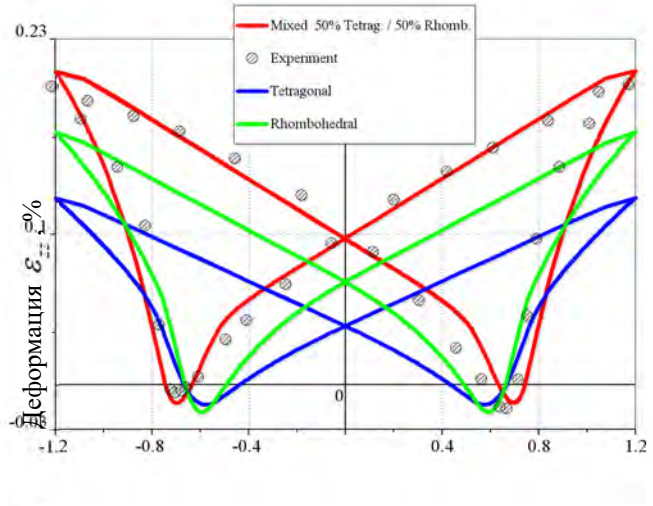


Рис. 3. Сравнение результатов КЭ расчета с экспериментом для PZT-5H.

В дальнейшем планируется проведение расчетных исследований и сопоставление с результатами экспериментов для бессвинцовых сегнетокерамических материалов в вблизи двойных и тройной морфотропных границ BNT-BKT-KNN [2].

Список использованной литературы

1. Rödel J., Jo W., Seifert K., Anton E., Granzow T. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. N. 6. P. 1153–1177.
2. Seifert K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics // TU Darmstadt, 2010.
3. Volker B., Landis C.M., Kamlah M. Multiscale modeling for ferroelectric materials: identification of the phase-field model's free energy for PZT from atomistic simulations // Contin. Mech. Thermodyn. 2011. 23. P. 435–451.
4. Huber J.E., Fleck N.A. Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: theory versus experiment // J. Mech. Phys. Solids. 2001. V. 49. P. 785–811.
5. Belov A.Y., Kreher W.S. Viscoplastic models for ferroelectric ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25, P. 2567–2571.
6. Белоконь А.В., Скалиух А.С. Математическое моделирование необратимых процессов поляризации // М.: Физматлит, 2010. 328с.
7. Семёнов А.С., Бальке Х., Мельников Б.Е. Моделирование поликристаллической пьезокерамики методом конечно-элементной гомогенизации // Морские интеллектуальные технологии. 2011. №3. С. 109–115.
8. Осипова Н.Г., Семенов А.С. Моделирование нелинейного поведения пьезокерамики тетрагональной структуры методами конечно-элементной гомогенизации // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2011. Т. 4. № 134. С. 56-64.
9. Huber J.E., Fleck N.A., Landis C.M., McMeeking R.M. A constitutive model for ferroelectric polycrystals // J. Mech. Phys. Solids. 1999. V. 47, P. 1663–1697.
10. Landis C.M., McMeeking R.M. A selfconsistent constitutive model for switching in polycrystalline barium titanate // Ferroelectrics. 2001. V. 255, P. 13–34.
11. Семёнов А.С. PANTOCRATOR - конечноэлементный программный комплекс, ориентированный на решение нелинейных задач механики // Труды V-ой Межд. конф. "Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения". СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. С. 466-480.
12. Semenov A.S., Liskowsky A.C., Balke H. Return mapping algorithms and consistent tangent operators in ferroelectroelasticity // International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2010, V. 81. P. 1298–1340.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

С.Н.Каллаев[1,2], С.А. Садыков[2], З.М. Омаров[1], А.Р.Билалов[1], А.Я. Курбайтаев[1], Л.А. Резниченко[3], С.В. Хасбулатов[3]

[1]Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия.
[2]Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия.
[3]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, Россия.
e-mail:kallaev-s@rambler.ru

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ с x=0 - 0.30 в области температур 300−800 K. Установлено, что незначительное замещение висмута гадолинием приводит к заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода и увеличению теплоемкости в широкой области температур. Обнаружены дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с x = 0.10 и 0.15 при T≈735K и T≈495K, соответственно. Результаты исследований теплоемкости обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

HEAT CAPACITY AND DIELECTRIC PROPERTIES $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

S.N. Kallaev[1,2], S.A. Sadykov[2], Z.M. Omarov[1], A.J. Kurbaytaev[1], L.A. Reznichenko[3], S.V. Khasbulatov[3]

[1] Institute of Physics, Daghestan Scientific Center, RAS, Makhachkala, Russia.
[2]Dagestansky State University, Makhachkala, Russia.
[3]Southern Federal University, Rostov on Don, 344090, Russia;
e-mail: kallaev-s@rambler.ru

The investigations of the specific heat and the dielectric constant of multiferroic Bi1-hSmxFeO3 with x = 0 - 0.30 in temperatures of 300-800 K. It is found that neznachitelnoe zameschenie bismuth gadolinium leads to a noticeable shift of the antiferromagnetic phase transition temperature and an increase in heat capacity in a wide temperature range. Additional anomalies detected characteristic of phase transitions, the temperature dependences of the heat capacity and the dielectric constant for compositions with x = 0.10 and 0.15 at T≈735K and T≈495K, respectively. The results of the specific heat studies are discussed, together with the data of structural studies.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: Грант Президента РФ № МК-3232-2015-2; темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части Госзадания).

В последние годы проявляется повышенный интерес к соединениям на основе феррита висмута $BiFeO_3$, ввиду того, что эти материалы являются перспективными для создания различных магнитоэлектрических устройств и обладают сильной взаимосвязью структуры с магнитными и электрическими свойствами. Одним из достоинств $BiFeO_3$ являются экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического (при T_c~1083K) и антиферромагнитного (при T_N~643K) фазовых переходов [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу R3c. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. При T_c~1083K имеет место фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую фазу Pbnm [1]. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Одним из методов разрушения его пространственно-модулированной спиновой структуры, который приводит к появлению магнитоэлектрического эффекта, является допирование феррита висмута редкоземельными элементами.

Исследования керамических составов $BiFeO_3$ допированных редкоземельными элементами с помощью структурных, электрических и магнитных методов посвящено большое количество работ, анализ которых представлен в обзорах [2,3]. Однако природа высокотемпературных фазовых переходов в таких неоднородных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным. Калориметрические исследования в широкой области температур позволяет регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о характере физических явлений в исследуемых материалах. В частности, исследование теплоемкости твердых растворах $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$, насколько нам известно, вообще не проводилось.

В данной работе приведены результаты исследований теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ различного состава в широкой области температур 300-800К.

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ с x=0 - 0.30. Керамики были получены по обычной керамической технологии, путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1=800^0$C, второго - $T_2=800\text{-}850^0$C. Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания, лежащих в интервале 900°C-950^{0}C. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на $Fe_{K\alpha}$ и $Cu_{K\alpha}$ излучении в диапазоне температур 300-1000К. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89-94)% плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90-95)%, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 *F1 Phoenix*® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4мм и толщиной 1мм. Скорость изменения температуры 5К/мин. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Для измерения диэлектрической проницаемости использовался измеритель LCR-78110G. Образцы имели форму плоских конденсаторов с электродами из серебряной пасты.

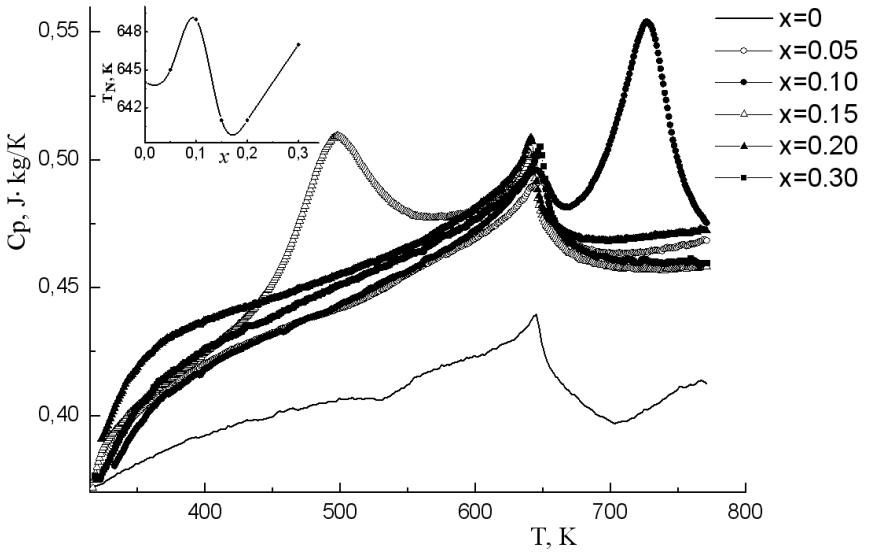


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости C_p мультиферроиков $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (где x=0 - 0.30)

Результаты исследований теплоемкости C_p мультиферроиков $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (где x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30) в интервале температур 300- 800К представлены на рис. 1. На основании результатов исследования теплоемкости построена фазовая диаграмма T_N - x для системы Bi_{1-}

$_xSm_xFeO_3$, которая приведена на вставке рис.1. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях теплоемкости на всех составах наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N. Причем с увеличением x от 0 до 0.10 и от 0.20 до 0.30 температура T_N смещается в область высоких температур, а для составов с $0.10 < x \leq 0.20$ T_N смещается в область низких температур. Легирование феррита висмута $BiFeO_3$ самарием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур.

На температурных зависимостях теплоемкости для составов с x=0.10 и 0.15 наблюдается вторые аномалии, характерные для фазовых переходов, при температурах T≈735K и T≈495K, соответственно. Согласно результатам исследований методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и термического анализа [4,5], аномальное поведение C_p в области температур T≈735K и T≈495K, может быть обусловлено смещением сегнетоэлектрического фазового перехода при замещение висмута самарием. Из рисунков 1, что для состава x= 0.15 аномалия теплоемкости в области T≈495K имеет размытый характер. Согласно [7] в твердых растворах $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ромбоэдрическая симметрия структуры сохраняется до x=0.10, а в составах $0.10< x <0.20$ наблюдается морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в моноклинную фазу причем твердый раствор с x=0.15 наряду с ромбоэдрической фазой содержит промежуточную фазу, отличную от моноклинной фазы керамики с x=0.20. Таким образом в случае $x\geq0.15$ в области температур $T<T_N$ может реализоваться размытый сегнетоэлектрический фазовый переход с образованием областей с полярной структурой, которые наблюдались в этих образцах рентгеновскими исследованиями [7].

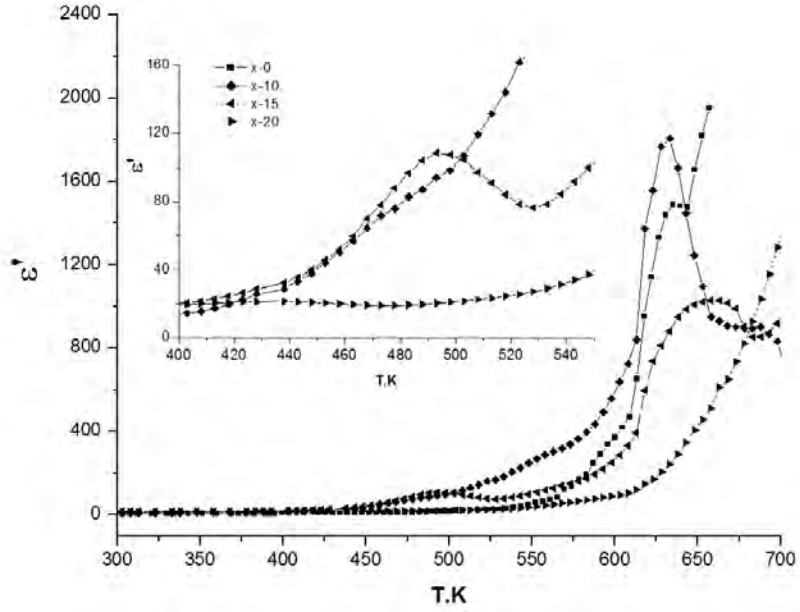


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x=0-0.20)

Следует отметить, что наличие фазового перехода с образованием областей с моноклинной структурой обнаружено также в «чистом» $BiFeO_3$ при высоких гидростатических давлений $3.5< p <10$GPa [8].

На рис. 2 приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости ε' керамики $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ в области температур 300- 800K. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости на в сех составах наблюдаются аномальное поведение в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N. Причем величина ε' уменьшается с увеличением концентрации самария. На температурных зависимостях ε' для состава 0.15 наблюдается вторая аномалия, характерная для фазового перехода, при той же температуре, которая отмечалась на зависимости C_p от T (Рис.1) T≈495K. Заметная зависимость ε' от частоты при $T> T_N$, по-видимому, обусловлена проводимостью образца при высоких температурах. На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' керамики $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ при различных частотах. Как видно из рисунка максимум ε' при T≈495K имеет характерный для релаксоров частотно-

зависимый характер, причем этот максимум с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине.

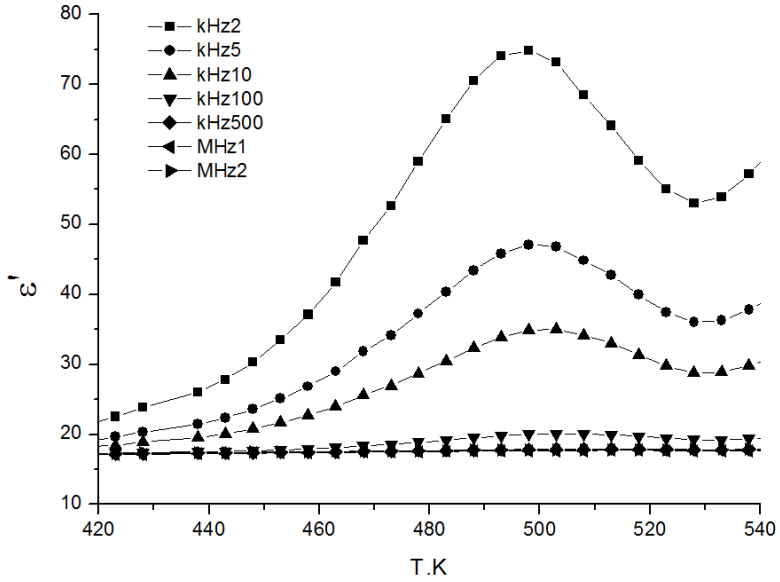


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ при различных частотах измерения.

Следует отметить, что релаксорное поведение поликристаллического $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ для составов $x \geq 0.15$ отмечалось также в работе [9].

Таким образом, результаты исследований $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ показывают, что легирование феррита висмута редкоземельным элементом самарием приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в широкой области температур и заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода. Обнаруженные на температурных зависимостях аномалии теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с $x = 0.1$ и 0.15 и их анализ совместно с данными структурных исследований свидетельствуют о том, что они могут быть обусловлены смещением сегнетоэлектрического фазового перехода в область низких температур. Причем при $T \approx 495K$ для состава с $x = 0.15$ наблюдается аномалия характерная для размытого сегнетоэлектрического перехода (сегнеторелаксора).

[1] Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ **6**, 2936 (1965).
[2] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
[3] V V Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I . Makoed, A. F. Ravinski, and V V Moshchalkov. J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 125002 (2012)
[4] J.-B. Li, G.H. Rao, Y. Xiao, J.K. Liang, J. Luo, G.Y. Liu, J.R. Chen. Acta Mater. **58**, 3701 (2010).
[5] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pocorny, I. Sterianoy.J. Mater. Sci. **44**, 5102 (2009).
[6] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис. С.А. Садыков. ЖЭТФ **138**, 475 (2010).
[7] С.В. Титов, К.П. Андрюшин, В.А. Алешин, Л.А. Шилкина, В.М. Шабанов, В.В. Титов, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко. Тр. Первого Междунар. междисциплинар. симп. ”Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения“ (LFFC-2012). Ростов-на-Дону, 2012. С. 298−303.
[8] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel. Phys. Rev. B **79**, 184 110 (2009).
[9] E. Palaimiene, J. Macutkevic, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, and J. Banys. Applied Physics Letters **106**, 012906 (2015).

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ $(1-x)BaTiO_3–(x)CaTiO_3$.

Карюков Е.В., Панич А.А., Свирская С.Н., Васильев И.В.
Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» ЮФУ
Ул. Мильчакова, 10, г. Ростов-на-Дону, Россия, 344090
piezo@sfedu.ru

В настоящий момент в гидроакустике используются пьезокерамические материалы на основе твердых растворов систем $BaTiO_3$-$CaTiO_3$. Пьезоэлементы на основе этих фаз широко используются для изготовления пьезодатчиков, работающих в режиме излучения и приёма. Не обладая рекордными значениями диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, эти материалы привлекают внимание разработчиков конечных изделий стабильностью электрофизических свойств во времени и в процессе циклически изменяющихся нагрузок. Однако, промышленное изготовление этого материала характеризуется высокими температурами спекания, что приводит к значительному количеству брака и плохой воспроизводимости свойств от партии к партии. Ниже описываются результаты, позволяющие говорить о возможности не только уменьшения температуры спекания, но и об улучшении параметров изделий.

В настоящее время основным способом получения фаз кислородно-октаэдрического типа остаётся метод твердофазных реакций (МТФР). Синтез исходных пьезофаз осуществляется из карбонатов бария, кальция и кобальта, которые взаимодействуют с оксидом титана при высоких температурах в течение продолжительного времени. К трудно устранимым недостаткам МТФР относятся следующие: высокая температура активации процесса, низкая скорость твёрдофазных реакций, многостадийность процессов, полидисперсность порошкообразных продуктов реакций и т.д.. В связи с этим, керамика, изготовленная из такой шихты, имеет неоднородную макроструктуру (размер и форма зёрен; размер, форма и концентрация пор), а также различный состав поверхности и объёма зёрен [1]. Это приводит к разбросу значений электрофизических параметров (ЭФП), плотности и механических характеристик образцов даже в пределах одной партии. Указанные недостатки стимулируют разработку альтернативных методов синтеза указанных фаз и новых технологий изготовления керамических изделий с совокупностью заданных свойств.

Субмикронные и наноразмерные порошки сегнетоэлектрических фаз могут быть получены конденсационными (гель – технология, криогенный метод, охлаждение паров при высоких степенях пересыщения) и дисперсионными (помол на коллоидных мельницах, термический или механический удар) способами. Несмотря на различный характер физико – химических процессов, протекающих при формировании высокодисперсных фаз, их результатом является получение высокодефектных частиц, характеризующихся, по сравнению с микрочастицами, значительно более высоким запасом внутренней энергии. В связи с этим, все возможные фазовые переходы в субмикронных и нанодисперсных системах протекают при более низких температурах, чем в случае с микросистемами. С уменьшением размеров кристаллитов изменяются объёмы, симметрия, пространственные группы элементарных ячеек синтезируемых фаз, а материалы на их основе приобретают новые свойства, либо утрачивают известные [2].

В данной работе пьезоматериал ТБК-3 был получен следующими методами:

1) Традиционным методом твердофазных реакций (МТФР) с использованием в качестве прекурсоров выпускаемых промышленностью карбонатов бария, кальция, кобальта и оксида титана.

2) Методом твердофазных реакций с использованием в качестве прекурсоров заранее синтезированных фаз $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$, карбоната кобальта.

3) Альтернативным методом, включающим использование высокоактивных прекурсоров – гидроксидов титана, бария и кальция. Механохимическая активация процесса осуществлялась с помощью мельницы сверхтонкого измельчения планетарного типа.

Порошки, полученные разными методами, прессовались при давлении 300-350 кг/см^2 в прессзаготовки, которые подвергались термической обработке (синтезу) в течение 2-4 часов

при температурах 1200-1350ºС с шагом 25ºС. Полученные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL`XTRA. Было установлено, что структура типа перовскит формируется для образцов, полученных методом 3, уже при температуре 1150ºС (выдержка 2 часа), в то время как для образцов, полученных методами 1 и 2, при температурах 1325ºС и 1250 ºС соответственно (выдержка 4 часа).

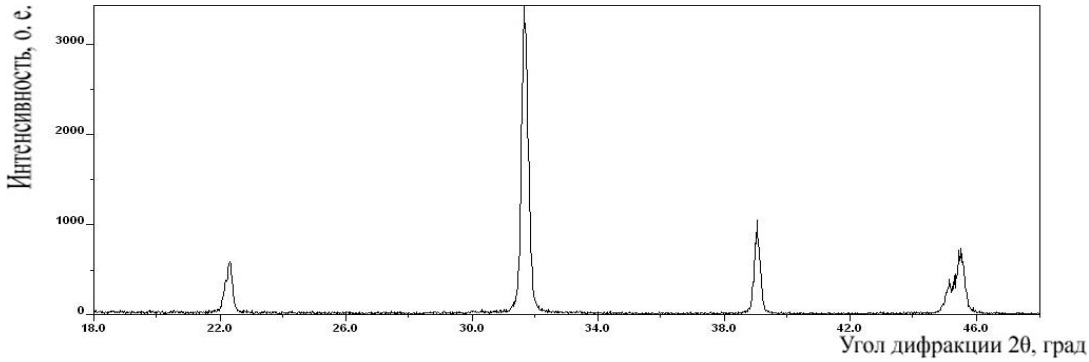


Рисунок 1- Рентгенограмма синтезированного при 1150ºС пьезоматериала (изотермическая выдержка 2 часа) ТБК-3 методом 3.

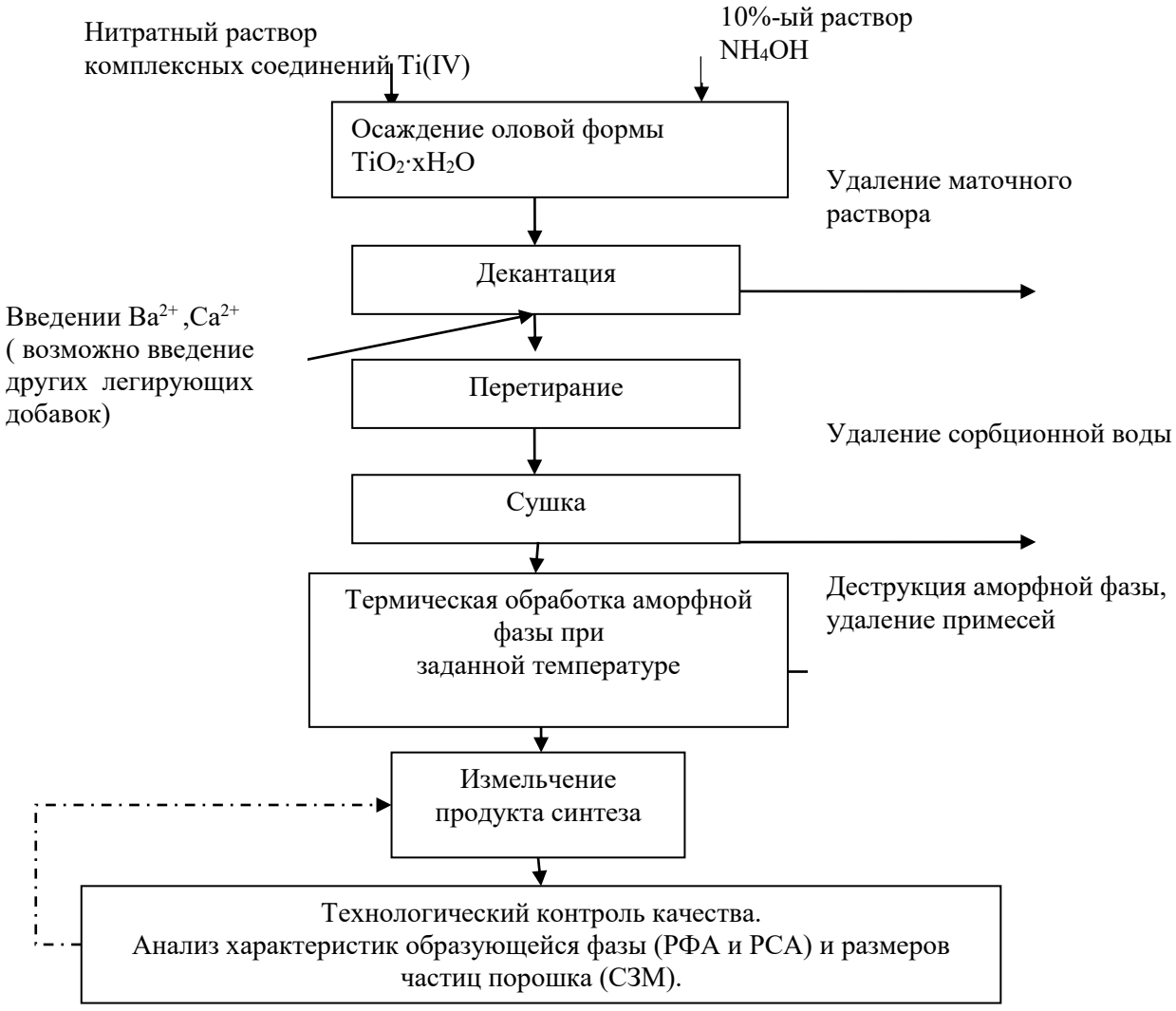


Рисунок 2- Принципиальная технологическая схема формирования фаз системы $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ методом 3.

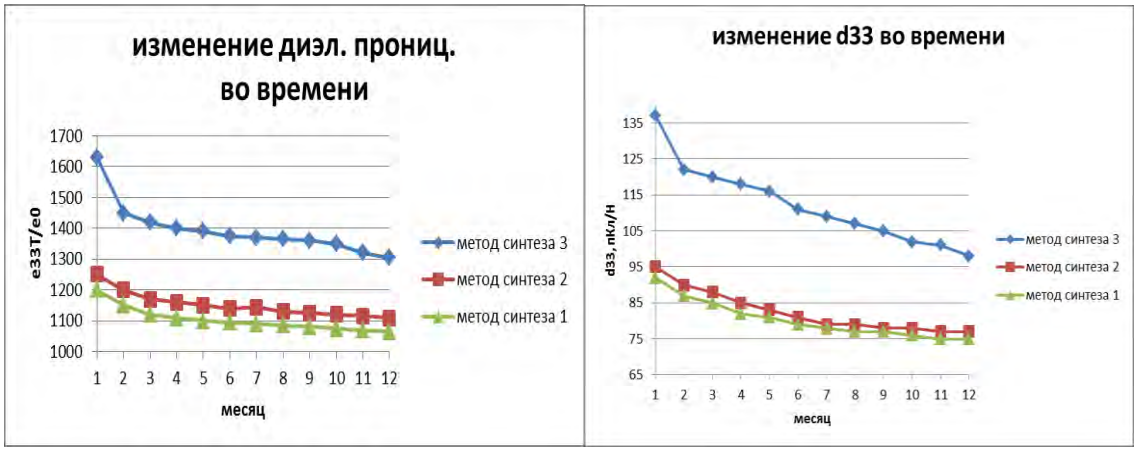
После помола из полученного синтезированного материала обычным керамическим методом были изготовлены образцы стандартных размеров (температура спекания 1325˚С, τ= 3 часа для образцов, полученных методом 3, 1375˚С τ = 3 часа для образцов, полученных

методами 1 и 2). Электрофизические параметры керамики ТБК-3, изготовленной из шихты, синтезированной различными методами, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Электрофизические параметры керамики ТБК-3.

Метод синтеза шихты	Свойства керамики				
	ρ г/см^3	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$	Кр	d_{33} пКл/Н	d_{31} пКл/Н
1	5,3-5,4	1110-1330	0,18-0,25	74-92	42-51
2	5,3-5,5	1180-1440	0,2-0,3	89-95	47-54
3	5,5-5,55	1360-1630	0,34-0,36	132-137	62-68
ГОСТ 12370-80	не менее 5,3	1000-1400	не менее 0,2	не менее 83,3	не менее 43,3

Далее были проведены исследования, показывающие характер изменения электрофизических параметров материалов во времени. Для этого, все пьезоэлементы, изготовленные из пьезоматериалов, синтезированных методами 1,2,3, были упакованы и помещены на хранение в термошкаф, температура в котором на все время испытаний должна составлять 25°С. Каждый месяц проводилось измерение электрофизических параметров исследуемых элементов, после чего они возвращались в термошкаф. Характер изменения ЭФП пьезоэлементов представлен на рисунке 3.



А Б

Рисунок 3 – Изменение $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ (А) и пьезомодуля d_{33} пКл/Н (Б) во времени для образцов, изготовленных из пьезоматериала ТБК-3 методами 1,2,3.

Как видно из представленных данных, используя альтернативный низкотемпературный метод синтеза фаз системы $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ и активные прекурсоры, можно изготовить керамические образцы с ЭФП, превосходящими керамику того же состава, изготовленную с использованием традиционных технологии (d_{33} на 35– 45 %). Помимо этого, установлено, что использование активных прекурсоров позволяет снизить температуру синтеза фаз (на 100-175°С) и спекания керамики (на 50°С), увеличить воспроизводимость результатов. Однако, в ходе исследований выявлено, что образцы, изготовленные данным методом, склонны к более быстрому «старению» - изменению основных ЭФП во времени. Данный эффект можно объяснить недостаточным отжигом дефектов в ходе синтеза и, как следствие, образованием более дефектной структуры в ходе спекания пьезокерамических материалов. В дальнейшем планируются исследования с целью нивелировать указанную особенность с помощью увеличения времени синтеза при неизменной температуре, что должно уменьшить количество микронапряжений в конечном продукте.

Литература

1. Ю.Д.Третьяков “Твёрдофазные реакции”, М.Изд.Мир. 1978 с 360.

2. Нестеров А.А., Лупейко Т.Г., Нестеров А.А.,Пустовая Л.Е.”Влияние способа синтеза на электрофизические свойства состава $Pb_{0.76}Ca_{0.24}Ti_{0.94}(Cd_{0.5}W_{0.5})_{0.06}O_3$” Неор.мат.,2004, №12, том 40, стр 1530-1534.

3. В.В.Климов, О.С.Дидковская, Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пироэлектрических и родственных им материалов. Москва 1991.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКАХ ТИПА Pt(111)/Si(001)

А.П. Ковтун[1], С.П. Зинченко[1], А.В. Павленко[1,2]
[1]Южный научный центр Российской академии наук,
344006, г.Ростов-на-Дону, Россия
[2]Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета 344090,Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kovtun.ap@mail.ru

Обсуждаются возможности использования метода оптической рефлектометрии для исследования кинетики формирования пленки в газовом разряде, определения показателей преломления прозрачных пленок на различных подложках и их зависимостей от внешнего электрического поля.

THE POSSIBILITY OF USING OPTICAL REFLECTOMETRY TECHNIQUE FOR THE STUDY OF TRANSPARENT FILMS ON SUBSTRATES SUCH AS Pt(111)/Si(001)

A.P. Kovtun[1], S.P. Zinchenko[1], A.V. Pavlenko[1,2]
[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
[2]Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia

The possibility of using optical reflectometry technique for studying the kinetics of film formation in a gas discharge, to determine the refractive index of transparent films on different substrates and their dependence on the external field are discussed.

В настоящее время уровень развития технологий получения прозрачных пленок с гладкими поверхностями раздела позволяет экспериментальные зависимости интенсивности отраженного сигнала от длины волны, угла зеркального отражении и поляризации падающего монохроматического излучения интерпретировать в рамках простейших надежно апробированных теоретических моделей прозрачной пленки на поглощающей подложке. В докладе обсуждаются дополнительные возможности указанного подхода при исследовании оптических характеристик прозрачных пленок на металлических подложках и выносятся на обсуждение две обнаруженные нами экспериментальные особенности.

В работе [1] на базе угловой зависимости максимумов (минимумов) коэффициента зеркального отражения удалось совместно с рентгеноструктурными данными, с измеренной толщины пленки, доказать, что для длины волны 650 нм полученная пленка ниобата бария стронция эквивалентна монокристаллу. Из модели пленки на подложке, оптическая ось которой перпендикулярна подложке, следует неизменность угловой формы коэффициента отражения, если изменения толщины пленки Δh и показатели преломления при сохранении следующих соотношений (для E-поляризации слева, для H- справа):

$$\Delta h = \lambda \Big/ \left(2\sqrt{n_o^2(\lambda) - \sin^2\theta_s^{(E)}} \right) \qquad \Delta h = \lambda \Big/ \left(2\frac{n_o}{n_e}\sqrt{n_e^2(\lambda) - \sin^2\theta_s^{(H)}} \right)$$

Эти соотношения позволяют при сравнении изменения формы кривой отражения двух поляризаций извлекать информацию об оптической анизотропии толстой пленки. Этот прием предполагается использовать при анализе показателей преломления обыкновенного, n_o, и необыкновенного, n_e, лучей как функции внешнего электрического поля в задачах электрооптики.

В работе [2] обнаружена аномалия в кривой зеркального отражения как функции времени напыления после выключения разряда. При выключении разряда кривая зеркального отражения выходит за огибающие. Это явление в рамках представлений о тепловом

расширении объяснить нельзя. Эти аномалии в работе связываются с моделью роста пленки под некоторым динамическим поверхностным слоем, который существует только в разряде, защищает пленку от высокоэнергетических ионов (напряжения на электродах 1÷2 кВ) и создает условия роста пленки из материала поверхностного слоя подобно тому, как растет кристалл. Обсуждаются возможности использования метода оптической рефлектометрии для исследования кинетики формирования пленки в газовом разряде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-05711 А) и МОН РФ (тема № 213.01-2014/012-ВГ).

Список литературы

[1] А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачев Оптическая анизотропия и диэлектрические характеристики пленок $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ на подложке Pt(111)/Si(001) // Письма в ЖТФ. 2016 (принята к печати).

[2] С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев Особенности роста пленок в разряде с убегающими электронами / Письма в ЖТФ, 2014, том. 30, вып.1, 43-49.

АЛГОРИТМЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ И ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ

Е.В. Кондаков
Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор»Южного федерального университета 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10
e-mail: evg_kv@mail.ru

Приводится описание аппаратуры и алгоритмов определения параметров пьезоэлементов и пьезоматериалов, которые по сравнению со стандартным методом обладает большей точностью и скоростью измерений, достигаемой за счёт подгонки комплексного спектра проводимости одноконтурной эквивалентной схемы к измеренному комплексному спектру. Предложена оригинальная схема быстрого измерения комплексного спектра проводимости, включающая возбуждение образца широкополосным сигналом и полностью цифровую обработку полученного отклика. Приведены результаты натурного применения метода и аппаратуры.

ALGORITHMS AND APPARATUS FOR PIEZOELECTRIC DEVICES AND MATERIALS CHARACTERIZATION

E.V. Kondakov
Scientific Design and Technological Bureau "Piezopribor" of Southern Federal University 344090, Russia, Rostov-on-Don, Milchakova, 10.

Accurate evaluation of piezoelectric resonator characteristic parameters and material constants by equivalent circuit impedance spectra fitting is suggested. Fast admittance spectra measurement circuit is presented. The circuit is remarkable for sample stimulation by spread-spectrum pulse signal and by digital processing of response signal. Experimental results of new and conventional algorithm comparison are presented.

Измерение характеристик пьезоматериалов является неотъемлемой частью всех этапов выпуска пьезоизделий: от исследований новых материалов до выходного контроля пьезоэлементов в серийном производстве. Стандартным методом измерений [1], широко применяемым как в исследованиях [2], так и на производстве [3] является метод "резонанса-антирезонанса", основанный на измерении частотной зависимости модуля проводимости.

Метод состоит в измерении частотной зависимости модуля проводимости (импеданса), пьезорезонаторов стандартных форм, определении характеристических частот: резонанса f_r, антирезонанса f_a, сопротивления на резонансе R_r, ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь на низкой частоте. По этим величинам рассчитываются диэлектрические (относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$), пьезоэлектрические (пьезомодуль d_{31}, d_{33} , коэффициент электромеханической связи K) и механические (добротность Q_M , скорость звука V_1^E , V_3^D) константы. Известный недостаток такого метода состоит в том, что используемые для расчёта величины (f_r, f_a, R_r) не могут быть получены из спектра модуля проводимости непосредственно. Вместо них подставляются частоты максимума f_m и минимума f_n модуля проводимости, а также модуль импеданса на частоте f_m . Однако $f_r \neq f_m$, $f_a \neq f_n$ [1], что порождает систематическую ошибку, относительная величина которой порядка $\left(K \cdot Q_M\right)^{-2}$. Она пренебрежимо мала для материалов с одновременно высокими коэффициентом связи и добротностью, но становится существенной, когда это условие не соблюдается. Такой же недостаток присущ другим аналогичным методам [4,5].

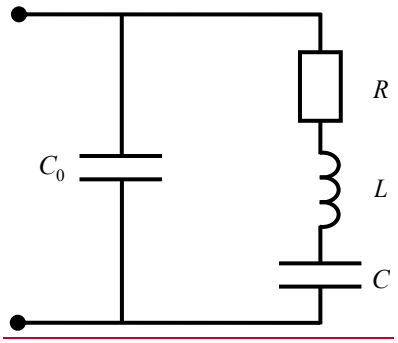
Другой недостаток обусловлен тем, что из всего спектра проводимости, измеряемого в окрестности резонансного промежутка, используются лишь две указанные выше экстремальные точки. Таким образом, информация, содержащаяся в большей части спектра в окрестности резонансного промежутка игнорируется, хотя она может учитываться для снижения случайной погрешности измерений. Это особенно важно для определения f_a, поскольку для образцов с большим электрическим импедансом измерительная схема наиболее восприимчива к наводкам и шумам. Влияние случайных ошибок усугубляется размытостью максимума импеданса у резонаторов с малой параллельной ёмкостью.

В результате развития измерительной техники простота реализации амплитудного метода с использованием генератора и вольтметра утратила актуальность. Получили развитие методы, основанные на измерении комплексного спектра проводимости (импеданса) с последующим определением искомых параметров подгонкой модельного спектра, рассчитываемого для конкретных геометрических форм исследуемого образца [6-8]. Такой подход направлен на измерение диэлектрических, механических и электромеханических характеристик материалов, обладающих низкими значениями K и Q_M, для чего эти характеристики определяются в комплексной форме путём решения систем нелинейных уравнений. Это требует повышенных вычислительных ресурсов, а полученные результаты являются избыточными для цели контроля пьезоэлементов при серийном производстве.

В качестве измерительных устройств в описанных методах, как правило, используются серийно выпускаемые анализаторы импеданса, обладающие превосходной точностью и высокой ценой. Такие приборы (например, Agilent E4980A) обычно построены по схеме "самобалансирующегося моста" [9] и выполняют измерения последовательно на фиксированных частотах. Для установления стационарных колебаний образца на каждой частоте требуется время, пропорциональное его добротности Q_M. Кроме того, из-за ограниченного динамического диапазона таким схемам в процессе перехода от резонанса к антирезонансу требуется дополнительное время на неоднократное переключение поддиапазонов измерения. Поэтому измерение высокодобротных резонаторов стандартными анализаторами импеданса может требовать значительного времени, что также нежелательно в процессе серийного производства.

В работе предлагается аппаратно-программный метод измерений [10], имеющий два существенных отличия. Во-первых, для измерения комплексного импеданса используется оригинальная схема, основанная на возбуждении образца широкополосным импульсным сигналом и полностью цифровой обработке получаемого отклика. Это позволяет измерить весь спектр проводимости в интересующем диапазоне частот за время, сопоставимое с длительностью однократного возбуждения-затухания колебаний в образце. Поскольку используется малая амплитуда возбуждающего напряжения (менее 1 В), при которой образец линеен, её величина не влияет на результат. Поэтому при измерении импеданса $Z = U/I$ можно отказаться от поддержания постоянной амплитуды напряжения или тока (что является основным режимом стандартных анализаторов импеданса). Напротив, параметры цепи подбираются таким образом, чтобы при переходе от резонанса к антирезонансу U и I менялись приблизительно одинаково, что позволяет увеличить вдвое (в логарифмических единицах) динамический диапазон измерительной схемы и отказаться от переключения поддиапазонов в процессе перехода от резонанса к антирезонансу.

Второе отличие предлагаемого метода заключается в способе обработки полученного комплексного спектра. Он состоит из двух этапов. Сначала определяются параметры одноконтурной эквивалентной схемы резонатора (рис. 1) путём подгонки модельного спектра, который может быть представлен в виде (1):



$$\dot{Y}(f) = 2\pi i f\, C_0 \frac{f^2 - if\Delta f - f_a^2}{f^2 - if\Delta f - f_r^2}, \quad (1)$$

Рис. 1. Одноконтурная эквивалентная схема и её комплексный спектр проводимости.

где $f_r = 1/\left(2\pi\sqrt{LC}\right)$ – частота последовательного резонанса, $f_a = f_r\sqrt{1 + C/C_0}$ – частота параллельного резонанса (антирезонанса), $\Delta f = f_r/Q$ – ширина резонансной кривой активной составляющей проводимости по уровню 0,5, $Q = R^{-1}\sqrt{L/C}$ – добротность. Определение перечисленных параметров сводится к задаче дробно–рациональной аппроксимации, которая решается итерационным методом наименьших квадратов [11]. На каждой итерации очередное значение C_0 получается прямым вычислением, а значения f_r, f_a и Δf – путём решения системы трёх линейных уравнений. Процесс считается завершённым, как только относительное изменение искомых величин на очередном шаге становится ниже заданного порога. Качество подгонки определяется остаточным среднеквадратичным отклонением модельного спектра от экспериментального. Полученных параметров эквивалентной схемы, как правило, уже достаточно для применения критериев годности при производственном контроле пьезоэлементов.

Если требуется определение параметров пьезокерамического материала, то оно выполняется на втором этапе по аналитическим выражениям [12,1], известным для стандартных форм образцов, с использованием значений характеристических параметров, найденных на первом этапе.

Была выполнена экспериментальная проверка предложенного метода, результаты которой приведены для образца в виде столбика квадратного сечения размерами 6×6×13,4 мм, изготовленного из пьезокерамики ПКВ-460, с электродами, нанесёнными на торцы. Вследствие низкой ёмкости свободного образца ($C_\text{Т} \approx 50$ пФ) резонансный промежуток достаточно велик, и частотная зависимость модуля проводимости в окрестности частоты антирезонанса очень слаба. Сравнивались два метода определения частоты антирезонанса: первый – как частоты минимума модуля проводимости [1], и второй – как результат дробно–рациональной аппроксимации частотной зависимости комплексной проводимости в полосе частот, охватывающей резонансный промежуток. На рис. 2 приведены гистограммы частоты антирезонанса, полученные сравниваемыми способами по серии из 128 повторных измерений. Видно, что применение предлагаемого метода даёт уменьшение разброса на порядок. Систематическое смещение результата подгонки в сторону низких частот обусловлено тем, что частота параллельного резонанса канонической эквивалентной схемы ниже частоты минимума модуля проводимости f_n [1].

Таким образом, процедура подгонки параметров эквивалентной схемы под измеренный комплексный спектр проводимости позволяет, во-первых, за счёт устранения систематических погрешностей в определении f_r, f_a расширить область применения стандартной методики [1] в сторону низких значений K, Q_M. Во-вторых, значительно уменьшает случайную ошибку определения f_a у образцов с малой параллельной ёмкостью. Малое время получения спектра проводимости, обусловленное оригинальной измерительной схемой, позволяет существенно повысить скорость контроля параметров пьезоэлементов в условиях производства. В то же

время комплексный спектр, полученный предложенной измерительной схемой, может быть обработан и другими методами [6], что в принципе позволяет использовать её для определения параметров пьезокерамических материалов в комплексной форме в лабораторных условиях.

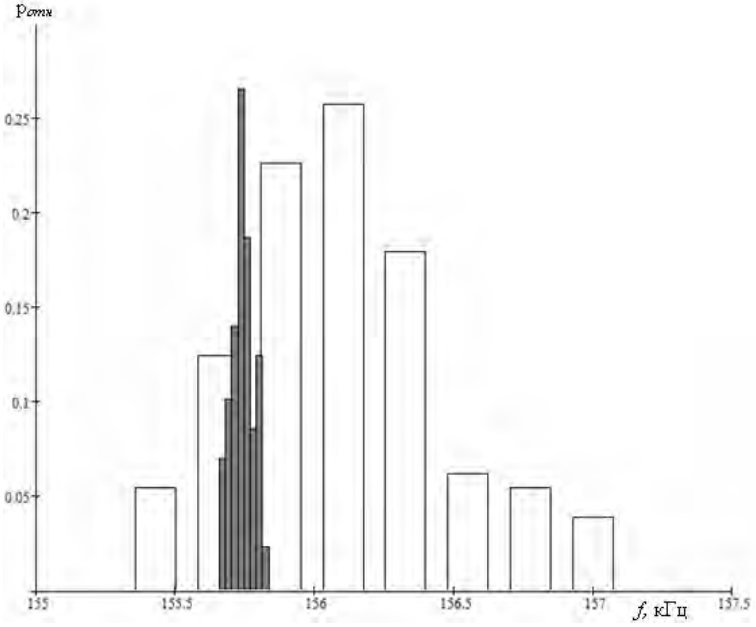


Рис. 2. Гистограмма частоты антирезонанса:
светлые столбики – стандартный метод, тёмные столбики – предлагаемый.

Список литературы

1. ОСТ 11-0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введён 01.01.1988. —140 с.
2. К.П. Андрюшин, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, К.П. Андрюшин, А.В. Павленко, А.В. Турик. Бессвинцовые сегнетоэлектрические материалы с широким спектром показателей механической добротности, диэлектрической и пьезоэлектрической активности // Конструкции из композиционных материалов 2011 №02 М.: ФГУП ВИМИ. — 85 с. — ISSN 2073-2562.
3. ООО «Аврора-ЭЛМА». Справочный каталог. (http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo_catalog.pdf)
4. IEC 60483(1976): Guide to dynamic measurements of piezoelectric ceramics with high electromechanical coupling.
5. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176 – 1987.
6. M. Alguero, C. Alemany, L. Pardo and A. M. Gonzalez. Method for Obtaining the Full Set of Linear Electric, Mechanical and Electromechanical coefficients and All Related Losses of a Piezoelectric Ceramic. J. Am. Ceram. Soc. 87 (2), 209 (2004).
7. C. Alemany, L. Pardo, B. Jime´nez, F. Carmona, J. Mendiola, and A. M. Gonza´lez. Automatic Iterative Evaluation of Complex Material Constants in Piezoelectric Ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys., 27, 148–55 (1994).
8. C. Alemany, A. M. Gonza´lez, L. Pardo, B. Jime´nez, F. Carmona, and J. Mendiola. Automatic Determination of Complex Constants of Piezoelectric Lossy Materials in Radial Mode Ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys., 28, 945–56 (1995).
9. Agilent Impedance Measurement Handbook. A guide to measurement technology and techniques 4th Edition. 2013. (http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf)
10. Пат. 2584719 РФ. Е.В. Кондаков, Н.М.Иванов, Ю.К. Милославский.
11. Н.Н. Калиткин. Численные методы. М.: Наука, 1978.
12. Пьезокерамические преобразователи. Справочник. Под ред. С.И. Пугачева. Л.: Судостроение, 1984.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦТС, ОБЛАДАЮЩЕЙ СТЕКЛО-ДИПОЬНЫМ СОСТОЯНИЕМ

Г.М. Константинов, Я.Б. Константинова, Н.А. Швецова, А.Н. Рыбянец
НИИ Физики Южного Федерального университета
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
E-mail: georgy.konstantinov@yandex.ru

В сегнетокерамическом твердом растворе на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) обнаружено состояние, аналогичное стекло-дипольному. Ранее проведенные исследования показали, что наряду с ромбоэдрической и тетрагональной фазами, свойственными области морфотропного перехода (ОМП), в этом материале присутствует псевдокубическая неполярная фаза. Исследование воздействия электрического поля на структурные параметры керамики, обладающей стекло-дипольным состоянием, составляет предмет настоящей работы.

THE ELECTRIC FIELD INFLUENCE ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF FERROELECTRIC CERAMICS BASED ON PZT WITH A DIPOLE GLASS STATE

G.M. Konstantinov, Ya.B. Konstantinova, N.A Shvetsova, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachki Ave, 344090, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: georgy.konstantinov@yandex.ru

In ferroelectric solid solution on based on the zirconate-titanate lead (PZT) discovered a state, similar glass-dipole. Earlier studies have shown that along with the rhombohedral and tetragonal phases, typical of the morphotropic transition region (MTR), this material is present pseudocubic non-polar phase. Research of influence of electric field on the structural parameters of ceramics with glass-dipole state is the subject of the present work.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в [1] мы сообщали об обнаружении в сегнетокерамике на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) состояния, аналогичного стекло-дипольному состоянию. Нами было изучено поведение структурных параметров этой керамики под воздействием высоких температур, установлено, что в широкой температурной области в этой керамике наблюдается псевдокубическая непараэлектрическая фаза. В работе были исследованы особенности поведения структурных параметров керамики при различных температурах.

Целью настоящей работы является исследование влияния электрического поля на структурные параметры сегнетокерамики на основе ЦТС, в которой в широком температурном интервале наблюдается стекло-дипольное состояние. Объектом исследования служили керамические образцы материала ПКР-7М. Этот материал характеризуется экстремально высокими пьезоэлектрическими параметрами (коэффициент электромеханической связи K_P достигает значения 0.75). Поведение электрофизических характеристик этого материала при различных воздействиях изучено нами в [2]-[4].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы материала ПКР-7М были получены по обычной керамической технологии и представляли собой диски диаметров 10 и толщиной 1 мм. До проведения исследования кристаллической структуры все образцы отжигались при температуре 600^0C в течение трех часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Эта процедура проводилась для устранения эффекта влияния механической обработки поверхности образцов.

Влияние электрического поля на структурные параметры изучаемой пьезокерамики изучалось непосредственно в момент подачи поля на образец, помещенный в дифрактометр. Эксперименты проводились на дифрактометре ДРОН-3М с использованием отфильтрованного Cu K_α излучения. Исследовались дифракционные пики типа 200 и 222, съемка проводилась в дискретном режиме с шагом сканирования 0.01 град по углам 2Θ и с временем экспозиции в каждой точке, соответственно, 50 и 90 с. Для повышения достоверности результатов, полученные экспериментально дифракционные профили обрабатывались на компьютере при помощи аппроксимации одиночных дифракционных отражений симметричными колоколообразными функциями типа Коши.

При проведении экспепериментов образцы помещались на гониометр в стандартный держатель плоских образцов. Исследуемая поверхность дискообразных керамических образцов покрывалась тонким аквадаговым (суспензия мелкодисперсного графита) электродом, рпактически прорзрачным для используемого рентгеновского излучения. на другую плоскую сторону дискообразных образцов электрод наносился вжиганием серебросодержащей пасты. Для предотвращения электрического пробоя по воздуху, края образцов заливались парафином.

После помещения образца в стандартный держатель плоских образцов одним из электрических контактов служила заземленная поверхность держателя, вторым контактом служила специальная пружина, помещенная в текстолитовую пластину. Эта пружина при проведении рентгеноструктурных экспериментов прижимала образец к поверхности держателя, выведенной на ось гониометра. Описанная система подачи электрического поля на плоский дискообразный образец позволяла прикладывать непосредственно в момент проведения рентгеноструктурных экспериментов электрическое поле напряженностью до 50 кВ/см.

Применение стандартного держателя плоских образцов из комплекта к гониометру позволило надежно фиксировать исследуемую поверхность образцов на оси гониометра, что обеспечивало фокусировку по Брэггу-Брентано при подаче электрического поля в момент проведения рентгеноструктурных экспериментов. В результате можно было наблюдать изменения структурных параметров, вызванные электрическим полем в кристаллитах керамики, расположенных кристаллографическим плоскостями перпендикулярно вектору электрического поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В предыдущих работах экспериментально удалось установить, что при комнатной температуре в образцах керамики ПКР-7М сосуществуют тетрагональная (Т) и ромбоэдрическая (R) фазы, наряду с псевдокубической непараэлетрической фазой. R и Т фазы свойственны области мофротропного перехода в системах твердых растворов на основе ЦТС [4].

С ростом напряженности электрического поля, прикладываемого к керамическому образцу материала ПКР-7М, наблюдалось перераспределение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующее отличным от 180-градусных доменным переориентациям. При росте напряженности электрического поля, приложенного к образцу, происходит постепенное увеличение интенсивности дифракционного максимума 002 Т фазы и уменьшение интенсивности дифракционного максимума 200 Т фазы. Наряду с этим, отмечается общее смещение всего профиля типа 200 в сторону малых углов дифракции и расщепление максимума 002 Т-фазы на две составляющие. Это расщепление является следствием фазового перехода из псевдокубической фазы в дополнительную тетрагональную фазу под действием электрического поля.

На рис.1 показаны зависимости структурных параметров (параметры ячеек двух тетрагональных фаз c_{T1}, c_{T2}, параметр псевдокубической фазы $a_{Пк}$, параметр R фазы a_R, спонтанные деформации тетрагональных фаз δ_{T1} и δ_{T2}) от напряженности приложенного электрического поля. Анализ полученных дифракционных картин позволил сделать вывод о фазовом переходе под влиянием электрического поля из псевдокубической ($П_к$) фазы в дополнительную тетрагональную ($Т_2$) фазу. По всей видимости, существование в керамике ПРК-7М стекло-дипольного состояния приводит к тому, что под действием электрического

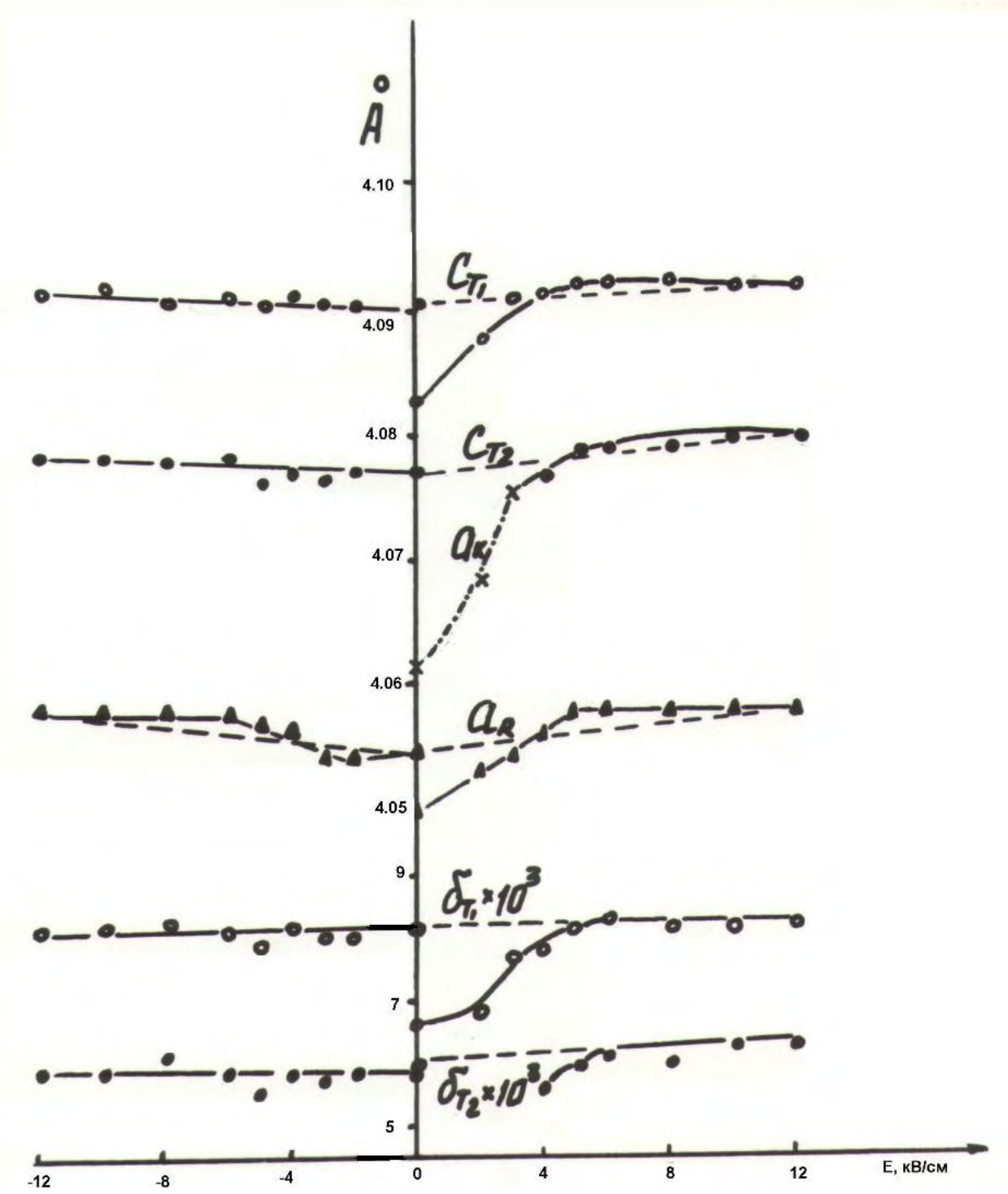


Рис.1 Зависимость структурных пеараметров (параметры элементарных ячеек двух тетрагональных фаз c_{T1}, c_{T2}, параметр элементарной ячейки псевдокубической фазы $a_{Пк}$, параметр элементарной ячейки R фазы a_R, однородные параметры деформации тетрагональных фаз δ_{T1} и δ_{T2}) от напряженности приложенного поля в пьезокерамике ПКР-7М

поля мелкие полярные кластеры, составляющие $П_к$ фазу, разрастаются до размеров обычных доменов. При этом симметрия фазы меняется на тетрагональную (фаза T_2). Образовавшаяся таким образом T_2 фаза имеет параметр решетки a_{T2} близкий к параметру решетки a_{T1} фазы T_1,

которая имела место до приложения электрического поля. Под влиянием поля домены фаз T_1 и T_2 выстраиваются векторами спонтанной поляризации вдоль вектора поля, что подтверждается наблюдаемыми экспериментально зависимостями интегральных интенсивностей от напряженности поля.

Таким образом, экспериментально установлено, что в результате действия электрического поля в образце керамики ПКР-7М происходит фазовый переход из псевдокубической фазы в тетрагональную T_2 фазу, отличную по параметрам решетки от тетрагональной T_1 фазы, присутствующей в образце до приложения электрического поля.Такой переход не может осуществиться для обычного параэлектрического состояния при достигаемой в эксперименте напряженности поля (до 12 кВ/см). Следовательно, причина рассматриваемого явления заключена в особой природе псевдокубической $П_к$ фазы, присутствующей в образце. Предположение о непараэлектрическом релаксорном характере этой фазы позволяет объяснить возможность наблюдаемого фазового перехода при невысоких значениях напряженности поля. Воздействие электрического поля на микроскопические кластеры полярной фазы, имеющие первоначально переменное во времени направление спонтанной поляризации, приводит к поворотам вектора спонтанной поляризации вдоль вектора поля, слиянию кластеров и образованию обычных сегнетоэлектрических доменов T_2 фазы. Направление вектора спонтанной поляризации в таких доменах совпадает с направлением приложенного электрического поля.

Полученные экспериментальные результаты являются прямым подтверждением существования стекло-дипольного состояния в области размытия сегнетоэлектрического перехода в материале ПКР-7М.Это состояние действительно характеризуется присутствием малых полярных кластеров и их разрастанием в процессе поляризации до размеров обычных доменов.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с результатами наблюдения доменной структуры материала ПКР-7М в растровом электронном микроскопе [5]. В этой работе отмечено, что в отсутствие электрического поля доменная структура не выявляется. Приложение электрического поля ведет к формированию четко наблюдаемой доменной структуры.

1. Konstantinov G.M., Rybyanets A.N., Konstantinova Y.B., Shvetsova N.A., Svetlichnaya N.O. Diffusion of Ferroelectric Phase Transition and Glass-Dipole State in the PZT-Based Solid Solutions // Monograph «Advanced Materials. Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications». Ivan A. Parinov Shan-Hsyung Chang Vitaly yu. Topolov Editors. ISBN 978-3-319-26322-9 ISSN 0930-8989 Springer Cham Heidelbergtional Publishing Switzerland, 2016, chapter 16, p.229-245.

2. Konstantinov G.M., Rybyanets A.N., Konstantinova Y.B., Shvetsova N.A. Physical properties of multicomponent solid solution based on PZT with strong phase transition diffusion. // Proceedings of the International Meeting LFPM-2014 «Physics of lead free piezoactive and relative materials (Analysis of current state and prospects of development)» 2-6 september 2014, Rostov-on-Don – Tuapse, Issue 3, Vol.2, p. 80-94.

3. Konstantinov G.M., Rybyanets A.N., Konstantinova Y.B., Shvetsova N.A. Relationship between structural defects and physical properties of PZT- based ferroelectric ceramics. // Abstracts of 2014 International Symposium on “Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA 2014). Khon Kaen, Thailand, March 27-29, 2014, p.49

4. G.M. Konstantinov, Kupriyanov M.F., Panich A.E. Ferroelectric morphotropic regions in the solid solution systems. // Ferroelectrics, 1992, Vol.127, p. 77-82.

5. Согр А.А., Бородин В.З., Экнадиосянц Е.И. Наблюдение доменной структуры сегнетоэлектрической керамики в растровом электронном микроскопе // Изв. РАН, сер. физ., 1993, Т.57, №3, с.70-74.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

М.С. Королева, И.В. Пийр, Е.И. Истомина, В.Э. Грасс
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
e-mail: marikorolevas@gmail.com

Титанат висмута $Bi_2Ti_2O_7$ со структурой типа пирохлора привлекает внимание с точки зрения люминесцентных, фотокаталитических и диэлектрических свойств. Практическое применение соединения ограничено температурой его разложения (t > 650 °C). Стабилизация структуры пирохлора возможна при допировании $Bi_2Ti_2O_7$ катионами переходных металлов. В данной работе получены никельсодержащие титанаты висмута $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}15$) со структурой типа пирохлора. На основе результатов ДСК анализа определена температура плавления твердых растворов и исследована зависимость проводимости от температуры и содержания никеля в составах.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NICKEL-CONTAINING BISMUTH TITANATE WITH PYROCHLORE-TYPE STRUCTURE

M.S. Koroleva, I.V. Piir, E.I. Istomina, V.E. Grass
Russian Academy of Sciences Ural Branch Komi Science Center Institute of Chemistry

Bismuth titanate $Bi_2Ti_2O_7$ with the pyrochlore-type structure attracts attention from the viewpoint of luminescent, photocatalytic and dielectric properties. Practical application of the compound is limited to its decomposition temperature (t > 650 °C). A stabilization of the pyrochlore structure is possible when doping $Bi_2Ti_2O_7$ transition metal cations. In this paper we obtain nickel-bismuth titanate $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 0.15$) with the pyrochlore-type structure. The melting temperature of solid solutions is established by the DSC. Moreover the temperature and concentration dependencies of the conductivity of $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ were investigated.

Титанат висмута $Bi_2Ti_2O_7$ со структурой типа пирохлора интересен благодаря люминесцентным, фотокаталитическим и диэлектрическим свойствам. Среди никельсодержащих пирохлоров исследованы титанаты и ниобаты висмута. В работе [1] проведен теоретический расчет ширины запрещенной зоны $Bi_2Ti_{1,5}Ni_{0,5}O_7$ для определения возможности использования в качестве фотокатализатора. В большинстве работ [2-4] исследованы никельсодержащие ниобаты висмута со структурой пирохлора с целью определения диэлектрических свойств, которые коррелируют с данными для системы $Bi_{3/2}ZnNb_{3/2}O_7$ [6], то есть могут быть перспективны в качестве конденсаторов. В нашей работе твердофазным методом был осуществлен синтез никельсодержащих титанатов висмута $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0{,}08 \le x \le 0{,}48$). В качестве прекурсоров были использованы оксиды висмута Bi_2O_3 (ос.ч.), титана TiO_2 (ос.ч., анатаз) и никеля NiO (х.ч.). Прекурсоры смешивали в яшмовой ступке в течение ~30 мин, прессовали в таблетки с помощью пресс-формы из оргстекла, помещали в корундовые тигли и подвергали последовательной термообработке при промежуточном перетирании таблеток. Температуры последовательных прокаливаний была следующей t (ºС) 650, 850, 950, 1000, 1100, 1140 (по 6 ч).

Методом рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000, CuKα-излучение, 10-80°, шаг – 0.05°) установлена область образования твердых растворов $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ со структурой типа пирохлора ($0 \le x \le 0.16$). При концентрациях никеля $x \ge 0{,}2$ в качестве примеси присутствует фаза $NiTiO_3$ до 5 % для x = 0,4. Соответствующие рентгенограммы $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ представлены на рисунке 1.

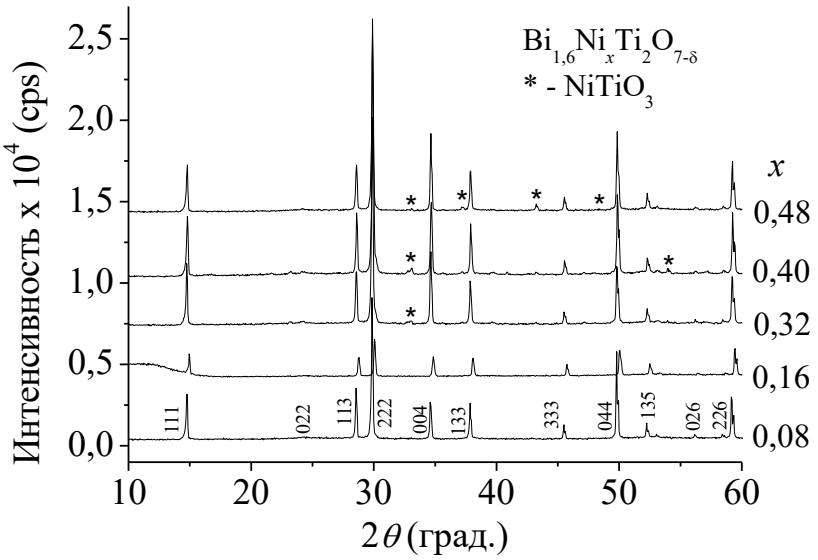


Рисунок 1 – Рентгенограммы $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0{,}08 \le x \le 0{,}48$) при t = 25 °C.

Микроструктура порошков и керамики $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU в режиме отраженных электронов (BSE). Локальный элементный анализ образцов проведен с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом. Микрофотографии шлифа керамики исходного состава $Bi_{1,6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ и порошка исходного состава $Bi_{1,6}Ni_{0,40}Ti_2O_{7-\delta}$ представлены на рисунке 2.

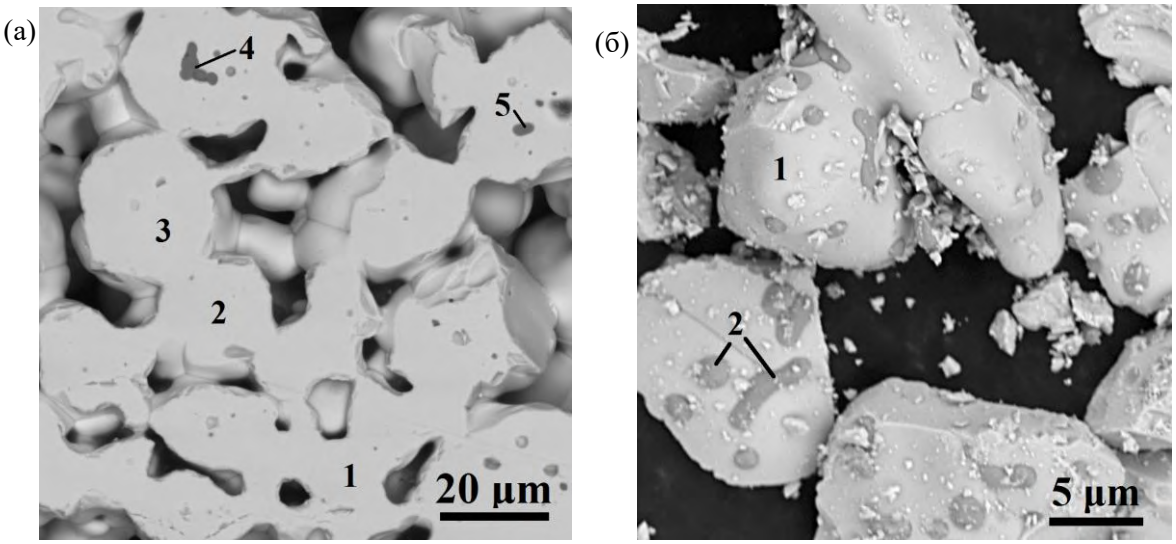


Рисунок 2 – Микрофотографии шлифа керамики $Bi_{1,6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (а) и порошка исходного состава $Bi_{1,6}Ni_{0,40}Ti_2O_{7-\delta}$ (б).

По рисунку 2а,б видно, что в составах присутствует примесная фаза (точки 4 и 5 для x = 0,16 и точка 2 для x = 0,40). Локальный состав для фазы пирохлора рассчитан до индекса по титану равному двум. Для образца исходного состава $Bi_{1,6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (рисунок 2а) локальный состав в точках соответствует 1 – $Bi_{1,71}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$, 2 – $Bi_{1,70}Ni_{0,14}Ti_2O_{7-\delta}$, 3 – $Bi_{1,69}Ni_{0,14}Ti_2O_{7-\delta}$, 4 – $NiTi_{1,06}O_{3\pm\delta}$, 5 – $NiTi_{1,18}Bi_{0,14}O_{3\pm\delta}$ (присутствует фаза пирохлора). Для состава $Bi_{1,6}Ni_{0,32}Ti_2O_{7-\delta}$ (шлиф) основная фаза имеет состав $Bi_{1,70}Ni_{0,15}Ti_2O_{7-\delta}$, для $Bi_{1,6}Ni_{0,40}Ti_2O_{7-\delta}$ (порошок) – $Bi_{1,67}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (точка 1 на рисунке 2б), в качестве примесной фазы – $NiTiO_3$ (точка 2 на рисунке 2б). Таким образом, область однофазности $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ варьируется в области ($0{,}08 \le x \le 0{,}15$).

Температура плавления $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ была определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в режиме нагревания 25-1300 °C и охлаждения 1300-600 °C, со скоростью нагревания и охлаждения 5 °C/мин. На рисунке 3 показана термограмма для $Bi_{1,6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$.

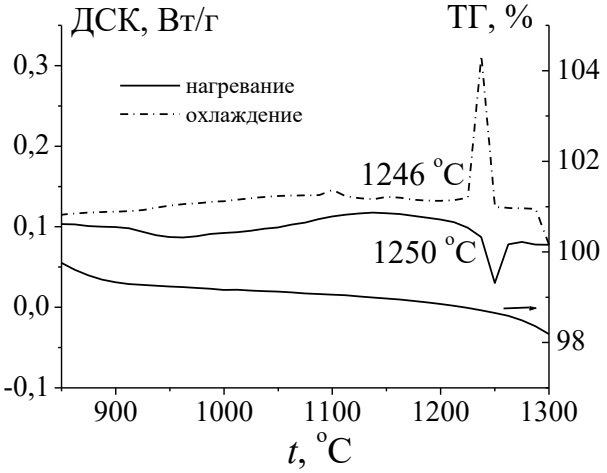


Рисунок 3 – Термограмма $Bi_{1.6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ в режиме нагревания и охлаждения.

На термограмме для $Bi_{1,6}Ni_{0,16}Ti_2O_{7-\delta}$ (рисунок 3) при нагревании наблюдается эндотермический эффект при ~1250 °C (-48,22 Дж/г), что связано с плавлением образца, при охлаждении – экзотермический эффект при ~1245 °C (38,63 Дж/г), что связано с кристаллизацией.

Зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости были рассчитаны на основе измерений емкости и тангенса угла диэлектрических потерь таблеток образцов $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ (мост переменного тока – измеритель LCR цифрового МТ-4090) в температурной области 25-760 °C (рисунки 4, 5).

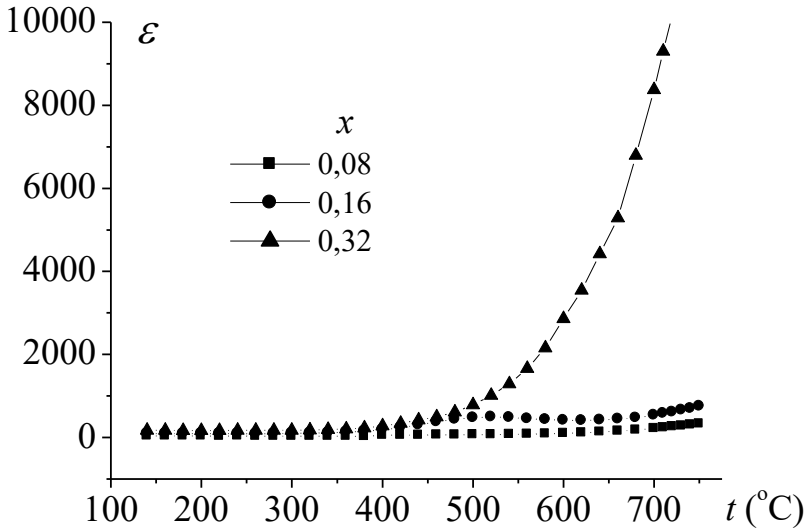


Рисунок 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ для x = 0,08; 0,16 и 0,32 (1 кГц).

По рисунку 4 можно видеть, что при увеличении содержания никеля (x) диэлектрическая проницаемость (ε) возрастает, особенно существенно при температуре выше 400 °C. Очевидно, это связано с проводимостью образцов при повышении температуры. Зависимости проводимости от температуры и содержания никеля в составе показаны на рисунке 5.

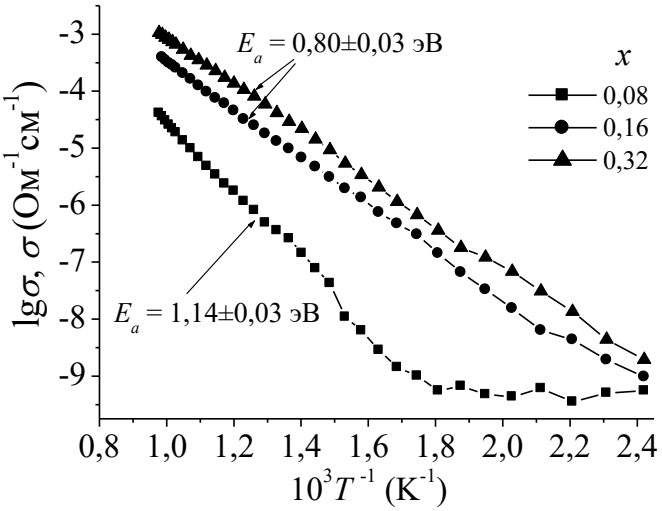


Рисунок 5 – Температурная зависимость проводимости $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ при 1 кГц.

Проводимость образцов $Bi_{1,6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,08 \leq x \leq 0,15$) с увеличением температуры и содержания никеля возрастает (рисунок 5). Проводимость образцов для пористости таблеток образцов ~50 % (по СЭМ микрофотографиям). Рассчитанная величина энергии активации проводимости 1,14 эВ для состава с x = 0,08 в области температур 400-750 °С близка E_a кислородной проводимости [7]. Для образцов с x = 0,16 и 0,32 величина E_a = 0,80 эВ свидетельствует о смешанной проводимости образцов.

Таким образом, получены однофазные никельсодержащие титанаты висмута $Bi_{1.6}Ni_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,08 \leq x \leq 0,15$) со структурой типа пирохлора. Температура плавления твердых растворов составляет ~1250 °С. Диэлектрическая проницаемость с увеличением температуры возрастает, что обусловлено увеличением проводимости образцов с увеличением температуры и содержания никеля в образцах. В дальнейшем планируется исследование релаксационных явлений и фотокаталитической активности в полученных соединениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-09173 А, с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы:

1. Murugesan S., Huda M.N., Yan Y., Al-Jassim M.M., Subramanian V.(R.) Band-engineering bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 10598-10605.

2. Valant M., Suvorov D. The Bi_2O_3-Nb_2O_5-NiO Phase Diagram // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88(9). P. 2540-2543.

3. Valant M. Dielectric Relaxations in Bi_2O_3-Nb_2O_5-NiO Cubic Pyrochlores // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92(4). P. 955-958.

4. Nguyen B., Liu Yu., Withers R.L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the Bi_2O_3-M^{2+}O-Nb_2O_5 (M^{2+} = Ni^{2+} and Mg^{2+}) systems // J. Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 549-557.

5. Nguyen B., Noren L., Liu Yu., Withers R.L., Wei X., Elcombe M.M. The disorder structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the Bi_2O_3–MIIO–Nb_2O_5 (M = Mg, Ni) systems // J. Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 2558-2565.

6. Zhang X., Ren W., Shi P., Wu X., Chen X., Yao X. Structures and dielectric properties of pyrochlore bismuth zinc niobate thin films with zinc compensation // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 553. P. 8-13.

7. Tan K.B., Khaw C.C., Lee C.K., Zainal Z., Tan Y.P., Shaari H. High temperature impedance spectroscopy study of non-stoichiometric bismuth zinc niobate pyrochlore // Materials Science-Poland. 2009. V. 27. No. 3. P. 825-837.

МЕХАНИЗМ ГАЗОФАЗНОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМАХ С НАНЕСЕННЫМИ ПАЛЛАДИЕВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Краснякова Т.В.[1,2], Никитенко Д.В.[1], Митченко С.А[1]
[1]Государственное учреждение
«Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк
[2]Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Луганский государственный университет имени Тараса Шевченко»
ул. Оборонная, 2, Луганск
e-mail: ktv_@list.ru

В системах с нанесенными катализаторами K_2PdCl_4/C и $PdCl_2/C$ методом изотопных меток показано образование двух стереоизомеров винилхлорида – продукта гидрохлорирования ацетилена. Наличие двух маршрутов реакции (с получением продуктов *син-* и *анти-*присоединения) приводит к уменьшению кинетического изотопного эффекта (КИЭ) в указанных системах по сравнению с величиной КИЭ для реакции на механоактивированной соли K_2PdCl_4. Для систем с нанесенными катализаторами получены совпадающие в пределах экспериментальных погрешностей значения эффективной энергии активации, что указывает на одинаковую структуру переходного состояния лимитирующей стадии и одинаковую природу активных центров катализатора.

ACETYLENE HYDROCHLORINATION OVER SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS: A MECHANISTIC STUDY

Krasnyakova T.V.[1,2], Nykytenko D.V.[1], Mitchenko S.A.[1]
[1]State Institution
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»
70 R. Luxemburg Str., Donetsk
[2]State Educational Institution of Higher Professional Education
«Taras Shevchenko Lugansk State University»
2 Oboronnaya Str., Lugansk
e-mail: ktv_@list.ru

Formation of two stereoisomer of vinyl chloride, which are products of acetylene hidrochlorination was shown by isotopic labelling method in catalytic systems with supported catalysts K_2PdCl_4/C and $PdCl_2/C$. The presence of two reaction routes (leading to formation of *sin-* and *anti*-addition products) decreases the value of kinetic isotope effect (KIE) in the mentioned above systems as compared with the KIE value for the reaction over mechanically pre-activated K_2PdCl_4 salt. Identical within the experimental errors value for effective activation energy was obtained for the systems with supported catalysts. This fact is indicative for the same structure of transition state of the reaction and the same nature of the catalytic active sites.

Поливинилхлорид по объёму мирового производства занимает третье место после полиэтилена и полипропилена. Существует два способа промышленного производства мономера винилхлорида – сбалансированный по хлору метод на основе этилена и газофазное гидрохлорирование ацетилена. При газофазном гидрохлорировании ацетилена в качестве катализатора, как правило, используют сулему на активированном угле [1]. Этот катализатор быстро дезактивируется путём сублимации, что приводит к загрязнению окружающей среды [2]. Именно поэтому в последнее время ведутся активные поиски альтернативных экологически чистых каталитических систем. Подавляющее количество работ в этом направлении связано с обнаружением и адаптацией нанесенных катализаторов гидрохлорирования ацетилена. В них практически не уделяется внимание проблеме понимания механизма реакции, в то время как его осознание позволит целенаправленно конструировать новые каталитические системы.

В качестве модельной реакции ранее нами было рассмотрено газофазное гидрохлорирование ацетилена на механоактивированной (МА) соли K_2PdCl_4 (система 1) [3]. Методом изотопных меток H(D)Cl [4] было установлено [5], что каталитическая реакция включает разрыв связи H-Cl по крайней мере в двух стадиях реакции: лимитирующей – хлорметаллировании π-координированного ацетилена и быстрой стадии – протодеметаллировании σ-хлорвинильного производного палладия.

Аналогичный подход был распространен на установление механизма газофазного гидрохлорирования ацетилена с участием нанесенных палладиевых катализаторов, применение которых позволит существенно снизить расход дорогостоящего металла.

Нанесенные на активированный уголь соли K_2PdCl_4 (система 2) и $PdCl_2$ (система 3) катализируют гидрохлорирование ацетилена. Проведение реакции в изотопной смеси HCl/DCl в указанных системах сопровождается выделением наряду с недейтерированным винилхлоридом продуктов *син*- и *анти*-присоединения атомов хлора и дейтерия к тройной связи ацетилена.

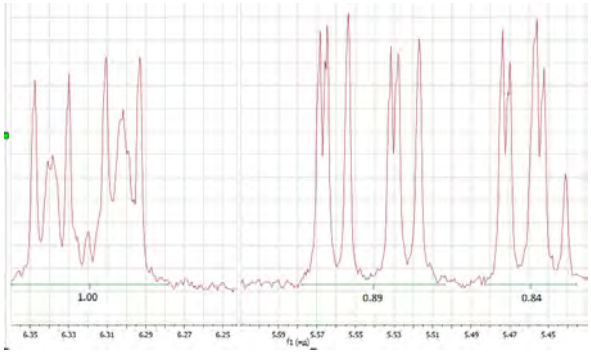


Рис. 1. Типичный ^{1}H-ЯМР спектр продуктов реакции газофазного гидрохлорирования ацетилена в системах с нанесенными катализаторами K_2PdCl_4/C и $PdCl_2$/C в изотопной смеси HCl/DCl.

Источником атомов Cl в продукте *анти*-присоединения является хлороводород, а в продукте *син*-присоединения – хлор из координационной сферы палладия [1]. Отметим, что в системе 1 получался исключительно продукт *анти*-присоединения [6].

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидрохлорирования ацетилена (Рис. 2) позволила определить эффективную энергию активации в системах 2 и 3, которая составила $E_{H_2} = 30 \pm 1$ êÄæ/ìîëü и $E_{H_3} = 32 \pm 3$ êÄæ/ìîëü соответственно. Совпадение в пределах экспериментальной погрешности указанных значений позволяет предполагать одинаковую структуру переходного состояния реакции гидрохлорирования в системах 2 и 3 и одинаковую же активную форму катализатора в них.

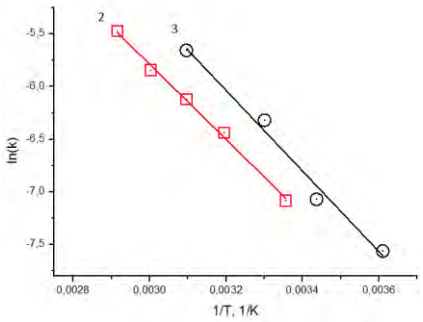


Рис. 2. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в системах с нанесенными катализаторами K_2PdCl_4/C и $PdCl_2$/C.

Величина кинетического изотопного эффекта (КИЭ) газофазного гидрохлорирования ацетилена представляет собой отношение наблюдаемых констант скоростей реакций, протекающих в атмосфере HCl (k_{HCl}) и DCl (k_{DCl}) [4]

$$KIE = \frac{k_{HCl}}{k_{DCl}} \cdot \quad (1)$$

Во всех трех системах при протекании реакции в атмосфере дейтерохлорида было обнаружено заметное снижение наблюдаемых констант скорости расходования ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора. Это означает, что в системах 2 и 3 молекула хлороводорода участвует в лимитирующей стадии реакции так же, как в системе 1 [7]. Рассчитанные на основании (1) значения КИЭ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения наблюдаемых констант скорости k_{HCl}(k_{DCl}) каталитического гидрохлорирования ацетилена в атмосфере HCl(DCl) и кинетических изотопных эффектов лимитирующей стадии *KIE* при температуре 25°C

Система	k_{HCl}, 10^{-3} c^{-1}	k_{DCl}, 10^{-3} c^{-1}	*KIE*
1. K_2PdCl_4 (MA)	0.05±0.01	0.03±0.01	1.8±0.2
2. K_2PdCl_4/C	1.0±0.1	0.9±0.1	1.2±0.2
3. $PdCl_2$/C	2.4±0.1	1.9±0.2	1.3±0.2

Полученные для систем 2 и 3 значения КИЭ меньше, чем в системе 1. Очевидной причиной такого уменьшения величины КИЭ может быть наличие двух маршрутов реакции гидрохлорирования ацетилена – с образованием продуктов *син*- и *анти*-присоединения. Если полагать, что изотопные эффекты стадии протолиза винильных производных палладия, полученных путем *анти*- (*E*) и *син*-присоединения (*Z*) одинаковы, то можно оценить долю α винилхлорида, получаемого в результате *анти*-присоединения, из соотношения $\alpha = \frac{E}{E+Z}$, которая для систем 2 и 3 составляет 0.7.

Вклад в КИЭ дает только реакция образования продукта *анти*-присоединения. Используя значение КИЭ реакции гидрохлорирования в системе 3, приводящей исключительно к продукту *анти*-присоединения, и оценку величины α для систем 2 и 3, получаем ожидаемую величину КИЭ в этих системах 1.3, отвечающую эксперименту (табл. 1).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- методом изотопных меток в системах 2 и 3 показано образование двух изомеров – продуктов *син*- и *анти*-присоединения атомов хлора и дейтерия к тройной связи ацетилена;
- наличие КИЭ в системах 2 и 3 означает, что подобно системе 1 молекула хлористого водорода участвует в лимитирующей стадии реакции;
- совпадение эффективных энергий активации и значений КИЭ в системах 2 и 3 свидетельствует об одинаковой структуре переходного состояния и одинаковой природе активных центров катализатора в этих системах;
- меньшие величины КИЭ в системах 2 и 3 по сравнению с полученным значением для системы 1 можно объяснить наличием двух маршрутов реакции гидрохлорирования ацетилена в системах 2 и 3 – с получением продуктов *син*- и *анти*-присоединения.

Список цитируемой литературы

1. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен: химия, механизмы реакций и технология. М.: Химия, 1991. 429 с.
2. *Agnew J.B., Shankar H.S.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986. V. 25. P. 19-22.
3. *Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A.* // Journal of Catalysis. 2012. V. 288. P. 33-43.
4. *Меландер Л., Сондерс У.* Скорости реакций изотопных молекул; пер. с англ. М.: Мир, 1983. 344 с.
5. *Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В.* // Кинетика и катализ. 2009. Т.50, № 5. С. 764-770.
6. *Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 2008. Т.44, № 5. С. 306-309.
7. *Митченко С.А., Краснякова Т.В.* // Кинетика и катализ. 2014. Т.55, № 6, С. 741-747.

МИКРОЛАНДШАФТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

В.К. Кубрина, Ф.Ш. Арысланова, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева.

Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5

Lera.kubrina@yandex.ru

В настоящей работе представлены данные по распределению удельной активности искусственного ^{137}Cs и естественных радионуклидов (^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K) в почвах горных и степных территорий Ростовской области и Республики Адыгея. Оценено содержание тяжелых металлов в почве на исследуемых территориях. Показано, что на распределение тяжелых металлов, искусственных и естественных радионуклидов в почвах степных и горных территорий, влияют следующие факторы: тип почвы, содержание органического вещества, тип почвенного режима, гранулометрический состав почвы, рельеф и климат региона исследования.

MICRO LANDSCAPE DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS IN THE SOILS OF THE NORTH CAUCASUS

V.K. Kubrina, F.S. Arislanova, R.V. Troichenko, E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.V. Dergacheva, E.A. Buraeva.

Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Sorge 5.

This paper presents data on the distribution of the specific activity of artificial radionuclide ^{137}Cs and natural (^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K) in the soil of mountain and steppe areas of the Rostov region and the Republic of Adygea. It is displaying the content of heavy metals in the soil in the area of the Rostov Region and the Republic of Adygea. A study shows that the distribution of heavy metals, natural and artificial radionuclides in soils of steppe and mountain areas is effected by the following factors: soil type, organic matter content, soil type regime, particle size distribution of the soil, topography and climate of the research area.

В результате работы различных предприятий и тепловых электростанций в атмосферу выбрасывалось и продолжает поступать большое количество природных и искусственных радионуклидов, а так же тяжелых металлов. Искусственные радионуклиды попадали в почвенный покров в результате аварий на предприятиях ядерной энергетики и при испытании ядерного оружия. Тяжелые металлы поступают в наземные экосистемы в связи с работой тепловых электростанций, предприятий цветной металлургии и за счет деятельности сельского хозяйства.

Работа посвящена исследованию влияния микрорельефа на распределение радионуклидов и тяжелых металлов в почвах Северного Кавказа. Радионуклидный состав почвы определяли инструментальным, гамма–спектрометрическим методом анализа с использованием сцинтилляционного гамма–спектрометра «Прогресс–гамма». Химический состав почв определяли с помощью ренгенофлуоресцентного спектрометра РФС-001.

Таблица 1– Содержание радионуклидов в степных почвах Ростовской области

Параметр	^{137}Cs	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Среднее арифметическое, Бк/кг	22,9	23,5	28,9	470,9
Погрешность, Бк/кг	1,5	0,4	0,6	7,4
Медиана, Бк/кг	16,5	24,4	30,4	489,5
Мода, Бк/кг	13,6	23,7	18,4	429,0
Эксцесс	4,6	0,2	0,6	0,9

Параметр	^{137}Cs	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Асимметричность	1,9	-0,7	-0,9	-0,7
Минимум, Бк/кг	1,5	3,6	6,2	163,9
Максимум, Бк/кг	106,7	34,2	41,7	746,0
Количество проб, шт	172	172	172	172

Таблица 2 – Содержание радионуклидов в почвах Республики Адыгея

Параметр	^{137}Cs	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Среднее арифметическое, Бк/кг	27,03	24,29	31,77	379,14
Погрешность, Бк/кг	1,99	0,86	1,82	17,09
Медиана, Бк/кг	26,33	24,86	29,71	348,3
Мода, Бк/кг	28,73	28,80		–
Эксцесс	1,18	-0,96	0,17	-1,16
Асимметричность	0,53	-0,17	0,86	0,56
Минимум, Бк/кг	7,66	15,99	17,72	253,10
Максимум, Бк/кг	57,14	33,46	55,4	560
Количество проб, шт	30	30	30	30

Распределение удельной активности естественных радионуклидов в почвах Ростовской области и Республики Адыгея приближены к нормальному распределению. В основном, среднее арифметическая удельная активность естественных радионуклидов для горных и степных почв, а также мода и медиана совпадают в пределах погрешности [1]. Распределение искусственного радионуклида ^{137}Cs, нельзя отнести к нормальному распределению, так как эксцесс значительно отличен от нуля [1]. Естественные радионуклиды в горных и степных почвах. в целом, распределены достаточно равномерно. Искусственных радиоцезий – в виде пятен и полос. В горных районах имеет место значительное накопление радиоцезия в понижениях рельефа.

Таблица 3 – Содержание химических элементов в почвах горных территорий

Параметр	K	Ca	Ti	Mn	Zn	Fe	Rb	Sr
Среднее арифметическое, Бк/кг	7992,0	4073,4	3242,9	882,7	66,9	29931,1	106,9	73,1
Погрешность, Бк/кг	472,2	286,3	161,4	47,9	3,4	1535,6	22,1	4,5
Медиана, Бк/кг	7470,0	3650,0	3050,0	830,5	65,1	26990,0	78,5	73
Мода, Бк/кг	6370,0	4180,0	–	–	–	–	–	60,2
Эксцесс	0,2	1,0	0,6	0,0	1,6	0,9	27,3	-0,2
Асимметричность	0,4	0,9	0,8	0,4	0,9	0,9	5	0,4
Минимум, Бк/кг	1185,0	1510,0	1280,0	235,5	25,4	11800,0	20,3	31,1
Максимум, Бк/кг	14790,0	9210,0	5900,0	1530,0	127,9	54080,0	785,8	140,6
Количество проб, шт	38	38	38	38	35	38	33	34

Таблица – 4. Содержание химических элементов в почвах степных территорий

Параметр	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr
Среднее арифметическое, Бк/кг	9075,7	10347,2	2869,6	607,5	25698,3	107,5	115,7	102,0
Погрешность, Бк/кг	365,0	795,5	143,9	24,4	989,1	21,4	12,2	5,9
Медиана, Бк/кг	9290,0	7685,0	2662,5	579,1	24390,0	79,8	98,8	90,6
Мода, Бк/кг	11680,0	–	2670,0	1040,0	26180,0	128,8	124,0	205,7
Эксцесс	0,3	2,7	7,7	-0,2	0,1	56,5	57,1	3,9
Асимметричность	-0,3	1,7	2,3	0,3	0,6	7,3	7,0	1,8
Минимум, Бк/кг	337,1	551,0	1030,0	160,6	9490,0	19,7	11,4	24,9
Максимум, Бк/кг	17745,0	34620,0	8840,0	1220,0	49750,0	1400,0	978,3	308,7
Количество проб, шт	84	91	91	91	91	63	77	78

Среднее содержание K, Ti, Mn, Fe сопоставимо в горных и степных почвах. Высокое содержание Ca в почвах степных территорий, объясняется тем, что в данных почвах преобладает повышенное содержание углекислой извести [7]. Карбонатизация степных почв проявляется в формировании особого почвенного горизонта, насыщенного карбонатами кальция ($CaCO_3$) [7]. Карбонаты могут либо залегать в виде крупных мучнистых прослоек, либо рассеиваться в виде так называемой белоглазки — небольших локальных включений округлой формы [7]. В почвах горных территорий наоборот наблюдается невысокое содержание Ca, это обуславливается промывным режимом почв [5].

Такие элементы как, Sr, Zn, Rb могут быть привнесены в почву, вследствие отдаленных последствий промышленных выбросов [3].

Содержание K в почвах Ростовской области достаточно высокое – это может быть связано с деятельностью сельскохозяйственной промышленности, то есть внесением калийных удобрений в почву. В засоленных почвах, которые подвергаются выветриванию, наблюдается максимальное количество данного элемента [2]. Внесение в почву калийного удобрения влияет на содержание в ней тяжелого металла рубидия. Зависимость между концентрациями этих двух элементов – прямая

Одним из элементов тяжелых металлов, который содержится в почве, является Mn. Максимальное содержание Mn приходится на горно-луговые почвы. В основном, этот тип почв имеет большое содержание соединений железа и марганца [3]. В супесчаных и легкосуглинистых почвах степей имеет место низкое содержание ионов марганца. В целом, концентрация ионов марганца и железа в луговых почвах горных и степных территорий сопоставима с концентрацией данного иона в других регионах и не превышает ПДК [2, 3,4].

Содержание титана в горных породах изменяется в широких пределах от 1000 до 6000 мг/кг. Такое высокое содержание данного элемента объясняется тем, что горные почвы в основном сформированы на ультраосновных магматических горных породах [6].

На распределение радионуклидов и тяжелых металлов влияет множество факторов (климатические условия [8], свойства почв, и др.) Одними из основных факторов являются микроландшафтные условия. Эти условия контролируют биогенную и абиогенную миграцию радионуклидов и тяжелых металлов. Исследование в области ландшафтной дифференциации техногенных радионуклидов актуально при организации радиационного мониторинга. Наличие развитого микрорельефа может способствовать значительному перераспределению тепла и влаги и как следствие может привести к значительному перераспределению радионуклидов в почвах даже в пределах одной небольшой территории. Так же микрорельеф создает особый микроклимат и различную степень увлажнения почв при одинаковом количестве атмосферных осадков. По способу его происхождения различают, образовавшиеся за счет действия геологических процессов, и рельеф который был образован деятельностью биогенных факторов [9, 10]

Ниже на рисунках 1, 2 представлено распределение радионуклидов в черноземах, лугово-черноземных и аллювиально-луговых почвах.

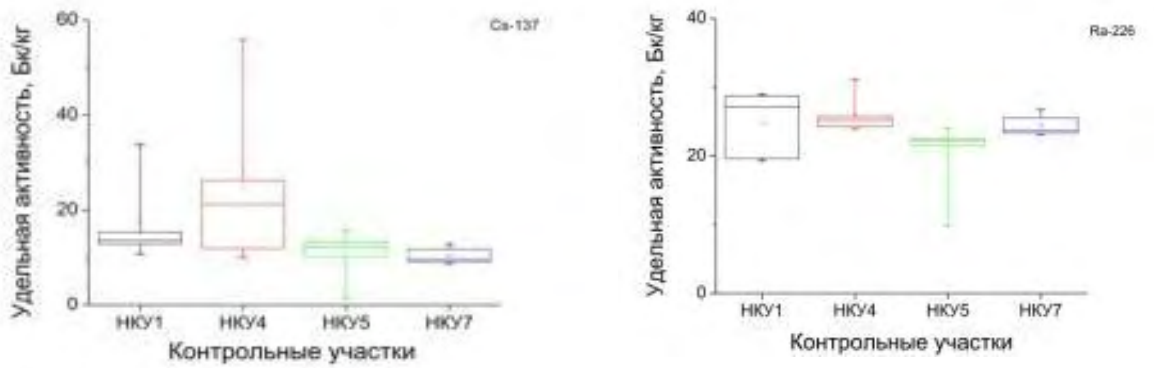


Рисунок 1. Распределение радионуклидов в черноземах Ростовской области

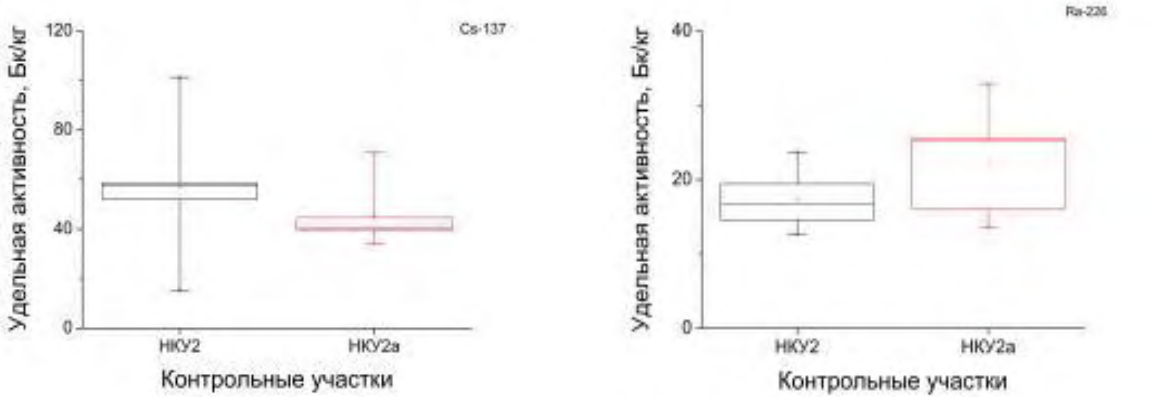


Рисунок 2. Распределение радионуклидов в аллювиально-луговых почвах в Ростовской области

Естественные радионуклиды в степных почвах на элементарном квадрате 10х10 м варьируют в пределах 30-50%. Вариации искусственного радиоцезия в разных почвах различны, так в черноземах ^{137}Cs изменяется в пределах от 2 до 5раз, а в аллювиально-луговых почвах – до двух раз. В черноземах в целом, отмечается высокое содержание радионуклидов. Это связано с повышенным содержанием гумуса [11], который способствует закреплению радионуклидов в гумусовом горизонте. В аллювиально-луговых почвах низкое содержание радионуклидов в почве связано с чередованием глинистых и песчаных прослоек, такие почвы, обычно, сформированы на аллювиальных отложениях [8].

На рисунках 3,4 представлены распределения радионуклидов в почвах горных территорий.

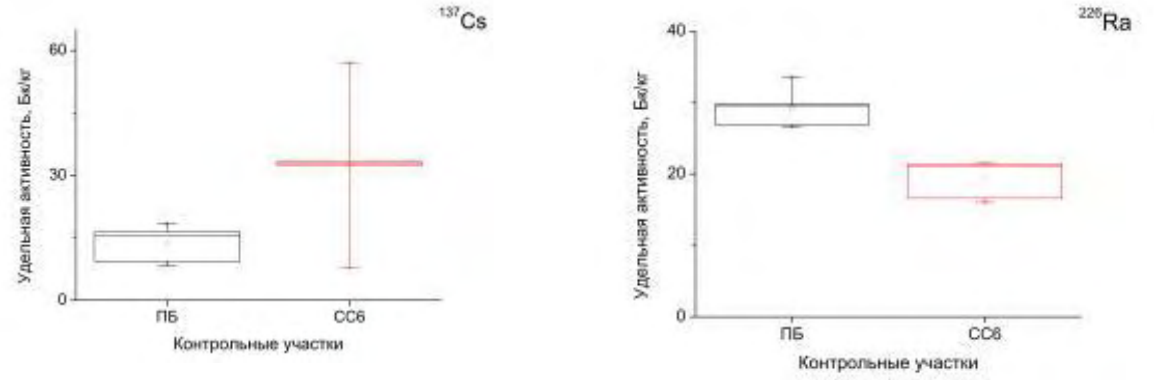


Рисунок 3. Распределение радионуклидов в аллювиально-дерновых почвах Республики Адыгея

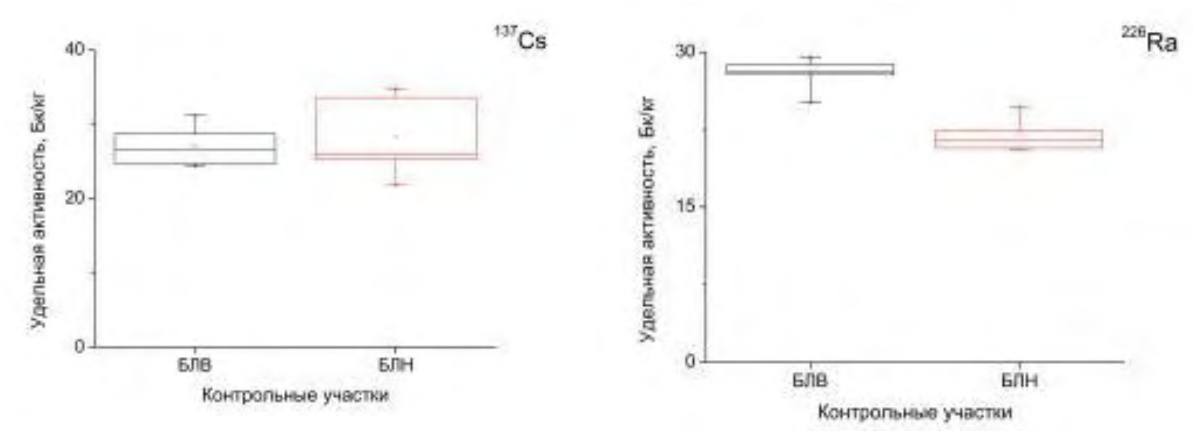
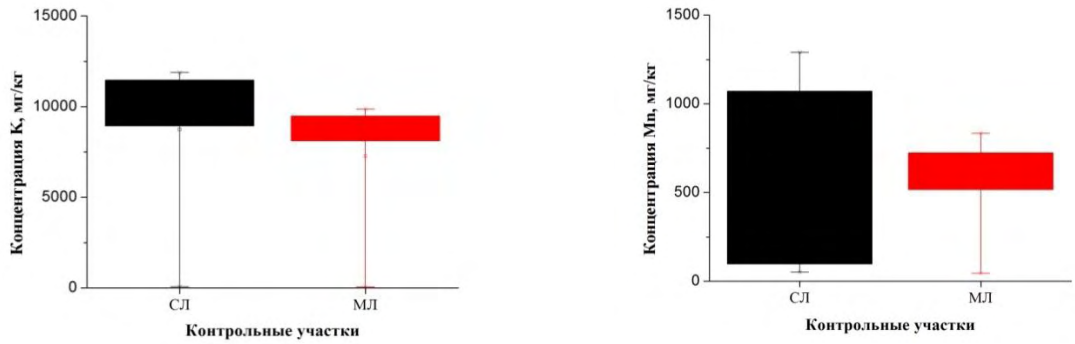


Рисунок 4. Распределение радионуклидов в бурых лесных почвах Республики Адыгея.

Естественные дозообразующие радионуклиды в горных почвах варьируют в пределах от 50% до 5 раз. ^{137}Cs изменяется в 2 до 5 раз. Такие широкие пределы вариации связаны со свойствами данных почв и развитым микрорельефом территорий исследования [8, 12]. На исследуемой территории почвы характеризуются промывным режимом. Также имеет место неоднородный рельеф [12] и наличие склоновых участков [12] по которым происходит выщелачивание радионуклидов по почвенному профилю.

Вариации ^{137}Cs по территории Ростовской области и Республики Адыгея связаны с неравномерным выпадением данного радионуклида после аварии на Чернобыльской АЭС. Изменение активности ^{137}Cs пределах одного участка связаны как с его химическими свойствами и свойствами почв, так и с влиянием микрорельефа на перераспределение этого искусственного радионуклида. ^{137}Cs является активным щелочным металлом, все его соединения водорастворимы. Это влияет на миграцию радионуклидов, как по элементам рельефа с осадками, так и по почвенным горизонтам вверх вниз.

Влияние особенностей микрорельефа территорий может оказать значительное влияние на распределение радионуклидов в почвах, даже в пределах одного элементарного участка, это может усложнить решение различных задач для оценки радиоактивности почв. На рисунках 5 и 6 представлено распределение элементов в луговых почвах горных и степных территорий.



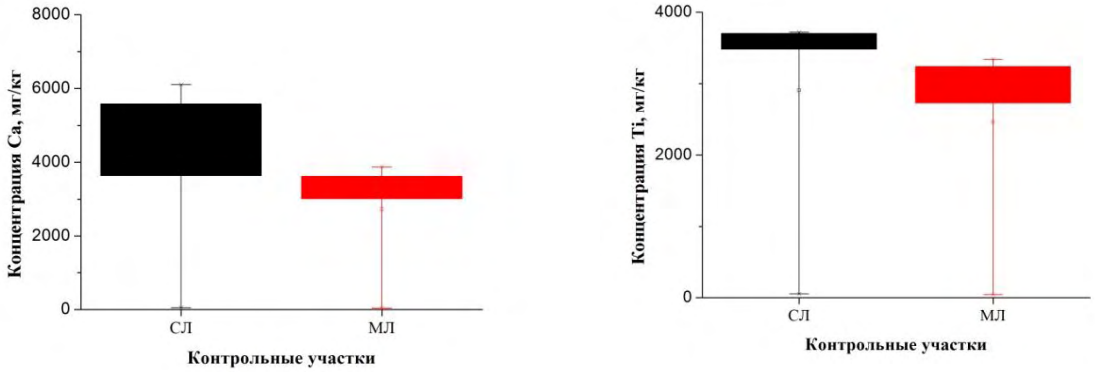


Рисунок 5. Распределение элементов в луговых почвах горных территорий

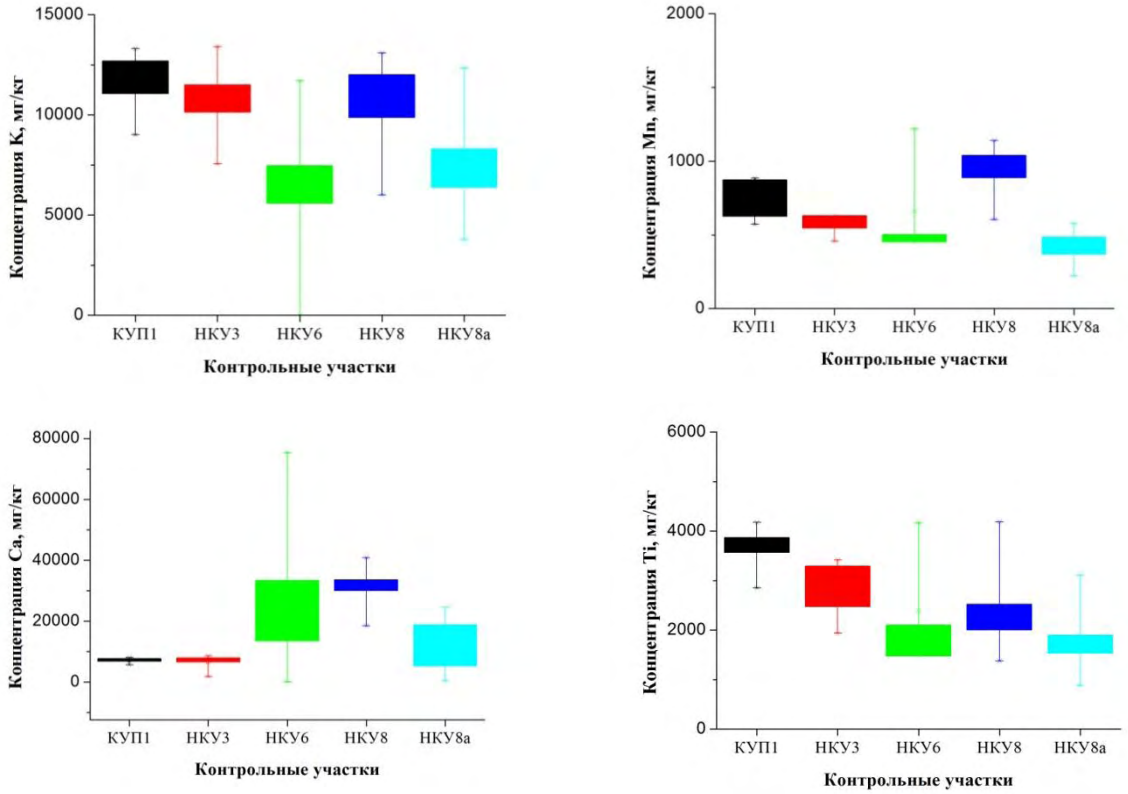


Рисунок 6. Распределение элементов в луговых почвах степных территорий

В целом тяжелые металлы в разных почвах на одном элементарном квадрате варьируют в пределах от 2 до 100 раз. Значительные вариации металлов в почвах также могут зависеть от особенностей микрорельефа местности [9] и свойств почв [8].

Для оценки распределения радионуклидов в почве необходимо учитывать все ландшафтные факторы (свойства почв, геоморфология участков, микроклиматические и гидрологические особенности) [14]. На рисунках 7 и 8 представлены диаграммы распределения искусственного радиоцезия и естественного ^{226}Ra в почвах степных территорий. Расстояние между точками отбора составляет 10 м.

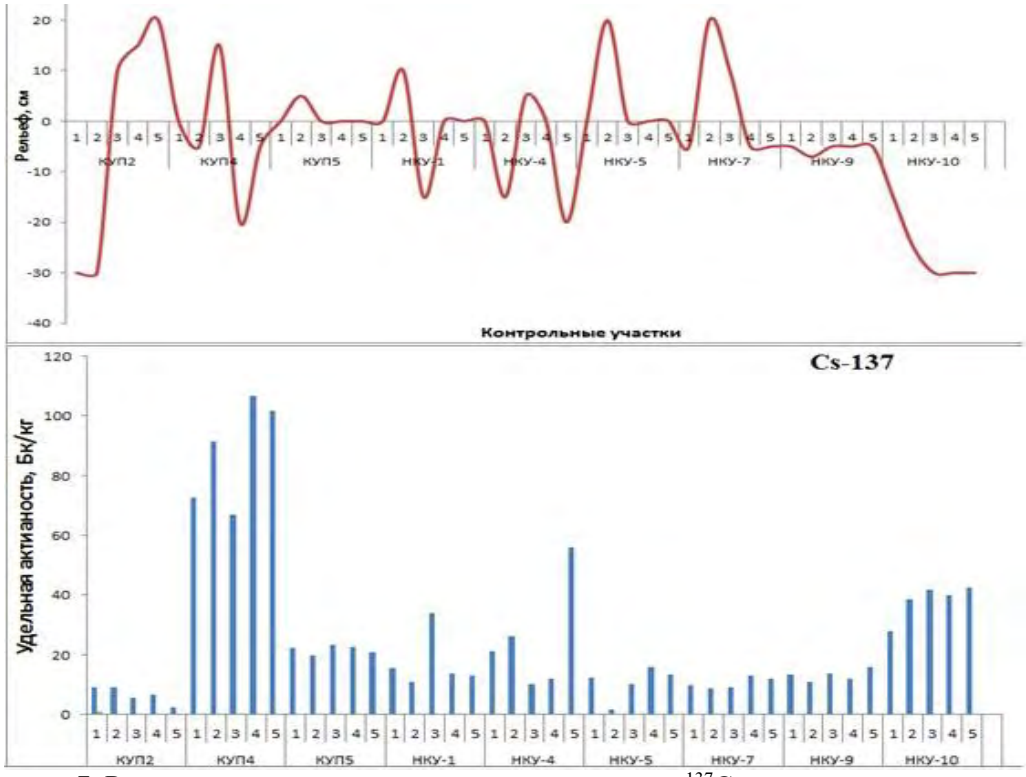


Рисунок 7. Распределение искусственного радионуклида ^{137}Cs в почве в зависимости от микрорельефа территории отбора

Видно, что ^{137}Cs распределяется неравномерно, повышенное содержания радиоцезия наблюдается, в основном, в понижениях микрорельефа (ямы, впадины), понижения – на кочках и бугорках. Так же, на распределение искусственного ^{137}Cs в почвах территорий со сложным рельефом и различными склонами могут оказывать влияние такие факторы, как: крутизна склона, тип почвы, содержание гумуса и гранулометрический состав почвенных фракций, увлажненность почвы и тип почвенного режима [9, 11, 14].

Изучение особенностей распределения радионуклидов и металлов с учетом микрорельефа местности необходимы для организации мониторинговых исследований фоновых и загрязнённых территорий [9, 14].

Список литературы:

1. Розанов, Ю. А. Случайные процессы. М.: Наука, 1971. 288с

2. Авакян, Н.О. // Агрохимия. 1970. №9. 57–61 с.

3. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. Ростов-на-Дону: Химия,1965, 332 с.

4. Минкина, Т.М. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов-на-Дону «Эверест», 2009, 201с

5. Schneider, A, Mollier A.// Modelling of K/Ca exchange in agricultural soils. 2016, 1600 с.

6. Bech, J., Reverter F., Tume P., Sanchez P., Longan L., Bech J., Oliver T. Relationships with soil physicochemical properties. 2011, 26-37 с.

7. Овечкин, С.В. // Бюл. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. 1976. № 11. 77-84 с.

8. Розанов, Б. Г. Морфология почв. – М.: 1983. 434с.

9. Линник, В.Г. Ландшафтная дифференциация техногенных радионуклидов: геоинформационные системы и модели. // Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геогр. наук. М. 2008

10. Пастернак, П.С., Подкур П.П., Кучма Н.Д. Роль леса в предотвращении миграции радионуклидов с загрязненных территорий // Биологические и радиоэкологические аспекты последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Москва: 1990.

11. Cutierrea, C. // Environmental Pollution. 2016. № 213. P 184-194

12. Прохоров, В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах – М.: Энергоиздат 1981.98с

13. Качинский, Н.А. Физика почвы. Часть II. Водно-физические свойства и режимы почв. М.: Высшая школа, 1970. – 357 с.

14. Кузнецов, В.К. Научные основы и системы мероприятий по реабилитации радиоактивно загрязненных сельскохозяйственных территорий в адаптивно-ландшафтном земледелии // Автореферат. Обнинск. 2014. 50с

ТРЕХЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОДУЛИ УПРУГОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ NaCl, KCl, KI, KBr.

О.В. Кукин[1] , А.Ю. Гуфан[1,2], Ю.М. Гуфан[1,3], Е.М. Панченко[1], Z.B. Chachkhiani [4]

[1] Отдел теоретической физики Научно-исследовательский институт физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» г. Ростов-на-Дону

[2] ФГАНУ «Спецвузавтоматика», Ростов-на-Дону

[3] ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский госуниверситет», г. Нальчик

[4]Грузинский технический университет Тбилиси, Грузия

Alexander.gufan@gmail.com

Предложена феноменологическая модель потенциальной энергии взаимодействия в кристаллах с кубической (B1 и B2) структурой. Модель учитывает как парные центральные взаимодействия в форме потенциала Ленарда-Джонса, так и анизотропные трехчастичные взаимодействия двух типов. Трехчастичные взаимодействия обладают одинаковой симметрией, но различаются природой, что отражено в их зависимости от расстояния. Предложенная модель позволяет на уровне качественных оценок понять вид температурной зависимости $\delta = C_{xxyy} - C_{xyxy}$, наблюдаемый в NaCl, KCl, KI и KBr.

HREE-BODY INTERACTIONS AND A MODULUS CHALCOGENIDES OF ALKALI METALS NACL, KCl KI, KBr

O.V. Kukin, A.Yu. Gufan, Yu.M. Gufan, E.M. Panchenko, Z.B. Chachkhiani

[1]Department of Theoretical Physics, Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don

[2]Federal autonomous scientific institution "Spetzvuzavtomatic", Rostov-on-Don

[3]Kabardino - Balkarian State University, Nalchik

[4]Gruzinsky Technical University Tbilisi, Georgia

A phenomenological model of the potential energy of interaction in crystals c cubic (B1 and B2) structure. The model takes into account both the central pair interaction in the form of the Lennard - Jones potential , and anisotropic three-particle interaction of two types. Three-particle interaction have the same symmetry , but differ in nature, which is reflected in them , depending on the distance . The proposed model allows for a level of quality assessments to understand the temperature dependence $\delta = C_{xxyy} - C_{xyxy}$ observed in NaCl, KCl, KI and KBr.

Введение. В кристаллах с центром инверсии, в том случае, когда эластические характеристики вещества определяются статической энергией кристаллической решетки, в приближении парных центральных взаимодействий между константами жесткости выполняются дополнительные соотношения симметрии – соотношения Коши $C_{ijkl} = C_{ikjl}$ [1]. В кубических кристаллах соотношение Коши для констант жесткости второго порядка имеет вид:

$$\delta = C_{xxyy} - C_{xyxy} \equiv 0 \qquad (1)$$

Соотношение (1) не связано ни с внешней, ни с внутренней симметрией констант жесткости и соответственно не выполняется ни для одного из кристаллов кубической симметрии в широком интервале внешних условий. Для монокристаллов NaCl, KCl, KI и KBr существует

температура T_δ, такая, что при $T < T_\delta$ величина $\delta < 0$, при $T > T_\delta$ величина $\delta > 0$. На рисунке 1 приведен качественный вид температурной зависимости величины δ, характерная для этих монокристаллов. Впервые идея относительно природы нарушения соотношения Коши (1) в кристаллах с центром инверсии была высказана Левдиным. В [3] Левдин учел эффект взаимного перекрытия электронных оболочек соседних ионов в рамках теории возмущений. Во втором порядке теории возмущений в потенциальной энергии взаимодействия ионов кристаллической решетки были получены слагаемые, зависящие от взаимных расстояний между тремя ионами. Взаимодействия, зависящие от взаимного расположения трех частиц, в литературе принято называть трехчастичными взаимодействиями. Левдин показал, что трехчастичные взаимодействия нарушают соотношение Коши (1). Теория температурной зависимости констант жесткости второго порядка на основе феноменологической модели Левдина была рассмотрена Шриваставой в [4]. В первом разделе проведен критический анализ теории Шриваставы. Показано, что модель Левдина, которая учитывает трехчастичные взаимодействия только одного типа, не позволяет предсказать существование температуры T_δ, при которой величина δ меняет знак. Во втором разделе предложена феноменологическая модель, учитывающая два разных по природе типа анизотропных трехчастичных взаимодействий, обладающих одинаковой симметрией, но по-разному убывающих с расстоянием Не учтенное Левдиным слагаемое потенциальной энергии зависит от углов треугольника, в вершинах которого расположены взаимодействующие частицы.

Показано, что изменение знака величины δ при изменении температуры можно объяснить конкуренцией трехчастичных взаимодействий разной природы.

1. Модель Левдина. В [3] Левдин рассмотрел модель ионного кристалла, состоящего из индивидуальных ионов, электронные оболочки которых могут перекрываться. Такие ионы взаимодействуют друг с другом посредством дальнодействующих Кулоновских сил притяжения. Эффект перекрытия электронных оболочек свободных ионов учитывался в рамках теории возмущений, в качестве нулевого приближения которой выбран гамильтониан, вычисленный на волновых функциях свободных ионов в одноэлектронном приближении. Потенциальная энергия межионного взаимодействия, учитывающая слагаемые первого и второго порядка теории возмущений по перекрытию электронных оболочек может быть записана в виде:

$$U = \frac{e^2}{2}\sum_{ik}\frac{\varepsilon_i\varepsilon_k}{|\vec{r}_{ik}|} + \sum_{ik}V(|\vec{r}_{ik}|) + \sum_{ikl} f(\vec{r}_{ik})\frac{\varepsilon_l}{|\vec{r}_{il}|} \qquad (2),$$

где $\vec{r}_{ik}$ - вектор, соединяющий *i* – ую и *k* – ую частицы; ε_i - валентность *i* – го иона, f - интегралы перекрытия электронных оболочек соседних ионов. Первое слагаемое в (2) это потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия. Второе слагаемое определяет короткодействующие силы отталкивания, возникающие при взаимном проникновении электронных оболочек соседних ионов. Третье слагаемое в (2), полученное во втором порядке теории возмущений, обусловлено трехчастичными взаимодействиями. Левдин предположил, что:

$$f(\vec{r}_{ik}) = f(|\vec{r}_{ik}|) \qquad (3)$$

Пури и Верма в [5] на основе модели (2) получили выражения для констант жесткости второго порядка щелочногалоидных кристаллов со структурой NaCl:

$$\begin{cases} C_{11} = -5{,}112(\varepsilon + 12 f(a)) + A(a) + 9{,}320\varepsilon\left(a\dfrac{\partial f}{\partial a}\right), \\ C_{12} = 1{,}391(\varepsilon + 12 f(a)) + 9{,}320\varepsilon\left(a\dfrac{\partial f}{\partial a}\right), \\ C_{44} = 1{,}391(\varepsilon + 12 f(a)), \end{cases} \tag{4}$$

$$\delta = 9{,}320\varepsilon\left(a\frac{\partial f}{\partial a}\right)$$

Численные коэффициенты -5,112, 9,32 и 1,391 – суммы по кристаллической решетке; 12 – число ближайших соседей отдельно для металлов и для металлоидов; параметр $A(a)$ обусловлен короткодействующим парным потенциалом отталкивания, $\varepsilon = |\varepsilon_i|$ - валентность положительных ионов.

Для того чтобы модель (2-4) описывала физически реализуемую систему, необходимо установить ограничения на область изменения феноменологических параметров $A(a)$, $f(a)$ и $\partial f/\partial a$, в которой численные значения констант жесткости второго порядка, вычисленные из (4) будут удовлетворять точным термодинамическим неравенствам [6]:

$$\begin{cases} C_{11}, C_{12}, C_{44} > 0, \\ C_{11} - C_{12} > 0 \end{cases} \tag{5}$$

Рассмотрев неравенства (5) и выражения для констант жесткости второго порядка (4), получим физически допустимые границы изменения феноменологических параметров:

$$\begin{cases} -\dfrac{\varepsilon}{12} \le f \le 0, \quad \dfrac{\partial f}{\partial a} \ge 0, \\ A \ge 6{,}503(\varepsilon + 12 f) \end{cases} \tag{6}$$

$$\begin{cases} f \ge 0, \quad -\dfrac{1{,}391(\varepsilon + 12 f)}{9{,}320\varepsilon a} \le \dfrac{\partial f}{\partial a} \le 0, \\ A \ge 6{,}503(\varepsilon + 12 f) \end{cases} \tag{7}$$

Условия (5-6) разделяют трехмерное пространство феноменологических параметров $A(a)$, $f(a)$ и $\partial f/\partial a$ на области, в которых выполняются точные термодинамические неравенства (5). Эти области изображены на рисунке 2.

Термодинамический путь системы в пространстве феноменологических параметров модели (2-4), соответствующий изменению знака величины $\delta(T)$ проходит через линию $f = \partial f/\partial a = 0$. Любые сколь угодно малые шевеления феноменологических параметров модели Левдина $f(a)$ и $\partial f/\partial a$ приводят к нарушению точных термодинамических неравенств (5).

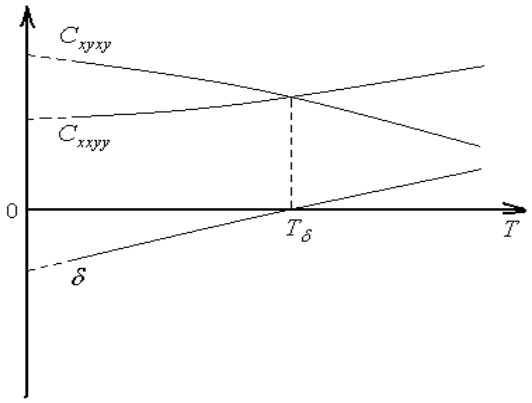


Рис.1. Качественная температурная зависимость констант жесткости второго порядка $C_{xxyy}(T)$, $C_{xyxy}(T)$ и величины отклонения от соотношения Коши (1) $\delta(T)$, характерная для монокристаллов NaCl, KCl, KI и KbR (зависимости получены по данным Андерсона [2]). T_δ - температура, при которой выполняется так называемое соотношение Коши (1).

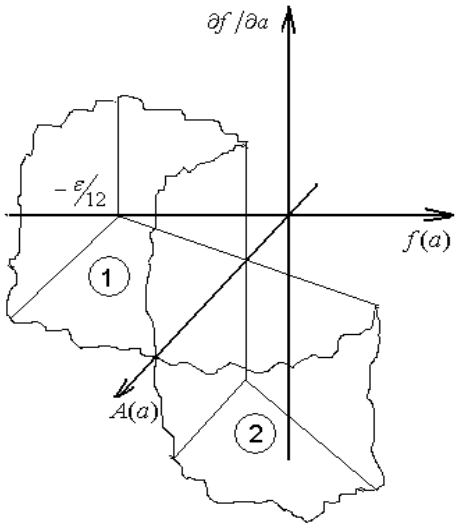


Рис.2 Области в пространстве феноменологических параметров модели Левдина (2-4), в которых константы жесткости второго порядка, вычисленные в рамках модели, удовлетворяют термодинамическим неравенствам (4). Уравнения линий и плоскостей определяются неравенствами (6) –для области 1 и (7) – для области 2.

2. Феноменологическая модель с конкурирующими трехчастичными взаимодействиями. Для соединений NaCl, KCl, KI и KBr температура T_δ одного порядка с температурой Дебая θ: $T_\delta \approx \theta$. При таких температурах в кристалле возбуждены однородные оптические нормальные моды, которые соответствуют относительным смещениям металл-металлоид. Такие моды в ионных кристаллах приводят к возникновению дипольных моментов между легкими ионами щелочных металлов и существенными могут оказаться, например, «диполь-зарядные» взаимодействия, зависящие как от расстояний, так и от углов между векторами, соединяющими частицы [7]. Анизотропные трехчастичные взаимодействия появятся также в модели учитывающей эффект перекрытия электронных оболочек между более крупными ионами галоидов вне рамок приближения (3). На этот второй механизм возникновения анизотропных трехчастичных взаимодействий указал Толпыго [8]. Оба механизма анизотропных трехчастичных взаимодействий реализуются межу частицами одного сорта (в первом случае на ионах щелочных металлов, во втором на ионах галоидов). Дополнительно предположим, что потенциальная энергия трехчастичных взаимодействий не зависит от ориентации троек частиц в решётке кристалла т.е. в этой модели пренебрегается четырехчастичными взаимодействиями. Потенциальная энергия, как функция векторов $\vec{r}_{ik}, \vec{r}_{kl}$ и $\vec{r}_{li}$, описывающая рассматриваемые механизмы взаимодействий, является функцией общего вида, зависящей от однородных полиномов - образующих целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) группы $P(3) \otimes O(3)$ ($P(3)$ - группа перестановок трех частиц, изоморфная группе C_{3v}; $O(3)$ - группа трехмерных вращений в изотропном пространстве) [9-10]. ЦРБИ, построенный на векторах $\vec{r}_{ik}, \vec{r}_{kl}$ и $\vec{r}_{li}$, может быть записан (без выделения алгебраически независимых образующих) в виде девяти полиномов:

$$I_1 = \vec{r}_{ik}^{\,2} + \vec{r}_{kl}^{\,2} + \vec{r}_{li}^{\,2}, \qquad I_2 = \vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl} + \vec{r}_{kl}\vec{r}_{li} + \vec{r}_{li}\vec{r}_{ik},$$

$$I_3 = \vec{r}_{ik}^{\,2}\vec{r}_{kl}^{\,2} + \vec{r}_{kl}^{\,2}\vec{r}_{li}^{\,2} + \vec{r}_{li}^{\,2}\vec{r}_{ik}^{\,2},$$

$$I_4 = (\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl})(\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li}) + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})(\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik}) + (\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik})(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}),$$

$$I_5 = \vec{r}_{ik}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik})\right] + \vec{r}_{kl}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})\right] + \vec{r}_{li}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})\right], \tag{8}$$

$$I_6 = \vec{r}_{ik}^{\,2}\vec{r}_{kl}^{\,2}\vec{r}_{li}^{\,2}, \qquad I_7 = (\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl})(\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})(\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik}),$$

$$I_8 = \left(\vec{r}_{ik}^{\,2}\right)^2\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik})\right] + \left(\vec{r}_{kl}^{\,2}\right)^2\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})\right] + \left(\vec{r}_{li}^{\,2}\right)^2\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl}) + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})\right],$$

$$I_9 = \vec{r}_{ik}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl})^2 + (\vec{r}_{li}\vec{r}_{ik})^2\right] + \vec{r}_{kl}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl})^2 + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})^2\right] + \vec{r}_{li}^{\,2}\left[(\vec{r}_{ik}\vec{r}_{kl})^2 + (\vec{r}_{kl}\vec{r}_{li})^2\right]$$

Инварианты I_1, I_3 и I_6 зависят только от расстояний между частицами. Остальные шесть инвариантов зависят как от расстояний, так и от углов и описывают истинные анизотропные трехчастичные взаимодействия. Алгебраически независимы инварианты I_1, I_2, I_3, I_4, I_6.

Будем считать, что потенциалы, описывающие предложенные выше механизмы трехчастичных взаимодействий, могут быть аппроксимированы степенными функциями только двух инвариантов (8), а именно I_1 и I_2. Предположим, как и в теории Ленарда-Джонса для потенциала парных взаимодействий, что разные по природе, но обладающие одинаковой симметрией взаимодействия отличаются тем, что по-разному убывают с расстоянием. Потенциал парных центральных взаимодействий ионов в кристалле будем аппроксимировать эмпирическим потенциалом Ленарда - Джонса. Аналогичный вид предположим для потенциальной энергии, зависящей от углов между векторами, соединяющими взаимодействующие частицы. В соответствии с этим, потенциальную энергию, описанной модели взаимодействий в кристалле запишем в виде:

$$U = \sum_{ik}\left(-\frac{q_1'}{\left|\vec{r}_{ik}^{\,2}\right|^3} + \frac{q_2'}{\left|\vec{r}_{ik}^{\,2}\right|^6}\right) + \sum_{ikl}\left(\frac{q_3'}{I_2^m} + \frac{q_4'}{I_2^n}\right) = \sum_{ik}\left(-\frac{1}{\left|\vec{r}_{ik}^{\,2}\right|^3} + \frac{q_1}{\left|\vec{r}_{ik}^{\,2}\right|^6}\right) + \sum_{ikl}\left(\frac{1}{I_2^m} + \frac{q_2}{I_2^n}\right) \tag{9}$$

Здесь $q_1 \equiv q_2'/q_1'$ и $q_2 \equiv q_4'/q_3'$ - феноменологические параметры модели (9) (правомочность такой независимой замены переменных обусловлена алгебраической независимостью полиномов, описывающих парные и трехчастичные взаимодействия). Из условия действительности минимума потенциальной энергии (9) следует, что трехчастичные взаимодействия убывают с расстоянием быстрее, чем парные центральные взаимодействия. Это означает, что $m, n > 6$.

Не вдаваясь в подробности вычислений, приведем получаемые в рамках модели (9) выражения для констант жесткости второго порядка кристаллов со структурой NaCl:

$$\begin{cases} C_{xxxx} = -4{,}994 \cdot Q_1(T) + 0{,}1061 \cdot Q_2(T) \\ C_{xxyy} = -2{,}058 \cdot Q_1(T) + 9{,}673 \cdot 10^{-2} \cdot Q_2(T) \\ C_{xyxy} = -2{,}058 \cdot Q_1(T) + 4{,}820 \cdot 10^{-2} \cdot Q_2(T) \end{cases} \tag{10}$$

$$\delta = 0{,}1449 \cdot Q_2(T)$$

Здесь введены обозначения $Q_1(T) = -1/a(T)^6 + q_1/a(T)^{12}$, $Q_2(T) = 1/a(T)^m + q_2/a(T)^n$. $a(T)$ - параметр решетки, определяемый средним значением флуктуаций потенциальной энергии взаимодействий при заданной температуре T. Численные значения, стоящие при параметре Q_1 - решеточные суммы, вычисленные по методу Эвйена [11]. Численные коэффициенты, стоящие при Q_2, вычислены, как «трехчастичные» решеточные суммы. Суммирование проводилось также методом Эвйена по тройкам векторов, соединяющих

частицы, расположенные по правильной системе точек 1a (1b) структуры NaCl, занимаемой ионами одного сорта. Подробные вычисления выражений (10) будут опубликованы в отдельной работе. Модель (9-10) описывает физически реализуемую систему, если выполняются следующие условия, накладываемые на феноменологические параметры Q_1 и Q_2 точными термодинамическими неравенствами (5):

$$\begin{cases} Q_1 < 0, \\ 21{,}28 \cdot Q_1 < Q_2 < -42{,}69 \cdot Q_1 \end{cases} \qquad (11)$$

Из (10) видно, что знак величины $\delta(T)$ определяется знаком феноменологического параметра $Q_2(T)$. Температурная зависимость феноменологического параметра $Q_2(T)$ определяется изменением параметра решетки $a(T)$ вследствие теплового расширения. При выполнении условий $n > m, q_2 < 0$ и $a(T < T_\delta) < \sqrt[n-m]{-q_2}$, модель (9-10) позволяет описать качественный вид зависимости величины $\delta(T)$, наблюдаемый в кристаллах NaCl, KCl, KI и KBr. Термодинамический путь, соответствующий смене знака величины $Q_2(T)$ расположен внутри физически допустимой области изменения феноменологических параметров $Q_1(T)$ и $Q_2(T)$ (11). Качественный вид температурной зависимости величины $\delta(T)$, полученный на основе (9-10) изображен на рисунке 3.

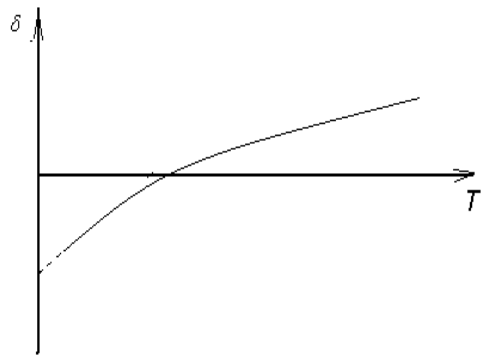


Рис.3. Качественная температурная зависимость величины $\delta(T)$, полученная в рамках модели (9-10).

Выводы. Предложенная в работе модель (9) позволяет предложить следующий сценарий изменения величины $\delta(T)$ с ростом температуры: при достаточно низких температурах доминирующую роль играют более короткодействующие трехчастичные взаимодействия, обусловленные перекрытием электронных оболочек соседних ионов. При повышении температуры, когда параметр решетки достигает критического значения $a(T = T_\delta) = \sqrt[n-m]{-q_2}$, вклады разных по природе трехчастичных взаимодействий компенсируют друг друга, и выполняется соотношение Коши. При дальнейшем росте температуры доминирующую роль начинают играть более дальнодействующие «диполь–зарядные» взаимодействия, приводящие к изменению знака величины $\delta(T)$. Таким образом, предложенная нами модель позволяет на уровне качественных сравнений понять наблюдаемую в кристаллах NaCl, KCl, KI и KBr зависимость величины $\delta(T)$. Очевидно, что результат сохранится и в более полной модели, учитывающей трехчастичные взаимодействия разной симметрии.

Список литературы

1. *Борн М., Хуань-Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ. 1958. С. 450.
2. *Андерсон О.,* Физическая акустика. Под ред. У. Мезона. М.: Мир, 1968. 3Б. С. 61.
3. *Lowden P.O.* // Ark. Mat. Astron. Fys. A. 1947. V. 35. № 30.
4. *Shrivastava U.C.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 6. P. 2602.
5. *Puri D.S., Verma M.P.* // Solid St. Commun. 1976. V. 18. P. 1295-8.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.,* Статистическая физика. Т. 5. М.: Наука. 1976. С. 583.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.,* Теория поля. Т. 2. М.: Наука. 1988. С. 509.
8. *Толпыго К.Б., Троицкая Е.П.* // УФЖ. 1974. Т. 19. № 3.
9. *Гуфан Ю.М.,* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982, С. 302.
10. *Гуфан А.Ю., Прус Ю.В., Румянцева В.В.* // Изв. РАН. 2004. Т. 68. № 10. С. 1518.
11. *Evjen H.M.* // Phys. Rev. 1932. V. 39. P. 675.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$

Ю.А. Куприна

НИИ физики и физический факультет ЮФУ, пр. Стачки,194, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия. kyprins@rambler.ru

Представлены результаты рентгенографического исследования зависимости структурных параметров $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ при комнатной температуре.

X-RAY STUDIES SINTERING PROCESS OF THE $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ SOLID SOLUTION

The results of X-ray studies of polycrystalline samples $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ in the room temperature presented.

Yu.A. Kuprina

Research Institute of Phisics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia. kyprins@rambler.ru

Среди двойных оксидов с общей формулой ABO_3 [1] особо выделяется соединение $BaMnO_3$, которое кристаллизуется в ряде гексагональных фаз с различными вариантами чередования (c) и (h) слоев упаковки вдоль оси z. Это разнообразие близких структурных состояний можно объяснить как с точки зрения переменной валентности Mn (Mn^{3+} и Mn^{4+}), так и соответствующей нестехиометрией по кислороду. В процессе твердофазного синтеза марганецсодержащих соединений стехиометрия состава зависит от валентного состояния Mn, так как при переходе $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ не весь Mn переходит в Mn^{4+}, и при высоких температурах протекает процесс изменения $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$.

Для приготовления составов твердых растворов $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ была применена гель-технология, которая основана на сорбционных свойствах гидроксидов металлов: $MeO_2 \bullet H_2O$. Исходные составы были получены из смесей α-титановой кислоты и нитрата марганца. Полученные составы упаривали в сушильном шкафу при 100-200 ^{0}C, высушивали, прессовали и помещали в муфельную печь на 2 часа. Отжиг происходил при температуре 600 ^{0}C в течение двух часов. Рентгенографическое исследование образца проводилось на дифрактометре ДРОН-3 с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Рентген-структура» с записью дифракционной картины в диапазоне углов от 15 до 70^o (Cu K_α - излучение).

После отжига гель-смеси при температуре T = 500 ^{o}C в течение двух часов рентгенографически была обнаружена гексагональная фаза (рисунок 1), аналогичная фазе гексагонального $BaTiO_3$, с параметрами ячейки a_h = 5.738 Å, c_h = 14.022 Å.

Резко отличный результат при данных условиях синтеза (500 ^{o}C, 2 часа) получен при приготовлении составов системы $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$). Все образцы имели структуру перовскитового типа (таблица №1) и согласно рассчитанным областям когерентного рассеяния являются мелкодисперстными. В таблице 1 приведены основные структурные параметры составов системы $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, синтезированных при 500 ^{o}C.

Можно видеть, что при малых концентрациях Mn (от $0.1 \leq x \leq 0.5$) реализуется тетрагональная фаза. Напомним, что чистый $BaMnO_3$ при этой температуре синтеза кристаллизуется в гексагональной фазе. Результаты отжига при T = 600 ^{o}C (t отжига = 2 часа) составов системы $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ представлены в таблице 2. Повышение температуры отжига привело к образованию гексагональной фазы во всех составах системы.

Таким образом, низкотемпературный синтез (при 500 ^{o}C) титаната бария и его твердых растворов приводит к образованию мелкодисперсной перовскитовой фазы с увеличенным объемом ячейки и пониженной спонтанной деформацией (c/a-1). В случае чистого $BaTiO_3$, c/a-1 = 0 (кубическая фаза).

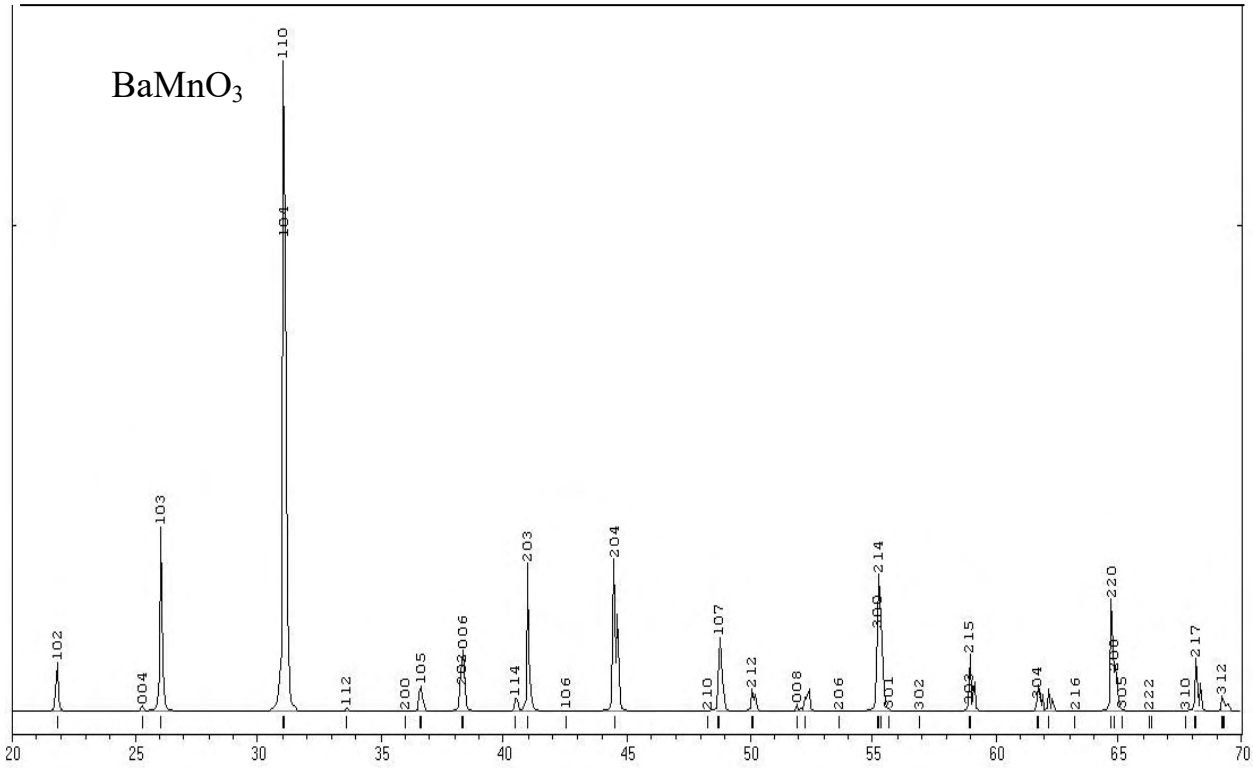


Рисунок 1. Рентгенограмма гексагонального $BaMnO_3$

Таблица 1. Параметры ячеек, величины спонтанной деформации, объемы ячеек, средние длины связей B-O составов системы $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$.

x, Mn	a, Å	c, Å	c/a-1	V, Å^3	L(B-O), Å
0	4.058	---	0	66.82	2.029
0.1	4.064	4.106	0.010	67.81	2.039
0.2	4.081	4.107	0.006	68.40	2.045
0.3	4.082	4.098	0.004	68.28	2.044
0.5	4.078	4.088	0.002	67.98	2.041
0.6	4.080	---	0	67.92	2.040
0.7	4.084	---	0	68.12	2.042
0.8	4.078	---	0	67.82	2.034
0.9	4.086	---	0	68.22	2.043

Таблица 2. Структурные параметры $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, отожженного при 600 ºС.

x, Mn	a_h, Å	c_h, Å	V(ABO_3), Å^3	h, Å
0	5.738	14.022	66.63	2.337
0.1	5.743	14.058	66.92	2.343
0.2	5.733	14.029	65.55	2.338
0.3	5.739	14.034	66.710	2.339
0.4	5.749	14.108	67.295	2.351
0.5	5.750	14.109	67.323	2.352
0.6	5.761	14.102	67.548	2.350
0.7	5.784	14.107	68.113	2.351
0.8	5.783	14.156	68.325	2.359
0.9	5.783	14.232	68.692	2.372

1	5.783	14.072	67.322	2.346

По мере развития процесса кристаллизации с увеличением размера частиц в результате отжига при T = 600 ºC (о чем свидетельствует уменьшение ОКР, образуется гексагональная фаза титаната бария с более плотной атомной упаковкой. Чистый $BaTiO_3$ кубической модификации (a = 4.058 Å имеет $VABO_3$ = 66.82 $Å^3$, h = 2.343 Å, гексагональная фаза имеет $V(ABO_3)$= 66.63 $Å^3$, h = 2.337 Å. Составы системы твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ также переходят из перовскитовых фаз (образующихся после отжига при 500 ºC) в гексагональную фазу. Это свидетельствует о том, что гексагональная фаза более устойчива, так как является более плотной, чем перовскитовая. Причиной подобных превращений является уменьшение роли размерного эффекта с ростом кристаллитов при температуре отжига 600 ºC.

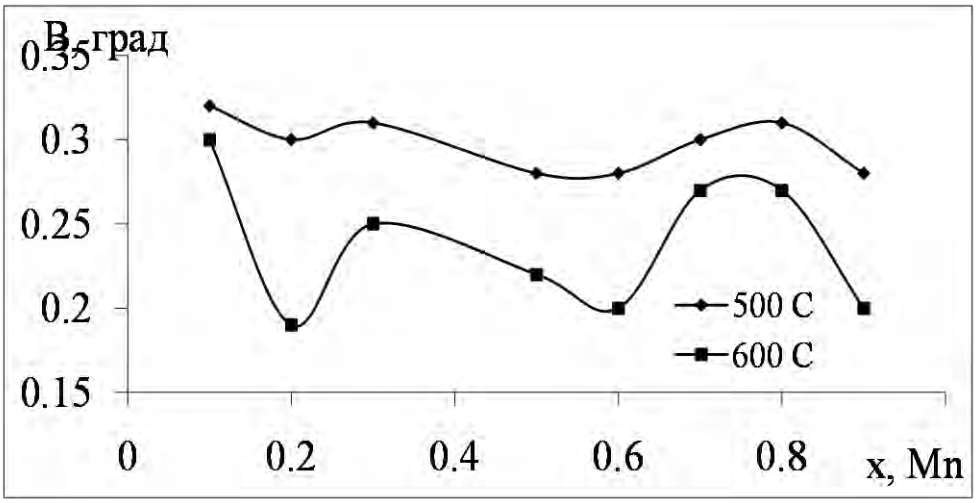


Рисунок 2.4. Полуширины отражений $[110]_P$ $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ ($10 \leq x \leq 90$ %), отожженных при температуре 500 и 600 ºC.

Отличие полученной концентрационной зависимости от содержания Mn от результатов [2] состоит в том, что в [2] с увеличением концентрации Mn параметры решетки и объем ячейки уменьшаются. В данном исследовании с увеличением концентрации Mn и параметры решетки, и объем ячейки увеличиваются с ростом x. Это отличие объясняется тем, что в эксперименте [2] валентность сохранена как Mn^{4+} (RMn^{3+} = 0.70 Å, RMn^{4+} = 0.52 Å), то есть, в [2] сохранили Mn^{4+}, а в нашем эксперименте Mn^{4+} переходит при отжиге 600 ºC в Mn^{3+}, то есть образуются составы твердых растворов с формулой $Ba(Mn^{4+}_{1-y}Mn^{3+}_{y})O_{3-z}$ с анионным дефицитом.

Таким образом можно сделать вывод, что основной причиной проявления размерного эффекта в реконструктивных изменениях структуры твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ от перовскитовой фазы к гексагональной по мере роста кристаллитов с повышением температуры отжига является тенденция атомов типа B к образованию коротких металл-металлических связей, обусловленная упорядочением этих металлов с разной их зарядностью.

Литература

1.Головко Ю.И., Радченко М.Г., Колесова Р.В. Структурные аномалии в мелкодисперсном $BaTiO_3$. -Кристаллография.-1980, Вып. 1, Т. 25

2.Bidault O., Goux P., Kchikech M., Belkaoumi M., Maglion M. Space-charge relaxation in perovskites//Phys. Rew. B.- 1994, V.49, N.12, P. 7868-7873

РЕНТЕГОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ $KNBO_3$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА

Ю.А. Куприна

НИИ физики и физический факультет ЮФУ, пр. Стачки,194, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия. kyprins@rambler.ru

Представлены результаты рентгенографического исследования зависимости структурных параметров $KNbO_3$ от температуры синтеза.

X-RAY STUDIES SINTERING PROCESS OF THE $KNBO_3$ SOLID SOLUTION

Yu.A. Kuprina

Research Institute of Phisics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia. kyprins@rambler.ru

The results of X-ray studies of polycrystalline samples $KNbO_3$ in the room temperature presented.

$KNbO_3$, являясь одним из основных сегнетоэлектрических перовскитов, представляет постоянный интерес для исследования его физических свойств в разных состояниях: в виде порошка, керамики, тонких пленок. Сложности приготовления устойчивой перовскитовой фазы $KNbO_3$ связаны с тем, что исходные компоненты для твердофазного синтеза (Nb_2O_5 и K_2CO_3) широко варьируют свой химический состав и структуру. Детальными исследованиями поверхностей кристаллов $KNbO_3$ установлено образование в поверхностных слоях кристаллов $KNbO_3$ других фаз, которые описываются общей формулой $KO\cdot(KNbO_3)n$, то есть, имеет место образование слоистых структур с n – нечетными [1-3].

Анализ мелкодистперсного порошка позволяет судить о поверхностных состоянияхвеществ. Целью работы было получение и исследование мелкодисперсного порошка $KNBO_3$. Приготовленный из смеси K_2CO_3 и Nb_2O_5 образец последовательно отжигался при температурах $300 \le T_{отж}\ ^oC \le 1000$ ($T_{отж}$ = 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ^{o}C) в течение одного часа. После каждого отжига проводилось рентгенографическое исследование образца с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Рентген-структура» с записью дифракционной картины в диапазоне углов от 15 до 70^o (Cu K_α - излучение).

Как показал эксперимент, отжиг при температуре $T_{отж}$ = 300 и 400 ^{o}C не приводит к образованию перовскитовых фаз $KNbO_3$. В таблице 1 приведены значения основных структурных параметров образовавшегося $KNbO_3$. Отжиг при температуре 500 и 600 ^{o}C в течение 1 часа приводит к образованию орторомбической фазы $KNbO_3$. Появление при комнатной температуре тетрагональной и кубической фаз $KNbO_3$ после отжига при высоких температурах ($T_{син} \ge 800\ ^o$C) можно объяснить частичным разложением $KNbO_3$ и соответствующими уменьшениями областей когерентного рассеяния (ОКР). По температурным зависимостям структурных параметров $KNbO_3$ определено, что при фазовом переходе из орторомбической фазы в тетрагональную (200 ^{o}C), длины связей (Nb-O) сближаются. Это означает, что переход от смещений по оси второго порядка (вдоль направления типа [110]) в орторомбической фазе при переходе в тетрагональную фазу смещениям вдоль оси четвертого порядка (по направлению типа [001]) происходит через состояние, в котором связи l_1(Nb-O) и l_2(Nb-O) становятся равноценными. В результате отжига при $T_{отж}$ = 700 ^{o}C образовалось 16% второй фазы $KNbO_3$ – кубической, которая зафиксирована одновременно с орторомбической. Дальнейшее повышение температуры отжига привело к увеличению концентрации второй (кубической) фазы.

При комнатной температуре после отжига при 900 ^{o}C зафиксирована вторая кубическая фаза с параметром a_2 = 4.002 Å и тетрагональная фаза, с параметрами a = 3.940 Å и c = 4.052 Å. В результате последнего отжига при температуре 1000 ^{o}C на рентгенограмме присутствует одна кубическая фаза с параметром a_2 = 4.031 Å. Увеличение параметра a_2 может свидетельствовать о процессах разложения (размельчения) кристаллитов при высоких температурах отжига.

Таблица 1. Структурные параметры $KNbO_3$ при нормальных условиях, синтезированного при разных температурах.

$T_{отж}$, °C	500	600	700	800	900	1000
фаза	Орторомбическая		орт+куби-ческая	орт+ куби-ческая	Тетра-гональная + куби-ческая	куби-ческая
Параметры ячейки, Å	A_o*)=4.024 B_o*)=5.690 C_o*)=5.714	A_o*)=4.004 B_o*)=5.690 C_o*)=5.710	A_o*)=3.980 B_o*)=5.694 C_o*)=5.718 a_C=4.000	A_o*)=3.942 B_o*)=5.690 C_o*)=5.720 a_C=4.000	a_T=3.940 c_T=4.052 a_C=4.002	a_C=4.031
Параметры приведенной (перовскитовой) ячейки	$a_P=c_P$=4.054 b_P=4.024 β_P=90.24°	$a_P=c_P$=4.044 b_P=4.004 β_P=90.20°	$a_P=c_P$=4.048 b_P=3.980 β_P=90.24°	$a_P=c_P$=4.050 b_P=3.942 β_P=90.30°		
Объем приведенной ячейки, Å^3	V_O=66.13	V_O=65.48	V_O=65.00 V_C=64.00	V_O=64.66 V_C=64.00	V_T=62.90 V_C=64.10	V_C=65.50
%, фаза 1	100	100	84	48	23	0
%, фаза 2	0	0	16	52	77	100
R_P, %	6.15	5.42	4.9	5.13	4.81	5.89
B_{022}, °	0.89	0.42	0.38	0.37	0.26	---
B_{200}, °	0.45	0.34	0.3	0.36	0.36	---
B_{200}, , ° C-фаза	---	---	0.26	0.27	0.24	0.67
*) A_o= b_P, B_o= a_P+c_P, C_o= a_P - c_P						

Таблица 2. Структурные параметры $KNbO_3$ (образец № 2) при нормальных условиях, синтезированного при разных температурах.

$T_{отж}$, °C	600	700	800	900
фаза	Орторомби-ческая	Орторомби-ческая	Орторомби-ческая	Тетрагональ-ная
$V_{яч(фаза1)}$, Å^3	64.34	63.81	64.05	64.05
Параметры ячейки, Å	A_o*)=3.996 B_o*)=5.693 C_o*)=5.711 a_P=4.028	A_o*)=3.980 B_o*)=5.694 C_o*)=5.710 a_P=4.028	A_o*)=3.984 B_o*)=5.694 C_o*)=5.714 a_P=4.036	a_T=3.984 c_T=4.036
R_P, %	4.38	4.76	4.92	5.72
B_{022}, °	0.36	0.38	0.3	0.38
B_{200}, °	0.41	0.41	0.44	0.27

Расчет полуширин отражений {022} и {200} и B_c {200} – второй (кубической) фазы, образовавшейся после 700 °С от температуры отжига показал уширение B_c {200} при температуре 1000 °С, что свидетельствует об уменьшении ОКР и, как следствие, об уменьшении размеров кристаллитов.

Повторный твердофазный синтез $KNbO_3$ из смеси K_2CO_3 и Nb_2O_5 (образец №2) при температурах синтеза от 600 $\leq T_{отж} \leq$ 900 °С также привел к образованию орторомбической фазы при 600 °С, которая сохраняется и при до $T_{отж}$ = 800 °С. Синтез $KNbO_3$ при 900 °С привел к образованию тетрагональной фазы (таблица 2).

Третий синтез образцов $KNbO_3$ исходной смеси $K_2CO_3 + Nb_2O_5$, приготовленных двумя способами (сухим перетиранием в течение трех часов (образец № 3) и перетиранием в спирту в течение одного часа (образец № 4)) проведен при температуре отжига 700 °С – 1 час. В этих образцах зафиксирована одна и та же орторомбическая фаза. Одновременный отжиг данных образцов при 730 °С так же сохранил орторомбическую фазу (таблица 3).

Таблица 3. Структурные параметры $KNbO_3$ (образец № 3) при нормальных условиях, синтезированного при разных температурах.

700 °С			730 °С		
образец №3					
b_P, Å	4.005	R_p = 5.06 A_o = 4.005	b_P, Å	4.012	R_p = 4.52 A_o = 4.012
a_p, Å	4.044	B_o = 5.703 C_o = 5.715	a_p, Å	4.046	B_o = 5.707 C_o = 5.715
образец №4					
b_P, Å	3.996	R_p = 4.71 A_o = 3.996	b_P, Å	3.996	R_p = 4.71 A_o = 3.996
a_p, Å	4.048	B_o = 5.694 C_o = 5.710	a_p, Å	4.046	B_o = 5.702 C_o = 5.715

Дополнительный отжиг образца № 4 $KNbO_3$ при температуре 600 °С и 700 °С при комнатной температуре также привел к образованию орторомбической фазы (таблица 4).

Таблица 4. Структурные параметры $KNbO_3$ (образец № 4).

600 °С			700 °С		
R_p = 4.37		A_o = 4.001	R_p = 4.80		A_o = 3.999
b_P, Å	4.001	B_o = 5.693	b_P, Å	3.999	B_o = 5.704
a_p=c_p, Å	4.0274	C_o = 5.717	a_p=c_p, Å	4.0236	C_o = 5.715

Как показали проведенные исследования, варьированием условий синтеза $KNbO_3$ стабилизировать различные фазы: ромбическую, тетрагональную, кубическую.

Литература:

1. Wang Sea-Fue, Hsu Ya-Chi, Chu Jinn P., Wu Cheng-Hui. //Appl. Phys. Lett.- 2006, 88, 042909

2. Блистанов А.А., Бондаренко В.С. и др. Акустические кристаллы. М.-Наука, Главная редакция физ-мат. Лит.-1982, 632 с.

3. Yu. J., Chu J., Zang M.//Applied Phys. A.-2001, Digital Object Identifier: DOI) 10.1007/003390100919/Published on line: 27 june 2001-Springer-Verlag 2001

О ДИНАМИКЕ СЛОИСТОГО ЭЛЕКТРОУПРУГОГО ПОЛУПРОСТРАНСТВА.

Леви М.О[1,2], Леви Г.Ю. [1,2], Татарков Д.А. [1,2]
[1]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, просп. Чехова, 41
[2]НИИ Механики и прикладной математики имени И.И. Воровича ЮФУ, Ростов-на-Дону, просп. Стачки 200/1.
mlevi@mindonline.ru.

Рассматривается динамическая связанная задача о гармонических колебаниях электроупругого слоистого полупространства, под действием осциллирующей электрической нагрузки. Получены дисперсионные кривые для различных величин напряжения электроупругой пленки при ее синтезировании на поверхности диэлектрического полупространства.

ABOUT DYNAMICS IN LAYERED ELECTROELASTIC HALFSPACE.

Levi M.O [1,2], Levi G.Y [1,2], Tatarkov D.A. [1,2]
[1]South scientific center of RAS, Rostov–on–Don, ave. Chehova, 41
[2]The Vorovich Research Institute of Mechanics and Applied Mathematics of Southern Federal University, Rostov–on–Don, ave. Stachki, 200/1.
mlevi@mindonline.ru.

The dynamic-related problem of the harmonic vibrations in electroelastic layered halfspace under the action of oscillating electrical load is investigated. Dispersion curves for different values of electroelastic film stress due to synthesizing film on the surface of dielectric halfspace are shown.

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривается влияния деформации несоответствия вызванная различными параметрами синтезирования на дисперсионные свойства среды. Различные способы синтезирования пленки, а так же такие параметры как температура синтезирования, создают механические напряжения на границе пленки и подложки. В качестве исследуемой среды используется слоистое полупространство с конфигурацией сегнетоэлектрик на диэлектрике.

1. КРАЕВАЯ ЗАДАЧА О КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕМКТРОУПРУГОЙ СРЕДЫ.

Краевая задача о колебаниях n – слоя электромагнитоупругой среды описывается уравнениями движения и квазистатическими уравнениями Максвелла[1], [2], [3]:

$$\nabla \cdot \mathbf{T}^{(n)} = \rho^{(n)} \frac{\partial^2 \mathbf{u}^{(n)}}{\partial t^2}, \qquad \nabla \cdot \mathbf{D}^{(n)} = 0, \tag{1.1}$$

Материальные уравнения в матричной форме имеют вид:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{T}^{(n)} \\ \mathbf{D}^{(n)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{c}^{(n)} & -\mathbf{e}^{(n)} \\ \mathbf{e}^{T(n)} & \boldsymbol{\varepsilon}^{(n)} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{S}^{(n)} \\ \mathbf{E}^{(n)} \end{bmatrix}, \tag{1.3}$$

где $\mathbf{T}^{(n)}$ и $\mathbf{S}^{(n)}$ — тензоры напряжения и деформации второго порядка, $\mathbf{D}^{(n)}$ — вектор электрической индукции, $\mathbf{E}^{(n)}$ — вектор напряженности электрического поля. Рассматриваемая электроупругая среда $|x_1| \le \infty;\ x_3 \le h_1$ представляет из себя слой $0 < x_3 \le h_1$, (n=1) с толщиной h_1,и подстилающее его полупространство $x_3 \le 0$. Материалы могут иметь класс осевой симметрии 2mm, 6mm. Колебания в среде инициируются осциллирующей нагрузкой $\boldsymbol{q}(x_1,t) = \boldsymbol{q}_0(x_1)e^{-i\omega t}$ распределенной в области $|x_1| \le a$. ($\mathbf{q} = \{q_3, q_4\}$, здесь q_3 – компонента вектора механической нагрузки, q_4 – электрическая нагрузка). Вне области $|x_1| \le a$ поверхность свободна от механических напряжений.

С учетом условий распространения Рэлеевских волн: $\frac{\partial}{\partial x_2} = 0,\ u_2 = 0,\ u_n = u_n(x_1, x_3),\ n = 1,3,4$,

решение уравнений движения для верхних слоев будем искать в виде $(p = 1,2; m = 3,4)$:

$$U_1^{(p)}(\alpha, x_3) = -i\alpha \sum_{k=1}^{3} y_{1k}^{(p)} [c_k^{(p)} s\,\mathrm{h}\,\sigma_k^{(p)} x_3 + c_{k+3}^{(p)} c\,\mathrm{h}\,\sigma_k^{(p)} x_3];$$
$$U_m^{(p)}(\alpha, x_3) = \sum_{k=1}^{3} y_{mk}^{(p)} [c_k^{(p)}\ \mathrm{ch}\,\sigma_k^{(p)} x_3 + c_{k+3}^{(p)}\ \mathrm{sh}\,\sigma_k^{(p)} x_3] \quad (1.1)$$

Для полупространства $(x_3 \le 0)$:

$$U_1^{(p)}(\alpha, x_3) = -i\alpha \sum_{k=1}^{3} y_{1k}^{(p)} \exp(\sigma_k^{(p)} x_3); U_m^{(p)}(\alpha, x_3) = \sum_{k=1}^{3} y_{mk}^{(p)} \exp(\sigma_k^{(p)} x_3); \quad (1.2)$$

Здесь $\sigma_k^{(n)}$ удовлетворяют уравнению, полученному из определителя характеристической матрицы, а неизвестные $y_{pk}^{(n)}$ являются решением системы уравнений связи[4].

Неизвестных коэффициенты $c_k^{(n)}$ находятся из решения матричного уравнения[5]:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{Q} \quad (1.3)$$

где $\mathbf{C} = \left\{c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, c_3^{(1)}, c_4^{(1)}, c_5^{(1)}, c_6^{(1)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, c_3^{(2)}\right\}$ – искомые коэффициенты, $\mathbf{Q} = \{Q_3, Q_4, Q_5, 0, 0....\}$ –компоненты вектора нагрузки, **A** – дисперсионная матрица.

Решение краевой задачи можно представить в виде [6]:

$$\boldsymbol{u}(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-a}^{a} \boldsymbol{k}(x_1 - \xi, x_2, \omega) \boldsymbol{q}(\xi) d\xi, \quad (1.4)$$

$$\boldsymbol{k}(s, x_2, \omega) = \int_{\Gamma} \boldsymbol{K}(\alpha_1, x_2, \omega) e^{-i\alpha_1 s} d\alpha_1 \quad . \quad (1.5)$$

Здесь $\mathbf{K}(\alpha_1, x_3, \omega) = \|K_{mn}\|_{m,n=1,3,4}$ – матрица-функция размера 3×3.

2. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ.

Для построения дисперсионной матрицы **A** были выбраны следующие граничные условия:

$x_3 = h_1$:

$$T_{31}^{(2)} = c_{55}^{(2)}(U_{3,1}^{(2)} + U_{1,3}^{(2)}) + e_{15}^{(2)} U_{4,1}^{(2)} = 0;\ T_{33}^{(2)} = c_{13}^{(2)} U_{1,1}^{(2)} + c_{33}^{(2)} U_{3,3}^{(2)} + e_{33}^{(2)} U_{4,3}^{(2)} = 0 \quad (2.1)$$

$$D_3^{(2)} = e_{31}^{(2)} U_{1,1}^{(2)} + e_{33}^{(2)} U_{3,3}^{(2)} - \varepsilon_{33}^{(2)} U_{4,1}^{(2)} = 0; \quad (2.2)$$

$x_3 = 0$:

$$T_{31}^{(2)} = T_{31}^{(1)};\ T_{31}^{(2)} = T_{31}^{(1)};\ U_3^{(2)} = U_3^{(1)};\ U_1^{(2)} = U_1^{(1)};\ D_3^{(1)} = D_3^{(0)};\ U_4^{(1)} = U_4^{(0)}; \quad (2.3)$$

3. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

В качестве исследуемой среды была выбрано слоистое полупространство $BaTiO_3/MgO$ [6]. Исследуемые величины деформации несоответствия (далее mfs) для пленки BaTiO3 равны -2, -3, -4. Все расчеты произведены в безразмерном приближении.

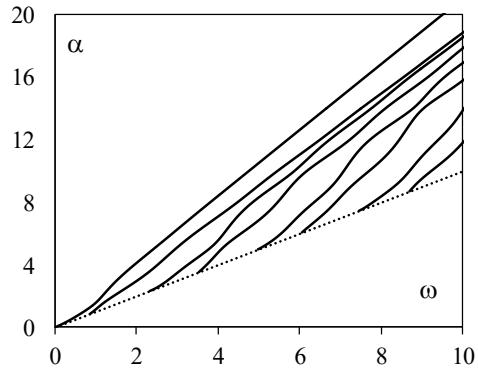


Рисунок 1. Общий вид дисперсионных кривых, для mfs = -4.

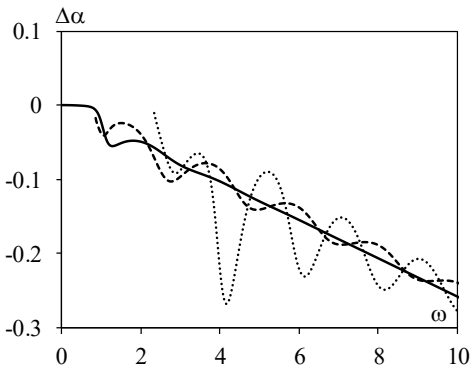


Рисунок 2. Разница дисперсионных кривых, между mfs = -3 и mfs = -4.

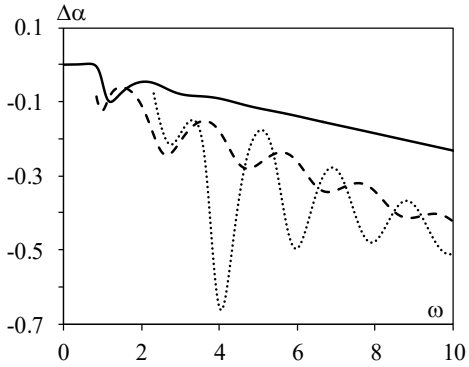


Рисунок3. Разница дисперсионных кривых, между mfs = -2 и mfs = -4.

Рисунок 1 показывает общий вид дисперсионных кривых при величине деформации несоответствия mfs = - 4. На рисунке 2 показана разность полюсов для первых трех мод при mfs = -2 и mfs = -3. Из рисунка видно, что максимальная разница достигается в 3й моде, при этом на низких частотах для первой моды разница минимальна. В точки выхода второй моды становится заметным разница волновых чисел для первой моды. В общем случае увеличение частоты ведет к увеличению разницы между волновыми числами для всех приведенных мод. На рисунке 3 показана разница между mfs = -2 и mfs = -4, в абсолютных значениях разница больше чем для -3. Общее поведение имеет характер как и для деформации несоответствия mfs = -3, за исключением первой моды которая отстает от второй и третьей и не имеет пересечений при увеличении частоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 16-01-00647, 15-08-06074, 14-08-01213.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Новацкий В*. Электромагнитные эффекты в твердых телах / пер. с польского В.А. Шачнева. М.: Мир, 1986. – 126 с.
2. Багдасарян Г.Е., Даноян З.Н. Электромагнитоупругие волны. Ереван: Изд. ЕГУ, 2006. – 389 с.
3. *Peng-Fei Hou, Hao-Jiang Ding, Jiang-Ying Chen*. Green's functions for transversely isotropic magnetoelectroelastic media // International Journal of Engineering Science. №43. P. 826–858.
4. *Калинчук В.В., Белянкова Т.И., Леви М.О., Агаян К.Л*. Некоторые особенности динамики слабонеоднородного магнитоупругого полупространства. // Вестник Южного научного центра РАН. 2013. Т. 9. № 4. С. 13-17.
5. *Леви М.О., Агаян К.Л., Ворович Е.И*.. Антиплоская динамическая контактная задача для электромагнитоупругого слоя . // Вестник Южного научного центра РАН. 2014. Т. 10. № 3. С. 10-17.
6. *V. Shirokov, V. Kalinchuk, R. Shakhovoy, Y. Yuzyuk.* Anomalies of piezoelectric coefficients in barium titanate thin films // EPL, 108, 47008 (2014).

НОВЫЙ МЕТОД ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ТКАНИ ПАЦИЕНТА БЕЗ ХИРУРГИЧЕСКОГО ВМЕШАТЕЛЬСТВА ДЛЯ ЭСТЕТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

М.А. Луговая, И.А. Швецов, А.А. Науменко, Е.И. Петрова, А. Н. Рыбянец
Институт физики, Южный Федеральный Университет
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону,пр. Стачки 194
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

В настоящей работе представлен инновационный комбинационный метод лечения, основанный на технологии ультразвуковых стоячих волн (USW) для неинвазивного хирургического, терапевтического, липолитического и косметического лечения тканей, включая подкожную жировую ткань, целлюлит и кожу на произвольной части тела пациента. Метод основан на одновременном или последовательном применении комбинации физических и биологических видов воздействия: USW, сдвиговых ультразвуковых волн, радиочастотного (RF) нагрева и вакуумного массажа. В данной статье описаны основные физические принципы действия USW, а также критическое сравнение метода USW и метода высокоинтенсивного фокусированного ультразвука (HIFU). Приведены результаты моделирования USW преобразователя методами конечных элементов и конечных разностей. Исследованы биологические эффекты USW-воздействия на ткани и синергетические аспекты сочетания USW- и RF-воздействий. Описаны конструкции датчиков для обработки и эксперименты на живых тканях.

A NEW METHOD FOR NONINVASIVE TREATMENTS OF PATIENT'S SUPERFICIAL TISSUES FOR AESTETHIC APPLICATIONS

M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, A.A. Naumenko, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

The paper introduces an innovative combinational treatment method based on ultrasonic standing waves (USW) technology for noninvasive surgical, therapeutic, lypolitic or cosmetic treatment of tissues including subcutaneous adipose tissue, cellulite or skin on arbitrary body part of patient. The method is based on simultaneous or successive applying of constructively interfering physically and biologically sensed influences: USW, ultrasonic shear waves, radio-frequency (RF) heating, and vacuum massage. The paper provides basic physical principles of USW as well as critical comparison of USW and HIFU methods. The results of finite-elements and finite- difference modeling of USW transducer design are presented. Biological effects of USW-tissue interaction and synergetic aspects of USW and RF combination are explored. Combinational treatment transducer designs and original in-vitro experiments on tissues are described.

Введение

Системы и методы для хирургических, терапевтических и эстетических процедур, которые проводятся путём воздействия на тело пациента ультразвуком высокой интенсивности (HIFU), широко известны в гуманитарных науках [1]. Высокоинтенсивный фокусированный ультразвук способен вызывать лизис жировой ткани [2], благодаря чему частично применяется для эстетического воздействия на тело пациента. Недостаток традиционных HIFU-методов состоит в том, что обработке поддаются лишь некоторые участки тела, большая же часть тканей пациента непригодна для такого лечения из-за малой толщины жира, сложных форм тела, а также непосредственной близости костей или жизненно важных органов.

Поэтому существует потребность в новых способах воздействия и устройствах, направленных на лечение больших объемов ткани, как, например, в случае удаления значительного количества жировой ткани из произвольных частей тела. Также существует нужда в создании приборов и методов для лечения кожи и подкожной жировой ткани в

конкретной области с использованием ультразвуковой энергии, когда эта энергия применяется более эффективно и безопасно [3].

Недавно были предложены способ и устройство, в основе которых лежит использование ультразвуковых стоячих волн (USW) [4], в качестве альтернативы HIFU, для неинвазивной или минимально-инвазивной липолитической, терапевтической или косметической обработки больших объемов тканей, включая подкожную жировую ткань или кожу на любых областях тела пациента. Метод использует ультразвуковой резонатор, который генерирует ультразвуковую стоячую волну на различных резонансных частотах в нужной ткани, которая помещается внутрь резонатора. Динамика изменения температуры в тканях под действием постоянного ультразвуковой волны, которая имеет важное значение для оптимизации режимов обработки тканей, была оценена теоретически и доказана экспериментально [5].

В настоящей работе представлен инновационный комбинационный метод лечения, основанный на технологии ультразвуковых стоячих волн (USW) для неинвазивного хирургического, терапевтического, липолитического и косметического лечения тканей, включая подкожную жировую ткань, целлюлит и кожу на произвольной части тела пациентов.

Методы и оборудование

Метод основан на одновременном или последовательном сочетании физического и биологического воздействий: USW, сдвиговых ультразвуковых волн, радиочастотного (RF) нагрева и вакуумного массажа. В отличие от всех существующих HIFU и нефокусированных систем, ультразвуковая энергия в USW направлена параллельно поверхности тела и полностью локализована в обрабатываемой области. В результате эффективность USW-воздействия сравнима с эффективностью HIFU при огромном увеличении объема обрабатываемой ткани. Непрерывные циклические изменения в узловой структуре USW с повторениями на частотах, соответствующих конкретным резонансам и времени релаксации живых клеток или компонентов ткани обеспечивают эффективное динамическое воздействие USW. Синергетическое сочетание USW , радиочастотного терапевтического нагрева и вакуумного массажа понижает порог кавитации и усиливает кровоток и ускоряет выведение разрушенных клеток. Возможность управления процессом лечения и диагностики состояния тканей в процессе обещает большое будущее этой технологии.

На рис. 1 представлена конструкция терапевтической головки, состоящей из: вакуумного устройства для отсоса из обрабатываемой ткани; кольцевого пьезогенератора цилиндрических стоячих волн в ткани, находящейся внутри чашки; поршень сжатия ткани и обеспечения акустического контакта между пьезоэлементом и тканью; металлические радиочастотные электроды, расположенне на плунжере и наружном крае чашки.



а) б) в)

Рисунок 1 - Терапевтическая головка для комбинационного воздействия, включающая вакуумное устройство (а), цилиндрический пьезоэлектрический элемент (б) и радиочастотные электроды (в).

Цилиндрические пьезоэлементы и электроды питаются от генератора, обеспечивая формирование USW и радиочастотного поля на резонансных частотах в обрабатываемой ткани.

Синхронное возбуждение поля высокой частоты и USW приводит к мульти-резонансному движению ионов и дополнительному высокочастотному нагреву. Физически

происхождение радиочастотного нагрева ткани обусловлено движениями ионов и вибраций, а также ориентацией и вращением полярных молекул (диполей), как в диэлектриках и электролитах.

Комбинационное лечение с использованием USW и RF не является тривиальным, так как только в развитых конфигурациях преобразователей радиочастотные и USW поля совпадают в пространстве и накладываются синхронно, обеспечивая новые биологические и физические эффекты. Синергетическая комбинация USW и РФ дополнительно усиливается вакуумным массажем, обеспечивающим лечение ткани.

Испытания прототипа

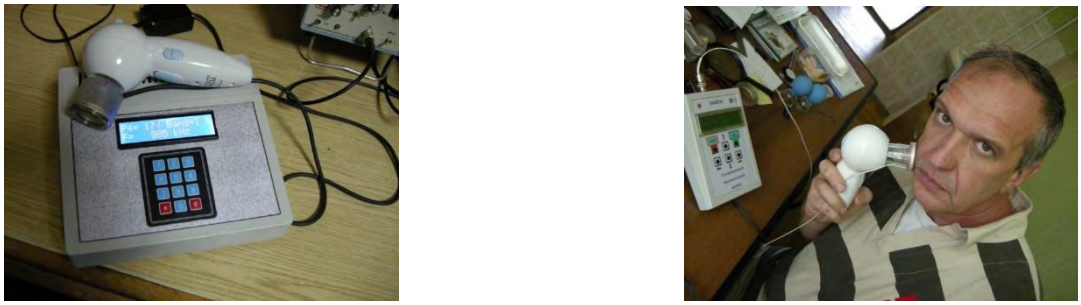
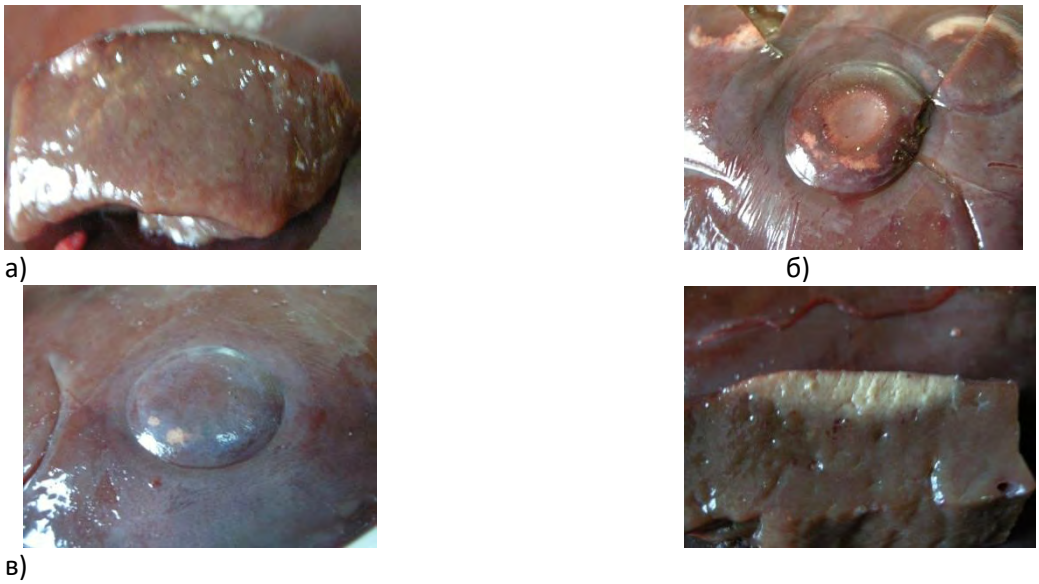


Рисунок 2 - Устройство прототипа для комбинационной терапии, включающее электронный блок и терапевтическую головку.

Эксперименты в естественных условиях были проведены на бычьей печени. Некоторые результаты комбинационных обработок показаны на рис. 3. Сочетание радиочастотного и USW-воздействия приводит к сильному изменению тканей при минимальном времени обработки. Для косметических устройств уровни воздействия, вызывающие видимые повреждения тканей, неприемлемы. При любых режимах разрабатываемый аппарат не может причинить вред пациенту.



а) б)

в)

Рисунок 3 - Термические поражения в печени крупного рогатого скота после обработки только USW (а), только RF (б) и USW + RF (в).

Вывод

Результаты экспериментов доказывают эффективность, безопасность и селективность разработанного аппарата и метода лечения. Синергетическое сочетание USW-воздействия, радиочастотного терапевтического нагрева и вакуумного массажа понижает порог кавитации и усиливает кровоток и выведение разрушенных клеток. Кроме того, представленный метод позволяет управлять процессом лечения и одновременно проводить диагностику обрабатываемых тканей, что обещает большое будущее данной технологии. Основные преимущества разработанного метода: лечение произвольной части тела, увеличение обрабатываемой площади ткани, уменьшение времени обработки, высокая селективность и безопасность, непрерывный контроль состояния тканей, разнообразие применений (сжигание жира, лечение целлюлита, подтяжка и омоложение кожи, удаление морщин и рубцов, гипертермии, рака, угрей, волос).

Список цитируемой литературы

[1] *Hill C.R., Bamber J.C. and ter Haar G.R.* Physical Principles of Medical Ultrasonics. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. 2004.

[2] *Rybyanets A.N.*//American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 287-290.

[3] *Rybyanets A.N., Lugovaya M.A., Rybyanets A.A.* //American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 291-294.

[4] *Sarvazyan A., Ostrovsky L.A., Rubyanets A.* // Proceedings of Meetings on Acoustics. 2009. Vol. 6. 020002.

[5] *Rybyanets A.N.* Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications. Nova Science Publishers Inc. NY: ISBN: 978-1-60876-459-4. 2012. Chapter 5. P. 143-187.

КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИМОРФНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И АКТИВАЦИИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН

И.И. Лукьянов[1], П.А. Астафьев[1], М.О. Мойса[1], С.А. Щербинин[2], А.Н. Рыбянец[2]
[1]Южный федеральный университет, Физический факультет
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия
[2]Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: vano-lukas@yandex.ru

Было проведено исследование амплитудно-частотных характеристик биморфного пьезоэлектрического преобразователя, предназначенного для диагностики и активации нефтяных скважин, а также оптимизация его конструкции методом конечно-элементного компьютерного моделирования.

FINITE ELEMENT MODELING OF BIMORPH ULTRASONIC TRANSDUCER FOR DIAGNOSIS AND ACTIVATION OF OIL WELLS

I.I. Lukyanov[1], P.A. Astafyev[1], M.O. Moysa[1], S.A. Shcherbinin[2], A.N. Rybyanets[2]
[1]Southern Federal University, Department of Physics
344090, Rostov-on-Don, Zorge street, 5, Russia
[2]Research Institute of Physics Southern Federal University
Stachki Ave., 194, 344090, Rostov on Don, Russia
e-mail: vano-lukas@yandex.ru

In the present work, we study the amplitude-frequency characteristics of the bimorph piezoelectric transducer designed for diagnosis and activation of oil wells as well as the optimization of its construction by finite element modelling.

Введение

В настоящее время 55% разведанных нефтяных запасов составляет тяжелая нефть, при этом доля высоковязких сортов в общей добыче нефти составляет всего 15%. Это объясняется трудностями при добыче, транспортировке и переработке тяжелых сортов нефти, главным образом обусловленных их высокой вязкостью. Вследствие этого актуальными становятся физические технологии повышения нефтеотдачи, в особенности, основанные на использовании ультразвука [1-7]. В результате воздействия ультразвука происходит разрушение части межмолекулярных связей высокомолекулярных соединений, содержащихся в тяжелой нефти, что приводит к существенному снижению вязкости нефти.

Для геофизических исследований, а также для повышения нефтеодтачи скважин тяжелых нефтей требуются низкочастотные (500 Гц - 3 кГц) эффективные преобразователи, одним из перспективных типов которых являются биморфные пьезопреобразователи.

Объект исследования и методы

В настоящей работе исследуется биморфный пьезоэлемент, представляющий собой жёстко закреплённую на торцах пластину из нержавеющей стали, на которую наклеены пьезокерамические пластины, поляризованные в одном направлении и соединенные электрически параллельно.

Предполагалось, что пьезокерамические пластины выполнены из пьезокерамики ЦТС-19 и ПКР -78 со следующим набором параметров:

Материал	Плотность	Упругие модули	Пьезомодули	Относительные диэлектрические проницаемости	Добротность
ЦТС-19	ρ = 7510 кг/м^3	$c_{11}^E = 122$ Гпа $c_{12}^E = 74$ ГПа $c_{13}^E = 71$ ГПа $c_{33}^E = 110$ ГПа $c_{66}^E = 24$ ГПа $c_{44}^E = 19.6$ ГПа	$e_{31} = -1.7$Кл/м^2 $e_{33} = 16.4$Кл/м^2 $e_{15} = 10.3$ Кл/м^2	$\varepsilon_{11}^S = 913$ $\varepsilon_{33}^S = 873$	*Q = 80*
ПКР-78	ρ = 7800 кг/м^3	$c_{11}^e = 112$ ГПа $c_{12}^e = 57$ ГПа $c_{13}^e = 51$ ГПа $c_{33}^e = 99$ ГПа $c_{44}^e = 25$ ГПа $c_{66}^e = 27.5$ ГПа	$e_{31} = -6.9$Кл/м^2 $e_{33} = 15.2$Кл/м^2 $e_{31} = 11.6$ Кл/м^2	$\varepsilon_{11} = 730$ $\varepsilon_{33} = 690$	Q = 1800

Материал стальной пластины имел следующие параметры: плотность ρ = 7860 кг/м^3; модуль Юнга E = 200 ГПа; коэффициент Пуассона $\sigma = 0.29$; добротность Q = 1000. Базовые геометрические размеры выбирались следующими: длина стальной пластины до мест жесткого крепления 140,5 мм, длина пьезокерамических пластин 100 мм, ширина пластин 37,5 мм. Толщина стальной пластины и толщины пьезокерамических пластин варьировались для выбора оптимальной конфигурации.

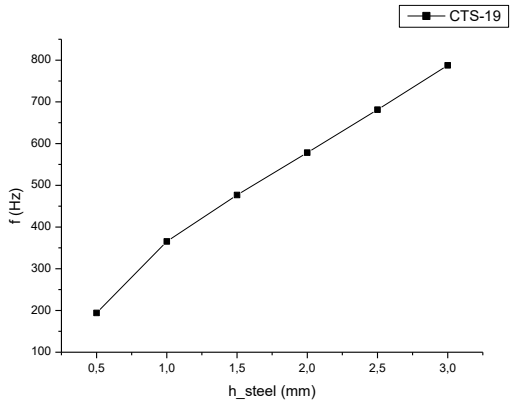
Компьютерное моделирование биморфного пьезопреобразователя проводилось по методу конечных элементов с использованием программного комплекса ANSYS [8]. Основные этапы анализа преобразователя были аналогичны описанным в [9] и включали решение задач на собственные частоты (модальный анализ) и задач об установившихся колебаниях (гармонический анализ).

Результаты и их обсуждение

Частотная оптимизация

Было проведено исследование зависимости частоты первой моды собственных колебаний биморфа от толщин металлической и пьезокерамических пластин.

Представленные зависимости демонстрируют возможность оптимизации частотных характеристик биморфа путём варьирования его геометрических параметров.



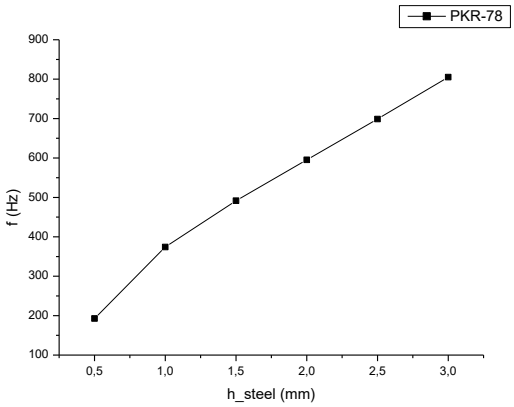


Рисунок 1 - Зависимость частоты первой моды колебаний биморфа от толщины железной пластины при фиксированной толщине пьезокерамических пластин 2 мм. ЦТС-19 (слева), ПКР-78 (справа).

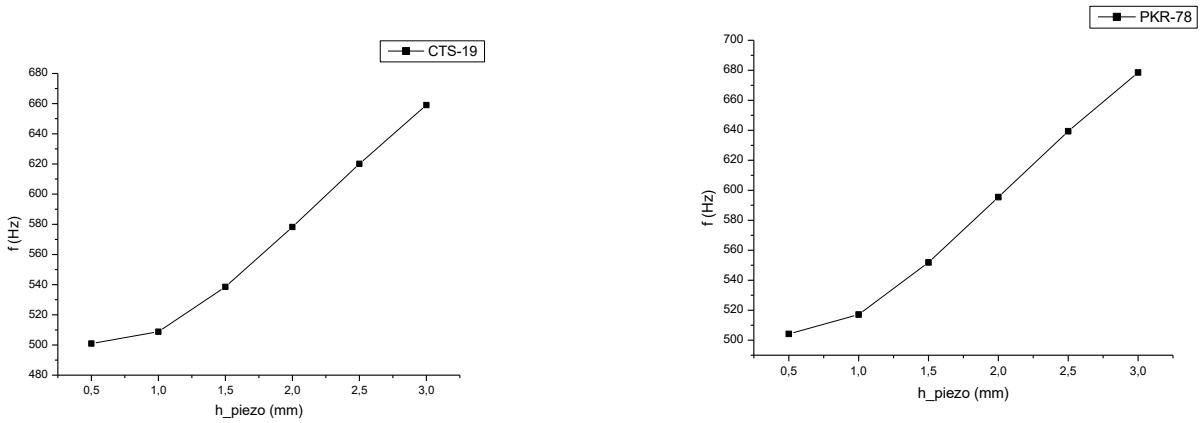


Рисунок 2 - Зависимость частоты первой моды колебаний биморфа от толщины пьезокерамических пластин при фиксированной толщине стальной пластины 2 мм. ЦТС-19 (слева), ПКР-78 (справа).

Амплитудная оптимизация

В настоящей работе также было проведено исследование амплитуды устоявшихся вынужденных колебаний биморфа на первой резонансной частоте от его геометрических параметров. Полученные результаты представлены на Рис. 3-4. В расчётах задавалась одно и то же значение напряжённости электрического поля: 10 В/мм.

Графики на Рис. 3 построены при фиксированной толщине пьезокерамической пластины, варьировалась толщина металлической пластины. Полученные результаты вполне понятны с физической точки зрения: чем тоньше металлическая пластина, тем легче она деформируется под действием колебаний пьезокерамики.

График на Рис. 4 построены при фиксированной толщине металлической пластины, варьировалась толщина пьезокерамической пластины. Полученные зависимости имеют максимумы, что говорит о возможности подбора параметров биморфа так, чтобы амплитуда колебаний основной моды и, следовательно, эффективность биморфа была максимальной.

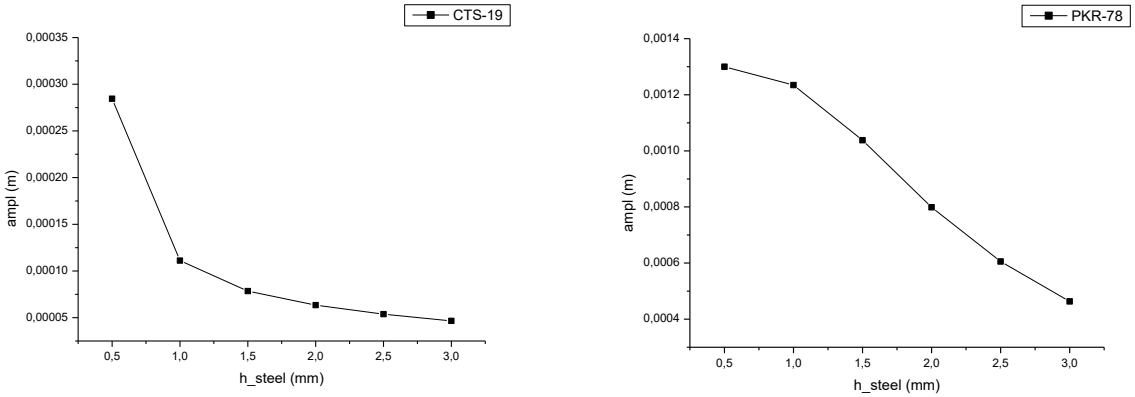


Рисунок 3 - Зависимость амплитуды устоявшихся вынужденных колебаний биморфа на первой резонансной частоте от толщины железной пластины при фиксированной толщине пьезокерамических пластин 2 мм. ЦТС-19 (слева), ПКР-78 (справа).

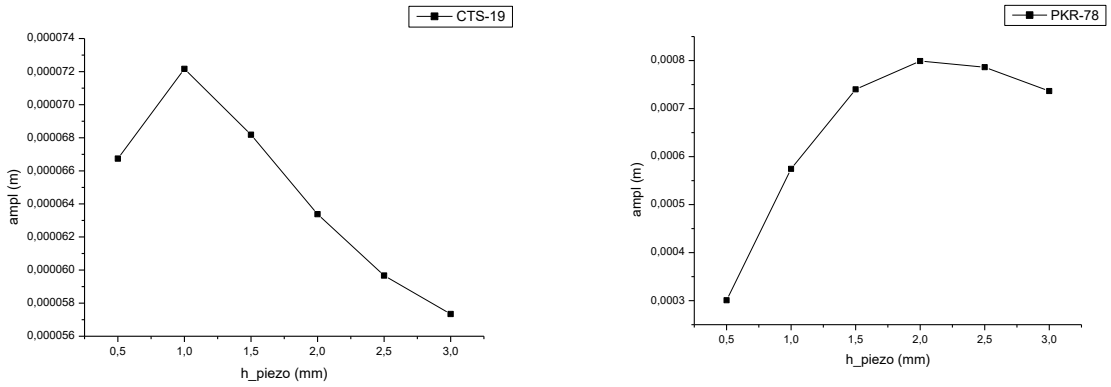


Рисунок 4 - Зависимость амплитуды устоявшихся вынужденных колебаний биморфа на первой резонансной частоте от толщины пьезокерамических пластин при фиксированной толщине железной пластины 2 мм. ЦТС-19 (слева), ПКР-78 (справа).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе было проведено моделирование биморфного пьезоэлектрического преобразователя методом конечных элементов, которое показало возможность оптимизации амплитудных и частотных характеристик биморфа посредством варьирования его геометрических параметров. Так же было проведено сравнение характеристик биморфа для разных материалов (ЦТС-19 и ПКР-78) и было установлено, что ПКР-78 обеспечивает лучшие амплитудные характеристики, чем ЦТС-19.

Список цитируемой литературы

[1] *Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 21. С. 312-315.

[2] *Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. Т. 4. С. 10-12.

[3] *Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. Т. 125. С. 201-208. DOI:10.1016/j.petrol.2014.10.024

[4] *Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В., Муллакаев М.С., Абрамов В.О.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. № 2. С. 3-6.

[5] *Abramov Vladimir O., Abramova Anna V., Bayazitov Vadim M., Altunina Lyubov K., Gerasin Artyom S., Pashin Dmitriy M., Mason Timothy J.* // Ultrason. Sonochem. 2015. V. 25. P. 76-81. DOI:10.1016/j.ultsonch.2014.08.014

[6] *Doust Akbar Mohammadi, Eahimi Masoud, Feyzi Mostafa* // Chem. Eng. Process. Process Intensify. 2015. V. 95. P. 353-361. DOI:10.1016/j.cep.2015.07.014

[7] *Zhenjun Wang, Yuanming Xu, Bajracharya Suman* // 2015. V. 26. P. 1-8. DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.01.014

[8] http://www.ansys.com/

[9] *Наседкин А.В.* Моделирование пьезоэлектрических преобразователей в ANSYS: учебное пособие. Ростов-на-Дону: изд-во ЮФУ, 2015. 176с.

МОЩНЫЕ InGaAs/InP ФОТОДИОДЫ С ЧАСТИЧНО ОБЕДНЕННЫМ ПОГЛОЩАЮЩИМ СЛОЕМ ДЛЯ СВЧ-УСТРОЙСТВ

Л.С. Лунин[1], С.А. Малышев[2], А.Я. Чиж[2], Д.А. Арустамян[3]
[1]Южный научный центр РАН,
344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
[2]Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, Минск, Логойский тракт, 68
[3]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения
lunin_ls@mail.ru

Показано, что предварительный термический отжиг фосфида индия в атмосфере азота, вероятно, приводит к образованию насыщенного азотом приповерхностного слоя, который во время диффузии цинка в фосфид индия в открытой системе препятствует процессу генерации вакансий фосфора в фосфиде индия, способствует увеличению степени активации легирующей примеси в p-области и уменьшению концентрации рекомбинационных центров в n-области p–n перехода. Это приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик фотодиода.

POWERFUL InGaAs / InP PHOTODIODE WITH PARTIALLY DEPLETED ABSORBING LAYER FOR MICROWAVE DEVICES

L.S. Lunin[1], S.A. Malyshev[2], A.L. Chizh[2], D.A. Arustamyan[3]
[1]Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science
Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41
[2] B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus,
220072, Belarus, Minsk, Logoiski trakt, 22
[3] Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
346428, Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya, 132
lunin_ls@mail.ru

It has been shown that the surface layer saturated with nitrogen is formed as a result of thermal annealing of indium phosphide in nitrogen atmosphere before the zinc diffusion. This layer retards the phosphorus evaporation, reduces the generation of recombination centers in the n-region of the p-n junction, and improves photoelectrical parameters of a photodiode based on indium phosphide.

Введение

Внедрение волоконной оптики в системы связи позволило повысить емкость информационных каналов. Волоконно-оптические линии связи на длину волны 800□1650 нм применяются в различных системах связи: от локальных волоконно-оптических систем передачи данных и широкополосных систем беспроводной связи до систем дальней связи с использованием оптических кабелей. Одним из ключевых приборных элементов волоконно-оптических систем передачи, приема и обработки информации являются высокоскоростные фотодетекторы. Прогресс в увеличении диапазона рабочих частот фотодетекторов привел к появлению новых конструкций фотодиодов, которые используются в различных СВЧ оптоэлектронных системах для детектирования и преобразования частоты модулированных по интенсивности оптических сигналов, генерации СВЧ сигналов, а также для оптического управл-ения СВЧ приборами и цепями [1]. Отметим, что фотодиоды на гетероструктурах на основе фосфида индия известны достаточно давно, однако интерес к изучению новых функциональных возможностей таких фотодиодов, а также к их практическому применению в различных областях техники неуклонно расширяется.

Методика эксперимента

Гетероструктура InGaAs/InP для p–i–n фотодиода, работающего в спектральном диапазоне 1300□1550 нм, представляет собой эпитаксиальный слой InGaAs с шириной запрещенной зоны 0,75 эВ, выращенный на подложке фосфида индия методом жидкофазной эпитаксии [2]. На эпитаксиальный слой InGaAs наращивается второй эпитаксиальный слой с большей шириной запрещенной зоны. Для этого используются либо слой фосфида индия (Eg = 1,35 эВ), либо слой четверного твердого раствора InGaAsP (Eg = 1,2 эВ).

Технологический процесс диффузии цинка в незащищенную поверхность фосфида индия проводился в проточной системе в кварцевом реакторе, помещенном в диффузионную печь. Процесс диффузии цинка в фосфид индия изучался путем исследования профиля концентрации ионизированной примеси в p-области и распределения диффузионной длины и эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в p- и n-областях методом фотоэлектрохимического вольтфарадного профилирования. Измерение профиля концентрации ионизированной примеси в p-области осуществлялось методом ртутного зонда с послойным химическим травлением полупроводниковой структуры. Энергетическое состояние атомов цинка и цинксодержащих комплексов в p-области фосфида индия изучалось с помощью фотолюминесцентных исследований. Профиль распределения элементов в объеме фосфида индия измерялся методом вторичной ионной масс-спектроскопии. Определение химических элементов на поверхности фосфида индия проводилось на электронном спектрометре при послойном травлении образца.

Обсуждение результатов

Проведены исследования процесса диффузии цинка в открытой системе в незащищенную поверхность фосфида индия при проведении термического отжига фосфида индия в атмосфере азота перед процессом диффузии. Показано, что продолжительность предварительного термического отжига существенно влияет на глубину залегания *p–n* перехода. На рисунке 1 представлены результаты исследований распределения концентрации акцепторной примеси и распределение атомов цинка для диффузионного процесса при различной длительности предварительного отжига фосфида индия в атмосфере азота.

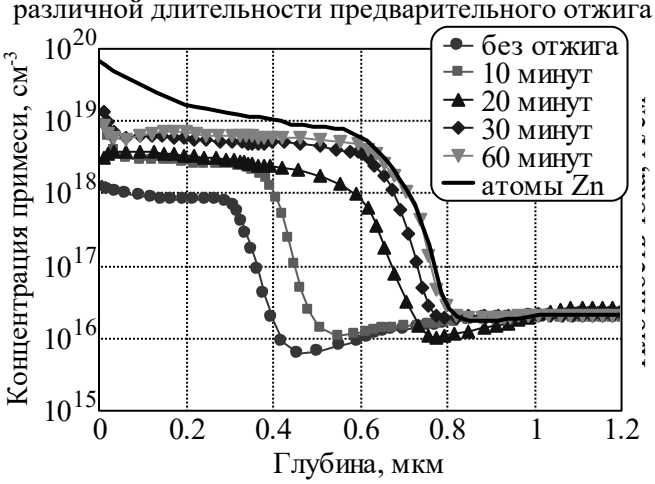


Рис. 1. Измеренные распределения концентрации ионизированной примеси в фосфиде индия после диффузии цинка при температуре 470°C в течение 30 минут при различной длительности предварительного термического отжига в атмосфере азота

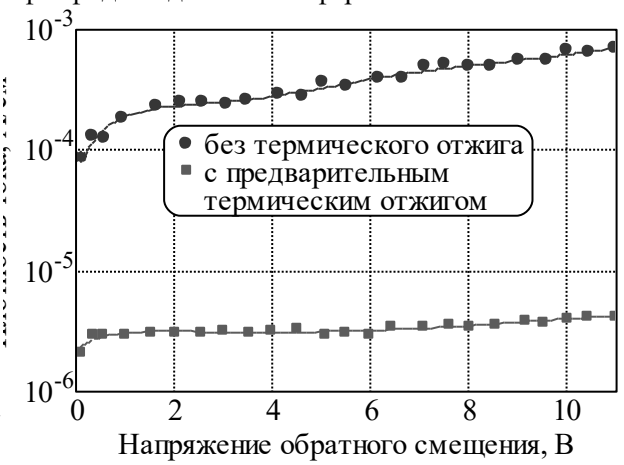


Рис. 2. Измеренные зависимости плотности темнового тока от напряжения обратного смещения InGaAs/InP *p–i–n* фотодиода, *p–n* переход которого сформирован диффузией цинка при температуре 470°C в течение 60 минут

Как видно из приведенных зависимостей, длительность предварительного термического отжига перед процессом диффузии существенно влияет на профиль распределения акцепторной примеси. Глубина *p–n* перехода увеличивается при увеличении длительности предварительного термического отжига, а профиль распределения атомов цинка для всех исследуемых образцов не изменяется. При длительности предварительного термического

отжига 60 минут глубина *p–n* перехода совпадает с глубиной диффузии атомов цинка в фосфиде индия и достигает значения 0,7 мкм. Определен режим диффузии цинка в незащищенную поверхность InP, при котором эффективное время жизни носителей заряда в слое *n*-области, прилегающей к *p–n* переходу, практически не изменяется, а профиль концентрации атомов цинка повторяет профиль распределения акцепторной примеси в объеме фосфида индия.

Измерения вольтамперных характеристик изготовленных InGaAs/InP *p–i–n* фотодиодов показывают, что использование предварительной термической обработки в азоте перед процессом диффузии позволяют получить значение плотности темнового тока *p–i–n* фотодиодов $3 \cdot 10^{-6}$ А/см^2 при напряжении смещения 5 В, что на два порядка меньше по сравнению с его значением для фотодиодов без проведения предварительной термической обработки в атмосфере азота (см. рисунок 2). Предварительный термический отжиг фосфида индия в атмосфере азота, вероятно, приводит к образованию насыщенного азотом приповерхностного слоя, который во время диффузии цинка в фосфид индия в открытой системе препятствует процессу генерации вакансий фосфора в фосфиде индия, способствует увеличению степени активации легирующей примеси в *p*-области и уменьшению концентрации рекомбинационных центров в *n*-области *p–n* перехода, что в результате приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик фотодиода. Показано, что при пассивации *p–n* перехода фотодиода на основе фосфида индия низкотемпературным оксидом кремния минимальная плотность поверхностных состояний менее $4 \cdot 10^{11}$ см$^{-2} \cdot$эВ$^{-1}$ достигается при обработке поверхности фосфида индия в серосодержащем растворе, например водным раствором полисульфида аммония, температуре осаждения 320÷340°С и скорости осаждения 0.1÷0.12 мкм/ч, что позволяет достигнуть плотности токов утечки для фотодиода менее 10^{-8}А/см^2.

Нелинейность вольтовой характеристики *p–i–n* фотодиода удобно характеризовать параметром нелинейности, который равен произведению токовой чувствительности фотодиода от напряжения смещения на свою производную. Параметр нелинейности может быть использован как параметр качества *p–i–n* фотодиода при применении его для преобразования частоты оптически-передаваемых СВЧ сигналов (см. рисунок 3). Мощность преобразованных с повышением частоты сигналов зависит от нелинейности вольтовой характеристики фотодиода и чем больше значение коэффициента нелинейности, тем выше амплитуда сигнала на преобразованной частоте (см. рисунок 4).

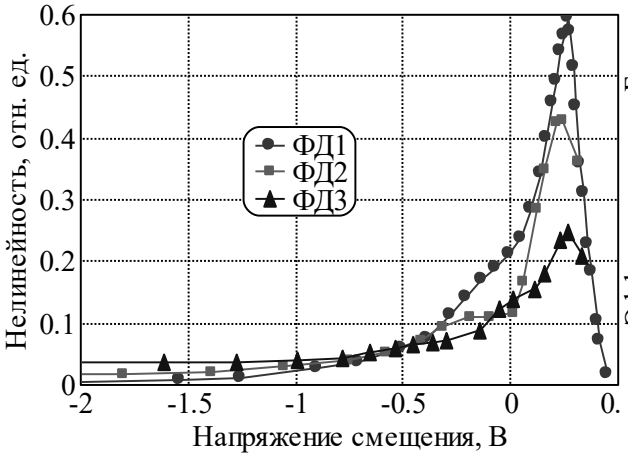


Рис. 3. Экспериментальные зависимости параметра нелинейности волоконно-оптических InGaAs/InP *p–i–n* фотодиодных модулей от напряжения смещения для частоты модуляции 0.2 ГГц

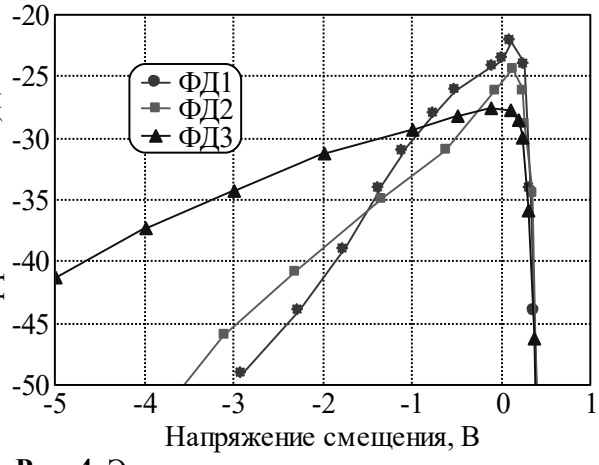


Рис. 4. Экспериментальные зависимости эффективности преобразования с повышением частоты волоконно-оптических InGaAs/InP *p–i–n* фотодиодов от напряжения смещения при информационном и опорном оптических сигналах с частотами модуляции 0.2 ГГц и 2.0 ГГц, соответственно

При освещении *p–i–n* фотодиода происходит накопление фотоносителей, создающих избыточный электрический заряд в поглощающем *i*-слое, который увеличивает диффузионную составляющую емкости *p–n* перехода из-за инерционности процесса переноса носителей заряда, а также экранирует внутреннее электрическое поле *p–n* перехода, что приводит к уменьшению области пространственного заряда и, следовательно, к увеличению барьерной составляющей емкости *p–n* перехода. Для увеличения добротности и уменьшения мощности управляющего оптического сигнала предложено использовать конструкцию *p–i–n* фотоварактора с двойным обедненным слоем, в которой вводится дополнительный широкозонный *i*-InP слой между поглощающим *i*-InGaAs слоем и верхним p^+-InP слоем.

Проведено экспериментальное исследование процесса преобразования частоты двух амплитудно-модулированных оптических сигналов в *p–i–n* фотодиоде и показано, что при напряжении смещения близком к нулю это преобразование происходит вследствие зависимости чувствительности фотодиода от напряжения на фотодиоде. При напряжении смещения близком к нулю сопротивление нагрузки для фототока во внешней цепи фотодиода составляет величину в несколько десятков Ом, поэтому при попадании на фотодиод оптического сигнала в результате фотогальванического эффекта на нем происходят колебания напряжения смещения. Эти колебания приводят к периодическому изменению чувствительности фотодиода.

Выводы

Показано, что предварительный термический отжиг фосфида индия в атмосфере азота, вероятно, приводит к образованию насыщенного азотом приповерхностного слоя, который во время диффузии цинка в фосфид индия в открытой системе препятствует процессу генерации вакансий фосфора в фосфиде индия, способствует увеличению степени активации легирующей примеси в p-области и уменьшению концентрации рекомбинационных центров в n-области p–n перехода. Это приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик фотодиода.

В заключение укажем, что оптоэлектронное преобразование частоты модулированных по интенсивности оптических сигналов в p–i–n фотодиоде происходит вследствие нелинейности вольтовой характеристики чувствительности фотодиода и фотогальванического эффекта, а эффективность оптоэлектронного преобразования частоты пропорциональна параметру нелинейности, который равен произведению чувствительности фотодиода на свою частную производную по напряжению и может быть использован как параметр качества оптоэлектронного смесителя.

Список литературы

[1]. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений AIIIBV. Ростов-н/Д.: изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.

[2]. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2008. 212 с.

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GaInSbAsP/GaSb

М.Л. Лунина[1], А.Е. Казакова[2]
[1]Южный научный центр РАН,
344006,Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
[2]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения
lunin_ls@mail.ru

В рамках модели простых растворов проведен анализ гетерофазных равновесий в системе GaInSbAsPBi. Для диапазона температур ~773-873 К рассчитаны границы существования твердых растворов GaInAsSbPBi и определены термодинамические ограничения, характеризующие их выращивания. На основе проведенного анализа методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) выращены твердые растворы GaInAsSbPBi на подложках GaSb. Показано, что введение висмута в твердый раствор-расплав GaInAsSbP расширяет область их существования, уменьшает ширину запрещенной зоны, увеличивает относительное рассогласование слоя и подложки при концентрации Bi > 0,3 ат. %, но уменьшает пределы составов изопериодных гетероструктур GaInAsSbPBi/GaSb.

INFLUENCE OF Bi ON PARAMETERS OF SOLID SOLUTION GaInSbAsP/GaSb

M.L. Lunina[1], A.E. Kazakova[2]
[1]Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science
Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41
[2] Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
346428, Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya, 132
lunin_ls@mail.ru

The heterophase equilibria in GaInSbAsPBi system within the model of simple solutions was analyzed. For the temperature range ~ 773-873 K were calculate boundaries of the existence of solid solutions GaInAsSbPBi and the thermodynamic constraints that characterize their growth. Based on the analysis by zone recrystallization temperature gradient (ZPGT) grown solid solutions GaInAsSbPBi on GaSb substrates. It has been shown that the addition of bismuth in a solid solution-melt GaInAsSbP expands the range its existence, reduces the band gap, increases relative mismatch between the layer and the substrate at a concentration of Bi>0,3 at. %. Also reduces the range of isoperiodic compositions for heterostructures GaInAsSbPBi/GaSb.

Введение

Использование пятикомпонентных твердых растворов (ПТР) позволяет независимо регулировать период решетки, ширину запрещенной зоны и коэффициент термического расширения (КТР). Это позволяет получать на основе подложек бинарных соединений изопериодные и изоэкспандные (согласованные по КТР) эпитаксиальные гетероструктуры, работающие в более широком спектральном диапазоне , чем в случае четверных твердых растворов. Висмутсодержащие многокомпонентные твердые растворы на основе антимонида галлия прежде всего интересны для фотоприемных устройств 0.8 – 5 мкм. Однако получения таких гетероструктур сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей несмешиваемости, высокая химическая активность поверхности таких эпитаксиальных слоев приводит к деградации, наличие областей нестехиометрических составов, повышенная дефектность. В связи с этим актуальной задачей является исследование гетерофазных равновесий в системах GaInSbAsPBi и разработка новых методов выращивания таких твердых растворов на основе антимонида галлия. Одним из таких методов получения полупроводниковых гетероструктур является зонная перекристаллизация в поле температурного градиента.

Висмут как растворитель при жидкофазной эпитаксии многокомпонентных твердых растворов позволяет варьировать исходным фазовым пространством с целью управления

параметрами твердых растворов [1-3]. Целью настоящей работы является анализ гетерофазовых равновесий системы GaInSbAsPBi-GaSb и исследование влияния висмута на параметры твердых растворов GaInSbAsPBi.

Методика эксперимента

Шихту для растворов-расплавов формировали из чистых материалов Sb марки СУ-000, In марки ИН-000, Ga – ГЛ-000, Bi – ВИ-000 и нелегированных бинарных соединений InP, InAs, GaSb. Точность взвешивания компонентов составляла ±0,01мг. Расчет навесок проводился с учетом молярных масс элементарных компонентов. Удаление окисла в индии осуществлялось путем травления в смеси кислот HNO_3:HF в соотношении 8:1 при комнатной температуре в течении 1-2 мин. Все материалы, кроме галлия, после тщательной промывки в дистиллированной воде сушились в термостате при температуре 333-343 К.

Для выращивания твердых растворов GaInPAsSbBi на подложках GaSb был выбран интервал температур 773-873 К. Выбор температурного режима осуществлялся путем исследования температур ликвидуса для каждого отдельного состава, с помощью установки визуально-термического анализа. Известно, что использование в качестве растворителя галлия приводит к интенсивному подрастворению подложки GaSb многокомпонентной жидкой фазой при температуре ликвидуса. Это препятствует формированию планарной гетерограницы в системе «пленка-подложка», резко ухудшает воспроизводимость процесса, затрудняет получение. Исходя из предварительного анализа диаграмм фазовых равновесий системы GaInSbAsPBi определяли состав жидкой фазы, необходимый для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов заданного состава. Эпитаксиальные слои твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}Bi$/GaSb были получены в области составов $0{,}03 \le x \le 0{,}051$, $0{,}035 < y < 0{,}1$, $0{,}74 < z < 0{,}82$ при температурах $773 \le T \le 873$ К и градиентах температуры $10 \le G \le 30$ К.

Процессу роста эпитаксиальных слоев предшествовало экспериментальное исследование поверхности ликвидуса системы Ga-In-P-As-Bi-Sb методом визуального термического анализа «in situ». С целью проверки адекватности модели регулярных растворов, использованной нами при расчете фазовых равновесий в системе Ga-In-P-As-Sb-Bi, экспериментальные исследования проводили для оптимальной температуры T=853 К роста изопериодных гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb. Исследование морфологии поверхности выращенных гетероструктур GaInSbPAsBi/GaSb проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver HV и сканирующем растровом электронном микроскопе Quanta 200. Измерение шероховатости проводились в полуконтактном режиме на АСМ Solver HV. Определение несоответствия параметров решеток подложки со слоем и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Съемка кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилась на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием медного излучения. Помимо измерения Δa определялись и анализировались полуширины КДО от эпитаксиального слоя и подложки. Учитывалась также форма дифракционных кривых и наличие (отсутствие) интерференционных максимумов, несущих информацию о качестве поверхности слоя и планарности границы раздела слой/подложка. Составы полученных твердых растворов определялись на рентгеновском микрозондовом анализаторе "Camebax" при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе первичного пучка 0,1-1,0 мкА. Эталоны и линии по которым проводились измерения приведены в таблице 1. Погрешность измерений составляла ±0,01% для тяжелых элементов (с атомным номером более 25) и ±0,1% для легких элементов (P) и при содержании элемента в образце в количестве 0,1 мольной доли.

Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с энергоанализатором типа «цилиндрическое зеркало». Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго отраженных электронов, составляло 0,25 %. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной пушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, при этом диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях было 10^{-9} мм.рт.ст.

Обсуждение результатов

Проведенные методом визуально-термического анализа экспериментальные измерения температуры ликвидуса позволили сделать следующие выводы: модель регулярных растворов

по сравнению с моделью сопряженных термодинамических потенциалов более корректно описывает поверхность ликвидуса данной системы. Отклонения экспериментальных данных от расчетных составили от 0,1% до 6%. Увеличение x_P^l, x_{Bi}^l, x_{Sb}^l уменьшает температуру ликвидуса системы, а x_{Ga}^l, x_{As}^l, x_{In}^l увеличивает.Критическое переохлаждение исследуемой системы для выбранных составов жидкой фазы составило величину от 20 К до 30 К.

Результаты оже-анализа эпитаксиальных нанослоев GaInSbAsPBi по толщине показали, что на поверхности гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученной из висмутовой зоны кроме углеродных и кислородных загрязнений присутствуют все компоненты, рис. 1.

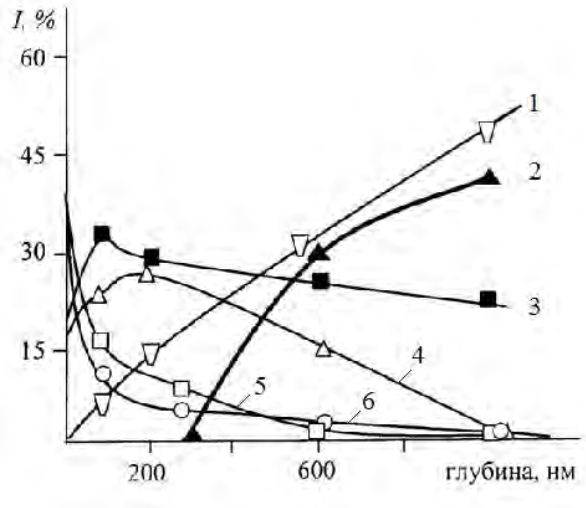


Рис. 1. Профиль распределения элементов по глубине структуры GaInPAsSbBi/GaSb: 1 – Ga, 2 – Bi, 3 – In, 4 – Sb, 5 – As, 6 – P.

После мягкой очистки интенсивности этих пиков возросли. До глубины 1 мкм наблюдается достаточно быстрое возрастание концентрации галлия и висмута по всему объему. Интенсивность индия практически не изменилась. Соотношение атомных концентраций индия, висмута и галлия, измеренных по интенсивности оже-пиков с учетом элементной чувствительности – 1:1,75:2 соответственно. Концентрации мышьяка, сурьмы и фосфора в объеме гетероструктуры убывает и на глубине 1 мкм находится ниже предела чувствительности метода. Отметим также отсутствие пиков, относящихся к кислороду и углероду, что говорит об отсутствии оксидных и карбидных соединений элементов в объеме образца. Морфология поверхности и качества гетеростурктур весьма чувствительна к величине рассогласования периодов решетки и КТР подложки и эпитаксиального слоя на гетерогранице. При уменьшении висмута структура гетерограницы улучшается, трещины исчезает, что соответствует теоретическому анализу изопериодному замещению в гетероструктурах GaInSbAsPBi/GaSb. Исследования показали, что при гетероэпитаксии за счет рассогласования периодов решеток и КТР слоя и подложки возникают дислокации. Причем значительная доля дислокаций несоответствия протекает в объем пленки и проявляется на поверхности гетероструктур. Следовательно, увеличение висмута в твердом растворе приводит к росту дислокации несоответствия из-за увеличения относительного решеточного рассогласования слоя и подложки. Экспериментальные исследования показали, что качество поверхности, планарность гетерограницы и высокое структурное совершенство эпитаксиального слоя получаются при оптимальных параметрах состава раствора-расплава, толщины зоны $60<L<100$ мкм и градиента температуры $10\leq G\leq 30$ К/см.

Исследования показали, что у всех изопериодных гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb полуширина КДО у слоя не превышала «таковую подложки и составляли не более 80″. Результаты измерений полуширины линии качания дифракционного отражения для изопериодных гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb, выращенных при различных градиентах температуры показали, что с увеличением градиент температуры совершенство

гетероструктуры ухудшается и достигает значительных величин ~120″ при 60 К/см. Это обусловлено нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появление микровключений на гетерогранице. При увеличении концентрации висмута ухудшается структурное совершенство при всех градиентах температуры. Результаты исследований $B''_{H/2}$ от толщины жидкой зоны показали, что для тонких висмутовых зон L<40 мкм наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев GaInSbAsPBi, особенно это проявляется для нанослоев (~30-100 нм). При достаточно тонких зонах не происходит полного растворения зерен при перекристаллизации источника-поликристалла GaPAs с блоками до 30 мкм, в результате в эпитаксиальных нанослоях наблюдаются нановключения и соответственно, нарушение планарности гетерограницы и однородности по составу. Для толщин зон 60<L<100 мкм наблюдается наименьшее значение $B''_{H/2}$. Дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температуры, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации растворения на границах жидкой зоны. Этим и объясняется ухудшение качества гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb, выраженное в уширении $B''_{H/2}$.

Выводы

Комплексный анализ гетерофазных равновесий в системе Ga-In-Sb-As-P-Bi позволил выявить пределы составов области существования гетероструктур без спинодального распада и показал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, что позволяет говорить об адекватности модели расчета гетерофазных равновесий в исследованной системе. Введение висмута в твердый раствор GaInSbAsPBi расширяет область их существования, уменьшает ширину запрещенной зоны, увеличивает относительное решеточное рассогласование слоя и подложки и уменьшает пределы составов изопериодных гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb. Экспериментальные исследования структурного совершенства гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb выявили оптимальные параметры процесса ЗПГТ, при которых эпитаксиальные слои имели высокое кристаллическое совершенство: градиент температуры 10≤G≤30 К/см, толщина жидкой зоны 60<L<100 мкм, температуры 773≤T≤873 К и концентрации висмута не более 0,3 ат.%. Полуширина КДО структур GaInSbAsPBi/GaSb увеличивалась с ростом содержания висмута в твердом растворе.

Список литературы

[1] Кузнецов В.В., Когновицкая Е.А., Лунина М.Л., Рубцов Э.Р. Висмут в четверных и пятерных твердых растворов на основе соединений A3B5 // Журнал физической химии. 2011. Т.85. №12. С.1-6.

[2] Синельников Б.М., Лунина М.Л. Гетероструктуры GaxIn1-xBiyAszSb1-y-z/InSb и InBiyAszSb1-y-z/InSb, получение в поле температурного градиента // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №9. С. 995-1001.

[3] Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. Влияние условий выращивания на качество поверхности и структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений A3B5 // Поверхность. Рентгеновские, синхротнонные и нейтронные исследования. 2014. №6. С. 103-112.

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА ГЕРМАНИЯ.

Р.М. Магомадов, М.А. Саиева

Чеченский государственный университет. 364907.г. Грозный, ул.А. Шерипова 32.
Rukman20031@yandex.ru

Показано, что в сильных электрических полях закон Ома для полупроводника германия не выполняется и при электрическом поле большем критического, удельная электропроводность германия резко уменьшается.

R. M. Magomadov, M. A. Saieva

Chechen state University. 364907.g. Ivan, A. Sheripova str 32.
Rukman20031@yandex.ru

It is shown that in strong electric fields Ohm's law for semiconductor Germany is not running and when the electric field is more critical, the specific conductivity of germanium decreases sharply.

Плотность тока в полупроводниках подчиняется закону Ома, то есть плотность тока пропорциональна напряженности электрического поля приложенному к полупроводнику

$$j = en\mu_0 E = \sigma_0 E \quad (1)$$

где μ_0 и σ_0 - есть подвижность и удельная проводимость в слабом электрическом поле.
Электрическое поле, приложенное к кристаллу, считается слабым, если кинетическая энергия сообщаемая полем электрону значительно меньше его тепловой энергии то есть[1]:

$$eL_Ф E \ll \frac{3}{2}kT \quad (2)$$

где $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19} Кл$ - есть заряд электрона
$L_Ф$ - средняя длина свободного пробега элетронов в полупроводнике, то есть расстояние проходимое электроном от одного соударения до второго; k – постоянная Больцмана.
T – температура в градусах Кельвина.

Если кинетическая энергия, сообщаемая электрическим полем электрону становится больше его тепловой энергии, то закон Ома (выражение (1)) не выполняется. Поле, при котором кинетическая энергия сообщаемая электрону равна тепловой энергии называется критическим полем. Критическое поле можно определить из выражения[1]:

$$e\bar{L}_Ф E_{крит} = \frac{3}{2}kT \quad (3)$$

Средняя длина свободного пробега электронов для полупроводника Ge при $T = 300K$, $\bar{L}_e = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$м [2]. Критическое поле для полупроводника Ge, рассчитанное по формуле (3) равно $E_{крит} = 7{,}05 \cdot 10^4 В/м$. При электрических полях, приложенных к полупроводнику $E > E_{крит}$, скорость электронов в электрическом поле увеличивается с ростом напряженности поля[1]:

$$\nu_{др} = \left[\frac{el}{m^*}\left(\frac{\delta}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{1/2} \cdot E^{1/2} \quad (4)$$

И время релаксации будет соответственно уменьшаться:

$$\tau = \frac{\bar{L}_e}{\nu_{др}+\nu_T} \sim E^{-1/2} \quad (5)$$

Отсюда следует, что :

$$\mu_n = \frac{e\tau}{m^*} = \mu_0 E^{-1/2} \quad (6)$$

Следовательно, удельная электропроводность полупроводника равна:

$$\sigma = en\mu_n = \sigma_0 E^{-1/2} \quad (7)$$

Как следует из выражения (7) удельная электропроводность полупроводника в сильных электрических полях обратно пропорциональна корю квадратному из напряженности электрического поля $\sim \frac{1}{\sqrt{E}}$. Тепловая энергия электрона, рассчитанная по формуле $W = {}^3/_2 kT$ при комнатной температуре для Ge равна $E_т = 6{,}21 \cdot 10^{-21} Дж$.

По формуле $W_k = e\bar{L}_e E$ были рассчитаны значения энергии, приобретаемые электроном в сильных электрических полях.Расчетные данные приведены в таблице № 1.

Таблица №1.

$E, 10^4$В/м	5	7	8	9	10	20	30
$W_k, 10^{-21}$Дж	4,4	6,16	7,04	7,9	8,8	17,6	26,6

График зависимости кинетической энергии электрона в сильных электрических полях от напряженности электрического поля приведен на рис.1.

Из этого графика видно, что при полях $E > E_{\text{крит}} = 7{,}05 \cdot 10^4$ В/м, кинетическая энергия электронов, приобретаемая в электрическом поле, больше тепловой. Как видно из графика, приведенного на рис.1 в области I, электрическое поле, приложенное к кристаллу, слабое и закон Ома выполняется, а в области 2 закон Ома не выполняется.

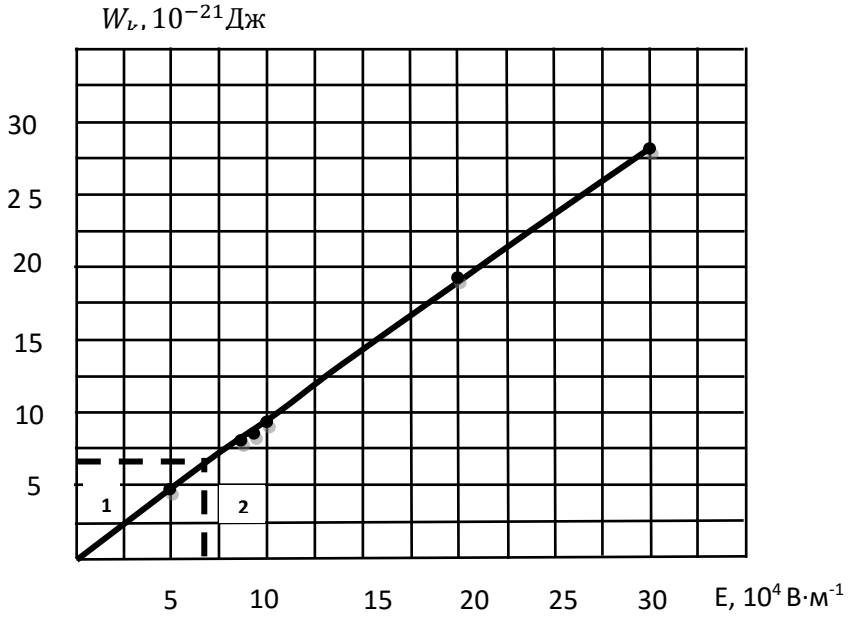


Рис.2.2.2 Зависимость кинетической энергии электронов в полупроводнике германии от напряженности электрического поля (Т=300К).

По формуле (7) была рассчитана удельная электропроводность Ge в сильных электрических полях. Удельная электропроводимость Ge при комнатной температуре равна $\sigma_0 = 1{,}78 \cdot 10^{-4}\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

Рассчитанные по форме (7) значения удельной электропроводности приведены в таблице №2.

Таблица №2

$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	W,Дж	E, В/м

$1{,}78\cdot10^{-4}$	$6{,}21\cdot10^{-21}$	0
$1{,}7\cdot10^{-4}$	$4.4\cdot10^{-21}$	$5\cdot10^{4}$
$0{,}65\cdot10^{-6}$	$6{,}16\cdot10^{-21}$	$7\cdot10^{4}$
$0{,}69\cdot10^{-6}$	$7{,}04\cdot10^{-21}$	$8\cdot10^{4}$
$0{,}56\cdot10^{-6}$	$7{,}9\cdot10^{-21}$	$9\cdot10^{4}$
$0{,}54\cdot10^{-6}$	$8{,}8\cdot10^{-21}$	$10\cdot10^{4}$
$039\cdot10^{-6}$	$17{,}6\cdot10^{=21}$	$20\cdot10^{4}$
$0{,}32\cdot10^{-6}$	$26{,}6\cdot10^{-21}$	$30\cdot10^{4}$

График, построенный по данным значениям, приведен на (рис. 2). Как видно из графика, как только поле приложенное к кристаллу достигает значения $7{,}05\cdot10^{4}$ В/м удельная электропроводность уменьшается на двыа порядка. В дальнейшем с повышением напряженности поля, приложенного к полупроводнику германия, его удельная электропроводность нелинейно уменьшается пропорционально $E^{-1/2}$.

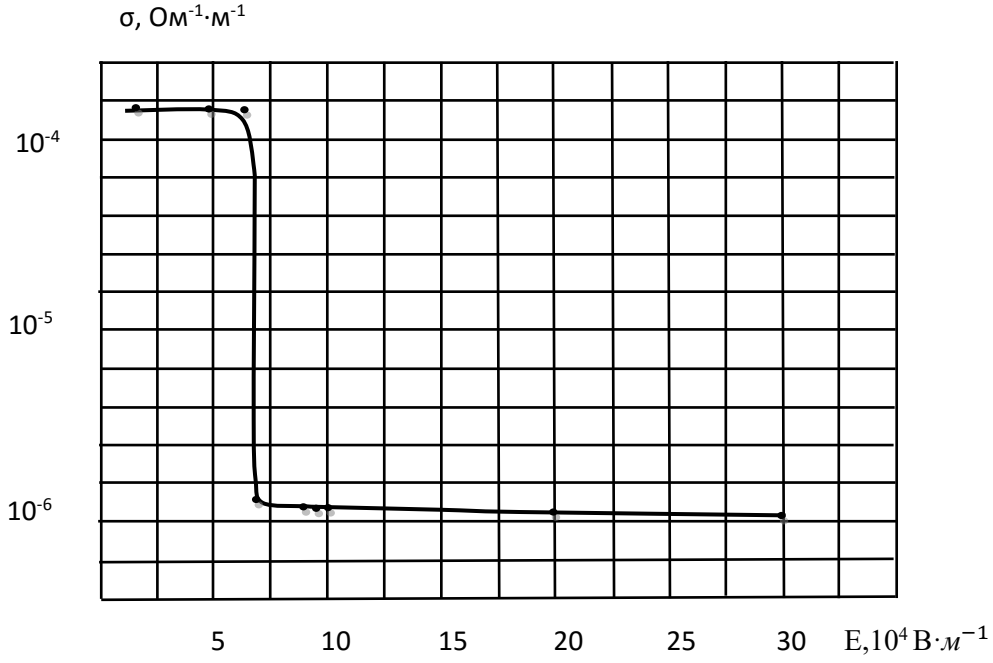


Рис.2. Зависимость удельной электропроводности германия от напряженности электрического поля в сильных электрических полях(T=300K).

Проведенные изучение влияния электрического поля на удельную электропроводность полупроводника Ge показывает:

1) Критическое поле для полупроводника Ge $E_{крит} = 7{,}05\cdot10^{4}\ В/м$,

При электрических полях больше $E_{крит}$, энергия приобретаемая электронами в электрическом поле становится больше тепловой энергии электронов при T=300K.

2) Когда поле, приложенное к полупроводнику Ge, становится равным $E_{крит}$, удельная электропроводность Ge уменьшается на два порядка и в дальнейшем уменьшается пропорционально $E^{-1/2}$.

Литературы

1. Шалимова.К.В. //Физика полупроводников. М. «Энергоатомиздат».1985. С.392.
2. Бонч – Бруевич. В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М. 1977.
3. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. М. « Атомиздат », 1976.

ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ДОБРОТНОСТЬ ЦИФРОВОГО СМЕСЕВОГО ПЬЕЗОКОМПОЗИТА

Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194
e-*mail:* dmakarev@rambler.ru

Разработан однослойный смесевой композит системы «пористая пьезокерамика - полимер», который может быть изготовлен по аддитивной технологии. Данный композит является пригодным для использования в качестве активного элемента в ультразвуковых преобразователях. Установлено влияние акустических свойств составляющих композит веществ на его механическую добротность.

INFLUENCE OF ACOUSTIC PROPERTIES OF DIGITAL PIEZOCOMPOSITE COMPONENTS ON MECHANICAL QUALITY FACTOR

D. I.Makarev, A.N. Rybyanets, N.A. Shvetsova, A.N.Reznichenko
Institute of Physics, Southern Federal University
194, Stachky Ave., Rostov on Don
e-*mail:* dmakarev@rambler.ru

Supercoarse grained piezocomposites “porous ceramics – polymer” has been fabricated using additive technology. The piezocomposite are applicable for use as ultrasonic transducers and receivers. The effect of the difference between the speeds of sound in porous ceramics and polymer components of composite material on its mechanical Q-factor is found.

Развитие аддитивных технологий в последнее время происходит столь бурными темпами, что уже сейчас очевидно: эти технологии скоро займут существенную часть мирового производства. Технологии 3D-печати делятся на 2 большие группы: собственно технологии и устройства для трехмерной печати и технологии производства материалов для трехмерной печати, такие материалы обычно называют цифровыми материалами. С точки зрения производства методом трехмерной печати пьезоэлементы имеют подходящие размеры и формы. На сегодняшний день существует ряд устройств и технологий 3D-печати, которые можно адаптировать под производство пьезоэлементов. Однако ситуация существенно осложняется отсутствием подходящих цифровых пьезоматериалов. Одной из наиболее перспективных технологий для создания пьезоэлементов представляется технология послойного склеивания порошков [1]. При этой технологии порошок материала слой за слоем пропитывается клеящей или полимеризующейся жидкостью. В качестве рабочих материалов здесь могут быть применены смесевые композиты системы «пьезокерамика - полимер». Мы попытались сымитировать эту технологию и изготовили несколько образцов смесевого композита. В качестве порошка мы взяли смесь 99 % массовой доли.порошка пористой пьезокерамики [2] ПКР-1 с пористостью 40 % и 1 % массовой доли акрилового полимера. В качестве жидкого отверждающего реагента применялась смесь перекиси бензоила, акрилового мономера и NN - диметил - p - толуидина. Размеры частиц пьезокерамики составляли от 0,1 до 0,7 мм. В результате получался композит с объемной долей пьезокерамики 80%. Согласно литературным [3-5] данным такой композит должен обладать пьезоэффектом после поляризации, однако полученные образцы таковым не обладали. Вероятно, это связано с тем, что полимер препятствует созданию монокластерной пьезокерамической структуры. При этом была замечена существенная особенность: диэлектрическая проницаемость композита зависела от толщины образца. При приближении данной толщины к размеру частиц составляющей этот композит пьезокерамики, диэлектрическая проницаемость начинает быстро расти, как это показано на рис. 1. Природа этого явления, по-видимому, обусловлена вкладом прослоек полимера между частицами пьезокерамики. При приближении толщины образца к среднему размеру частиц составляющей этот образец пьезокерамики, число полимерных прослоек резко

падает, что приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости композита.



Рисунок 1 - Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (ε) от толщины элемента из смесевого композита «пористая пьезокерамика ПКР-1- полимер» с размерами частиц пьезокерамики от 0,1 до 0,7 мм и пористостью 40%.

Исходя из этого, мы решили создать смесевой композит, гарантированно лишенный сплошных прослоек полимера между снабженными электродами поверхностями образца. Для этого мы расположили частицы пористой пьезокерамики ПКР-1 размерами от 1 до 3,5 мм со средним размером 2 мм максимально плотно на плоскости, и залили его полимером до толщины 4 мм. Затем постепенно стачивали его путем односторонней шлифовки до толщины 0,25 мм, проводя при этом промежуточные замеры электрофизических характеристик образца через каждые 0,25 мм. Поскольку пьезосвойства у такого композита начинают проявляться когда толщина изготовленных из него элементов становится меньше исходных размеров составляющих данный композит частиц пьезокерамики, подобный композит можно назвать сверхкрупнозернистым композитом. Фотографии этих шлифов показаны на рис. 2. На фото видно как постепенно растет доля пористой пьезокерамики на поверхности образца из сверхкрупнозернистого материала (светлый цвет на снимках) и падает доля связующего полимера (темный цвет). Соответственно меняются и свойства композита: если до толщины 3.5 мм он практически не обладал пьезосвойствами, поскольку между пьезокерамикой и одним из электродов элемента находился слой связующего полимера, имеющего относительно малую диэлектрическую проницаемость, который препятствовал как процессу поляризации образца так и проявлению пьезосвойств в том случае, если образец удавалось наполяризовать. Начиная от толщины 2.25 мм, общая площадь выходов пьезокерамики на подвергаемую шлифовке поверхность образца начинает превышать площадь, занимаемую полимером. С этого момента на образце проявляется значимый пьезоэффект, уверенно регистрируемый квазистатическим методом измерения.

Диэлектрическая проницаемость такого композита по мере шлифовки менялась следующим образом: до толщины 2,75 мм изменения были минимальны, от 2,75 до толщины 1,75 мм наблюдался резкий рост от 50 до 350, затем ситуация стабилизировалась на новом уровне. Некоторый спад диэлектрический проницаемости композита на толщинах от 0,75 мм и ниже объясняется тем, что зерна пьезокерамики преимущественно имеют форму выпуклого многогранника и при односторонней шлифовке до толщин меньших половины среднего размера зерна доля пьезокерамики в общем объеме композита начинает падать.

Пьезомодуль d_{33}, измеренный квазистатическим методом, составил 200 pC/N против 220 pC/N у исходной пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 40% [6,7]. Коэффициент электромеханической связи толщиной моды колебаний K_t, оценённый резонансным методом, составил 0,5 - 0,7, что примерно соответствует K_t исходного пьезоматериала.

Однако данный композит имеет один существенный недостаток: низкую механическую добротность. Низкая механическая добротность пьезоэлементов в определённых пределах (от

10 до 30) является существенным преимуществом при изготовлении импульсных и широкополосных УЗ-преобразователей, поскольку позволяет при помощи нанесения согласующих слоев и демпфирования создавать широкую полосу пропускания преобразователя. Однако для проявления рабочей частоты преобразователя и повышения его эффективности необходимо, чтобы механическая добротность пьезоэлемента была не меньше 10.

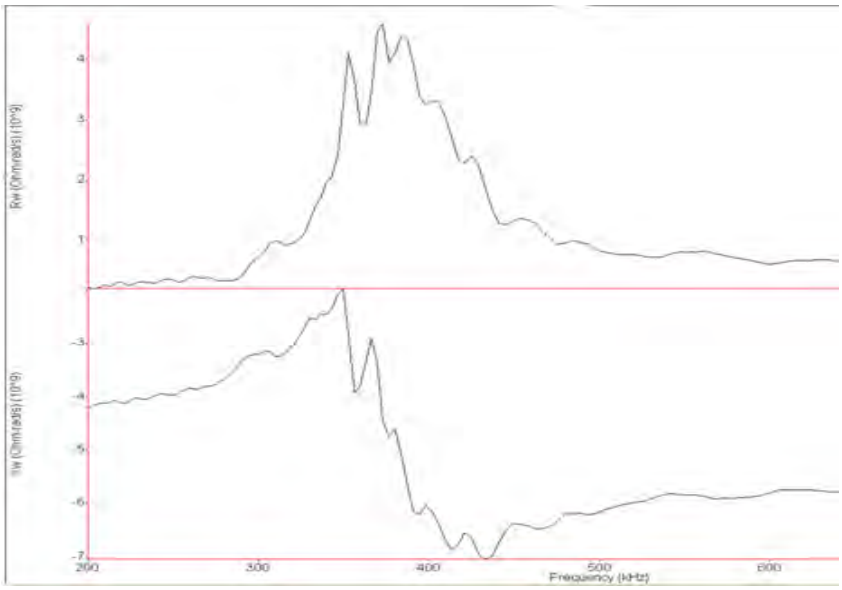


Рисунок 2 - Спектральная характеристика пьезоэлемента из сверхкрупнозернистого композита на основе пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 30% и акрилового полимера.

По нашему мнению, низкая добротность композита определялась, прежде всего, разницей скоростей звука компонентов системы. И, если подобрать скорости звука составляющих композит пьезокерамики и полимера таким образом, чтобы они совпадали или, по крайне мере, отличались совершенно незначительно, не более чем на 5%, то, вполне возможно, добротность такого композита может существенно возрасти. Скорость звука в полимере составила 2,7 км/с. Скорость звука в пористой пьезокерамике значительно меняется при изменении пористости. Следовательно, меняя пористость можно управлять скоростью звука в пьезокерамике. Поэтому, по чисто технологическим причинам нам оказалось легче подобрать такую пористость пьезокерамики, при которой ее скорость звука соответствовала скорости звука полимера, чем подбирать полимер под конкретную пьезокерамику. Частотная постоянная пористой пьезокерамики ПКР-1 при пористости 30% равна 1350, что соответствует скорости звука 2700 км/с. Амплитудно-частотные и фазовые характеристики пьезоэлемента из сверхкрупнозернистого смесевого композита системы «пьезокерамика - полимер» с керамической составляющей из пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 30% приведены на рис. 1. Верхний график – фазовая характеристика, нижний – амплитудно-частотная. По оси ординат даны относительные единицы, по оси абсцисс – частота в кГц. Из графиков видно, что данный пьезоэлемент имеет выраженные резонанс, антирезонанс и изменение фазы в резонансном промежутке, что позволяет признать его полноценным пьезоэлементом, характеристики которого можно измерить резонансным методом. Как видно из графика, коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний композита, измеренный по резонансному промежутку составил 0,6, что позволяет использовать его в качестве рабочего пьезоэлемента при изготовлении ультразвуковых преобразователей.

Таким образом, можно утверждать, что использование в ультразвуковых преобразователях пьезоэлементов, изготовленных по аддитивной технологии на сегодняшнем этапе развития представляется принципиально возможным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 15-12-00023.

Список цитируемой литературы

[1] Смирнов В.В., Федотов А.Ю., Антонов Е.Н., Баграташвили В.Н., Баринов С.М. // Материаловедение. 2012. № 10. С. 43.
[2] Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. № 7. P. 1492.
[3] Еремкин В.В,. Панич А.Е., Смотраков В.Г. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 15. С. 80.
[4] Макарьев Д.И., Рыбянец А.Н., Маяк Г.М. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 7. С. 22.
[5] Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. № 9. P. 1757.
[6] Ахназарова В.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 138.
[7] Rybyanets A.N., Razumovskaja O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. P. 197.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕССВИНЦОВОЙ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОЩНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО УЛЬТРАЗВУКА НА НЕФТЕПРОДУКТЫ

Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194
e-*mail: dmakarev@rambler.ru*

Представлены результаты исследования воздействия силового ультразвука и кавитации на физико-химические свойства веществ, составляющих тяжелую нефть различных видов. Исследованы зависимости влияния воздействия кавитации и силового ультразвука на вязкость различных простых веществ составляющих тяжелые нефти различных видов, а также зависимости текучести тяжелой нефти от степени диспергированности простых веществ, входящих в состав нефти. Отмечено влияние соотношения скоростей звука в сегнетопьезокерамике и нефтепродуктах при разработке устройств создания стоячих ультразвуковых волн в нефтепроводах.

FEATURES OF THE USE OF LEAD-FREE PIEZOCERAMICS FOR DEVELOPMENT OF ULTRASONIC TRANSDUCERS FOR STUDYING OF HIGH-INTENSITY ULTRASOUND IMPACT ON OIL PRODUCTS

D. I.Makarev, N.A. Shvetsova, A.N. Reznichenko, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University
194, Stachky Ave., Rostov on Don
e-*mail: dmakarev@rambler.ru*

Results of research of high-intensity ultrasound and cavitation influence on physical and chemical properties of the substances composed heavy oils of different types are presented. Influence of cavitation and power ultrasound impact on viscosity of various simple substances composed heavy oils of different types, and also dependence of fluidity of heavy oils on degree of a dispersing of the simple substances which are a part of oil are investigated. Influence of a ratio of sound velocities in piezoceramics and oil products at development of ultrasonic standing waves devices for oil pipelines treatment is noted.

В настоящее время больше половины разведанных нефтяных запасов составляет тяжелая нефть, при этом доля высоковязких сортов в общей добыче нефти составляет примерно седьмую часть. Это объясняется повышенной вязкостью тяжелых сортов нефти. Для ее снижения в настоящее время применяются различные высокозатратные и экологически небезопасные методы, связанные с нагревом нефтеносных пластов и применением растворителей [1,2]. Одним из способов снижения вязкости органических жидкостей [3] в т.ч. тяжелой нефти является воздействие ультразвука низкой частоты (10-50 кГц) [4,5]. При таком воздействии происходит разрушение части межмолекулярных связей высокомолекулярных соединений, содержащихся в тяжелой нефти, в результате чего вязкость нефти существенно снижается.

В данной работе рассмотрены результаты, полученные в ходе исследования влияния ультразвукового воздействия и кавитации на ряд основных характеристик нефти и растворов, прежде всего на такую важную характеристику как вязкость, увеличение активности растворяющих веществ и катализаторов, а так же температуру и поверхностное натяжение. Известно, что после обработки вязких жидкостей ультразвуком их вязкость значительно уменьшается. Изменение вязкости происходит не только вследствие нагрева жидкости под воздействием ультразвука, но и за счет нарушения межмолекулярных связей высокомолекулярных фракций, изменения трения между различными жидкими фракциями,

составляющими данное соединение, а также между твердыми нерастворимыми примесями в жидкости, которые обычно существенно снижают её текучесть.

Для проведения исследований был создан испытательный стенд, состоящий из трех основных частей: блока электронной аппаратуры, узла ультразвуковых измерений и узла вискозиметрии. Узел ультразвуковых измерений состоит из ультразвуковой ванны, специально изготовленных излучателей и приемников ультразвука, и системы их фиксации. Узел вискозиметрии включает в себя вискозиметры ВЗ-246 и ВУБ, снабженные термометрами и секундомерами. Вискозиметр ВУБ дополнительно снабжен системой подогрева. Электронный блок состоит из генератора Tektronix AFG 3022B, усилителя РА-400-5, осциллографа С1-65А и генератора Г3-33. Собранный стенд позволил провести исследования влияния интенсивного ультразвукового воздействия на такие физико-химические свойства составляющих тяжелую нефть веществ, как акустическая проницаемость, вязкость, скорость звука и др. Выявленная зависимость вязкости веществ от скорости и направления изменения температуры нивелировалось применением установленной в лаборатории системы климат - контроля.

В качестве объектов исследования были выбраны смеси мазута М-100 с дизельным топливом (25 и 50 об.%), бензином (50 об.%), керосином (50 об.%) и водой (10, 25, 50, 75 об.%), а также смеси дизельного топлива с бензином (50 об.%), керосином (50 об.%) и водой (33, 50 об.%). Особое внимание было уделено высокомолекулярным темным фракциям: дизельному топливу и в особенности мазуту, поскольку повышенное содержание именно этих фракций отличает тяжелую нефть от обычной и во многом определяет повышенную плотность и вязкость тяжелых нефтей.

Исследование влияния мощного ультразвукового воздействия на вязкость высокомолекулярных углеводородов проводилось по следующей методике. Жидкости, объемом 200 мл в мерном пластиковом стакане устанавливались на рабочую поверхность ультразвукового узла стенда. Преобразователь при помощи кронштейна устанавливался таким образом, чтобы его излучающая поверхность полностью погружалась в жидкость на глубину 1-2 мм. На преобразователь подавался непрерывный сигнал определённой мощности. Длительность сигнала составляла от 60 до 1200 с. Мощность ультразвукового сигнала варьировалась от 10 до 100 Вт, что соответствовало удельной мощности от 0,8 до 8 Вт/см^2. Кавитация в жидкости фиксировалась визуально для прозрачных жидкостей или акустоэмиссионным способом при помощи приемника низкочастотного ультразвука, работающего в воздушной среде и осциллографа, а также при помощи эффекта воздействия кавитации на алюминиевую фольгу. Кавитация способна проделывать отверстия или даже буквально «съедать» тонкую фольгу, толщиной меньше миллиметра, поэтому появление каверн, отверстий и прочих дефектов на погруженной в озвучиваемую жидкость фольге является свидетельством наличия кавитации в жидкости. В качестве излучателей применялись излучатели с рабочей частотой 23 кГц, 30 кГц, 34 кГц, 36,6 кГц и 40 кГц.

Измерения показали, что кавитация наблюдалась во всем указанном диапазоне частот и мощностей. Так как в данном диапазоне параметров невозможно отделить воздействие собственно ультразвука на вещество от воздействия кавитации, то под термином «ультразвуковое воздействие» в данном диапазоне частот и мощностей следует понимать комплексное воздействие ультразвука и кавитации.

После ультразвуковой обработки образец вновь поступал на вискозиметрический узел стенда, где при помощи термометра и вискозиметра ВЗ-246 измерялась его температура и кинематическая вязкость. Измерение температуры и кинематической вязкости образцов проводились через различные промежутки времени от 1 часа до 10 суток с целью проследить динамику релаксационных процессов в подвергнутой ультразвуковой обработке жидкости.

Для установления зависимостей кинематической вязкости от времени ультразвуковой обработки и мощности ультразвукового сигнала, измеренная вязкость образцов приводилась к вязкости при температуре 25^{o}С. Для этого была снята зависимость кинематической вязкости мазута М-100 от температуры в диапазоне температур от 80 до 22 ^{o}С. При этом было обнаружено, что вязкость данного вещества существенно зависит не только от температуры, но и от скорости её изменения, а также от направления данного изменения (нагрев или охлаждение). Для повышения достоверности температурная зависимость была снята в реальных условиях. Жидкость нагревалась до 80 ^{o}С, помещалась в такой же мерный стакан

объемом 200 мл, какие были использованы при ультразвуковой обработке, после чего она остывала естественным образом при температуре окружающей среды 22 °С. По мере ее остывания производились необходимые замеры вязкости. График данной зависимости представлен на рис. 1.

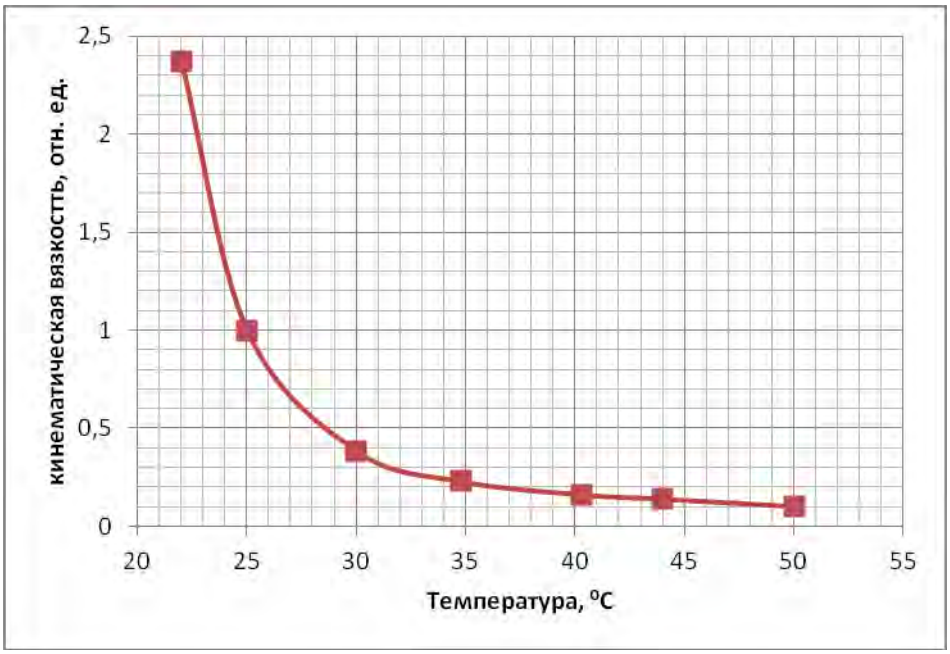


Рисунок 1 - График зависимости кинематической вязкости мазута М-100 от температуры (отн.ед.).

.

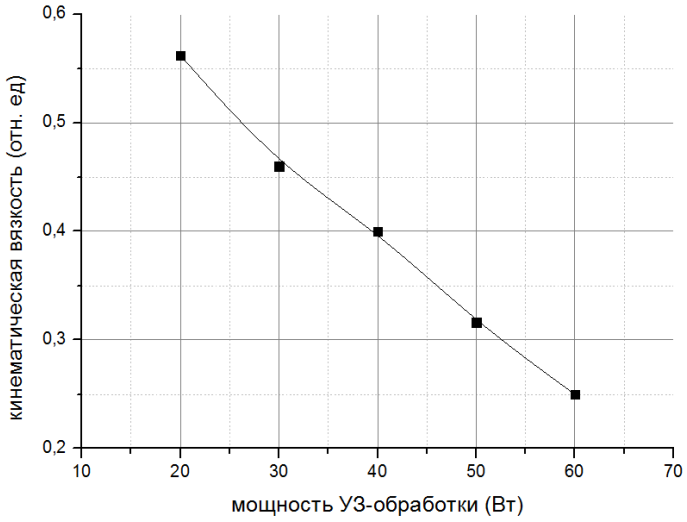


Рисунок 2 - Зависимость кинематической вязкости подвергнутых ультразвуковой обработке образцов мазута М-40 от подаваемой на излучатель мощности сигнала. Вязкость приведена в относительных единицах, исходная кинематическая вязкость мазута М-40 - 3100 сСт ($мм^2/с$).

Были исследованы тройные системы мазут - дизельное топливо - бензин и мазут - дизельное топливо - керосин. Смешивание происходило в равных пропорциях объемных долей всех компонентов при температуре 50°С. Образцы полученных веществ подвергались ультразвуковой обработке в течение 300 с мощностью 10, 30, 50 Вт. Среднее соотношение

приведённой кинематической вязкости до обработки к приведённой кинематической вязкости веществ после ультразвуковой обработки составило: для системы мазут - дизельное топливо - бензин - 1,55 для мощности 10 Вт, 1,63 для 30 Вт, 1,69 для 50 Вт; для системы мазут - дизельное топливо - керосин соответственно 1,60, 1,76 и 1,80. Результаты исследования зависимости кинематической вязкости мазута марки М-40 от мощности ультразвуковой обработки представлены на рис. 2.

Видно, что непосредственно после обработки наблюдается монотонная обратная зависимость вязкости мазута от мощности ультразвукового воздействия. Однако в процессе релаксации монотонный характер данной зависимости нарушается, появляются аномальные участки обратной зависимости вязкости вещества от мощности ультразвука. По видимому, это связано с процессами восстановления межмолекулярных связей в процессе релаксации.

В результате выполненных исследований выявлена существенная зависимость вязкости составляющих тяжелые нефти высокомолекулярных нефтепродуктов от мощности и длительности ультразвукового воздействия. Кинематическая вязкость нефтепродуктов в результате такого воздействия уменьшается в несколько раз. Вязкость исследованных нефтепродуктов частично или полностью восстанавливается со временем, при этом время релаксации превышает 48 часовИсследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-12-00023).

Список цитируемой литературы

[1] *Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 21. С. 312-315.
[2] *Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. Т. 4. С. 10-12.
[3] *Goland V., Kushkuley L., Mimran S., Zadok Y., Ben-Ezra S., Shalgi A., Rybianets A.* // IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. 2007. С. 1305-1308. DOI: 10.1109/ultsym.2007.328
[4] *Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.* //Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. Т. 125. С. 201-208. DOI:10.1016/j.petrol.2014.10.024.
[5] *Муллакаев М.С., Волкова Г.И., Градов О.М.* // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 3. С. 302.
[6] *Makarev D.I., Rybyanets A.N., Mayak G.M.* // Technical Physics Letters. 2015. V. 41. I. 4. P. 317-319. DOI: 10.1134/S1063785015040124.
[7] *Rybyanets A.N., Konstantinov G.M., Naumenko A.A., Shvetsova N.A., Makar'ev D.I., Lugovaya M.A.* // Physics of the Solid State. 2015. V. 57. I. 3. P. 527-530. DOI: 10.1134/S1063783415030270
[8] *Naumenko A.A., Shcherbinin S.A., Makariev D.I., Rybyanets A.N.* // Physics procedia. 2015. V. 70. P. 171-174. DOI:10.1016/j.phpro.2015.08.100.
[9] *Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Konstantinov G.M. , Shvetsova N.A., Lugovaya M.A.* // Physics of the Solid State. 2015. V. 57. I. 3. P. 558-562. DOI: 10.1134/S1063783415030269
[10] *Rybjanets A.N.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. V. 75. № 10. P. 1100–1103. DOI: 10.3103/S1062873810080186.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ.

Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, ВЛ. Сухоруков, А.Н. Резниченко
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194
e-*mail:* dmakarev@rambler.ru

Основной задачей данной работы являлось исследование зависимости реологических свойств тяжелых нефтепродуктов от параметров интенсивного ультразвукового воздействия с целью определить особенности влияния ультразвуковой обработки на его кинематическую вязкость, а также отследить характер изменения данной величины в ходе её релаксации. Для этого были проведены исследования влияния высокоинтенсивного ультразвука на кинематическую вязкость мазута в зависимости от времени ультразвуковой обработки, а также исследованы изменения вязкости мазута М-100 в ходе релаксации после различных режимов ультразвуковой обработки. В ходе исследования были обнаружены: существенное влияние указанного воздействия на кинематическую вязкость нефтепродукта и аномальное поведение вязкости мазута М-100 в процессе релаксации. На основании проведенных измерений были сделаны выводы о возможности применения высокоинтенсивного ультразвукового воздействия при организации транспортировки высоковязких нефтепродуктов по трубопроводам и о необходимости подбора режима ультразвукового воздействия к каждому конкретному случаю применения такого воздействия.

INFLUENCE OF THE ULTRASONIC PROCESSING ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF M-100 FUEL OIL.

D. I.Makarev, A.N. Rybyanets,V.L.Sukhorukov, A.N. Reznichenko
Institute of Physics, Southern Federal University
194, Stachky Ave., Rostov on Don
e-*mail: dmakarev@rambler.ru*

The main objective of this work was experimental study of high intensity ultrasonic treatment on rheological properties of M-100 fuel oil to determine features of ultrasonic treatment parameters influence on its kinematic viscosity and its changes during relaxation process. For this purpose, the influence of high-intensity ultrasound on kinematic viscosity of fuel oil depending on time of ultrasonic treatment, as well as the relaxation of viscosity of M-100 fuel oil after ultrasonic treatment at different regimes has been studied. As a result, the significant influence of the specified impact on kinematic viscosity of oil product and abnormal behavior of viscosity of M-100 fuel oil during relaxation process has been found. On the basis of the taken measurements conclusions have been drawn about a possibility of application of high-intensity ultrasound at the transportation of high-viscosity oil products on pipelines, as well as about a need of choice of the ultrasonic treatment regimes for each specific case of application.

Транспортировка тяжелых нефтепродуктов по трубопроводам сопряжена с рядом трудностей, обусловленных прежде всего его высокой вязкостью при климатических температурах. Для обеспечения необходимой текучести мазута применяют подогрев до температур 70-80 °С. Для поддержания данных температур по всей длине мазутопровода применяется теплоизоляция и паровые обогревающие спутники обеспечивающие его паровой подогрев через теплообмен с параллельно проложенным паропроводом. Это сопряжено с дополнительными материальными затратами, что значительно ограничивает применение мазутопроводов. Применение растворителей способно увеличить текучесть мазута, но оно неизбежно изменяет его химический состав, что отражается на потребительских свойствах нефтепродукта. При этом, подогрев не является единственным воздействием, способным изменить вязкость нефтей и нефтепродуктов без существенного изменения их химического

состава, другим таким воздействием является высокоинтенсивная ультразвуковая обработка (УЗ-обработка)[1]. Ультразвук применяется в нефтяной промышленности уже более 50 лет, в настоящее время основным объектом УЗ-обработки является забойная и призабойная зоны вертикальных скважин с целью увеличения их дебита, при помощи ультразвука указанные зоны освобождают от кольматационных и парафиновых пробок, а также других образований, препятствующих нефтедобыче. При этом замечено, что воздействие ультразвуком способно существенно влиять на вязкость нефтей и нефтепродуктов, соответственно, интенсивная ультразвуковая обработка, так же как и тепловое воздействие, способна существенно повысить текучесть мазута [2,3].

Мазут является сложным многосоставным химическим объектом, физико-химические свойства которого способны нелинейно реагировать на ультразвуковое воздействие различной интенсивности и длительности, поэтому определение конкретных параметров такого воздействия требует проведения ряда самостоятельных исследований для определения общих закономерностей поведения вязкости мазута после ультразвукового воздействия, а также подбора оптимальных режимов УЗ-обработки для каждого конкретного применения.

Основной задачей данной работы являлось исследование зависимости реологических свойств мазута М-100 от параметров интенсивного ультразвукового воздействия с целью определить особенности влияния УЗ-обработки на кинематическую вязкость нефтепродукта, а также отследить изменения данной величины в ходе её релаксации. В качестве источника ультразвука применялся излучатель с характеристиками, согласованными со средой нагрузки[4,5], рабочей частотой 36 кГц, на который подавался непрерывный сигнал, мощностью 30 Вт. Образцы мазута, объемом 200 мл подвергались УЗ-обработке длительностью от 1 до 20 мин. Релаксационные процессы в подвергнутых обработке образцах контролировались в течении 10 суток. Поскольку кинематическая вязкость мазута сильно зависит от температуры, для того чтобы иметь возможность сравнения, вязкость образцов приводилась к вязкости при температуре 25 °С. Для этого была экпериментально обпределена зависимость кинематической вязкости от температуры исследуемой партии мазута, при каждом измерении вязкости одновременно измерялась температура каждого образца, зная зависимость вязкости от температуры определялось, какой должна была быть вязкость образца если бы его температура была 25 °С.

Результаты исследования представлены на рис.1.

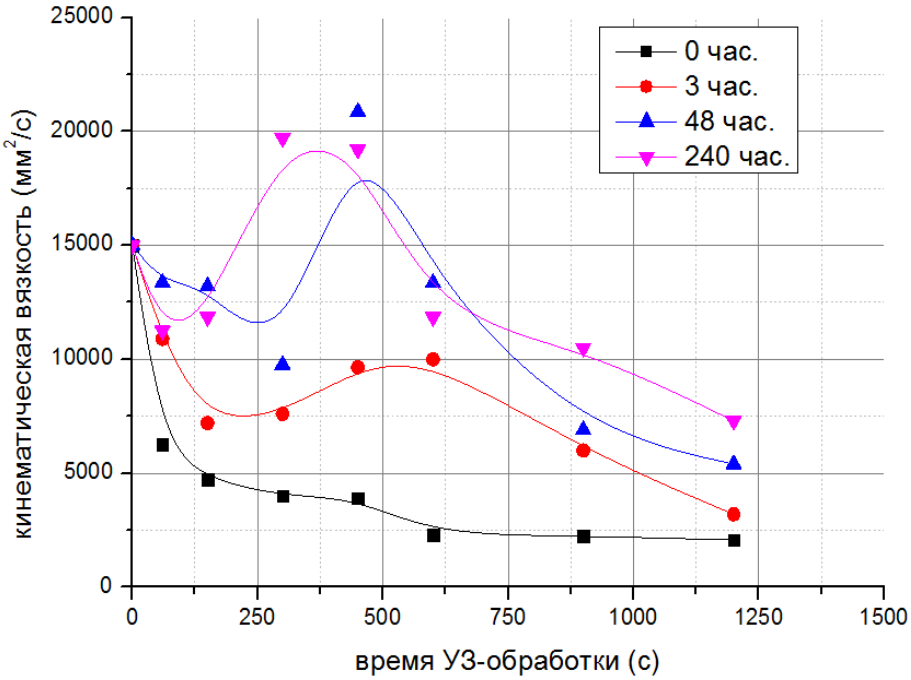


Рис.1 Зависимость приведённой к 25 °С кинематической вязкости мазута М-100 от времени УЗ-обработки мощностью 30 Вт и частотой 36,6 кГц. Показаны зависимости, измеренные непосредственно после обработки, через 3 часа, через 48 и 240 часов. Исходная кинематическая вязкость мазута при температуре 25 °С составляла 15000 мм^2/с.

Из графиков видно, что с течением времени при режимах Уз-обработки длительностью от 250 до 500 с кинематическая вязкость образцов вырастает настолько, что превышает исходную вязкость образцов (значение вязкости при нуле времени УЗ-обработки). В то же время, существуют режимы обработки, при которых вязкость не восстанавливается даже через 10 суток. Это режимы с малой длительностью обработки (менее 200 с), при которых вязкость постепенно приближается к исходным величинам, и режимы с длительной обработкой, которые обеспечивают существенное падение вязкости в течении длительного времени. Такая разница результатов воздействия говорит о важности выбора режима УЗ-обработки. Например, в момент времени 0, т.е., сразу после обработки, наблюдается простая монотонная зависимость от времени обработки: «чем дольше обработка, тем ниже вязкость», однако в процессе релаксации, уже через 3 часа, характер зависимости изменяется и, с точки зрения уменьшения кинематической вязкости, через 3 часа релаксации, режим с временем обработки 180 с оказывается более эффективным чем режимы с временами обработки 300 и 450 с. Т.е., если среднее время прохождения мазута по мазутопроводу составляет более 3 часов, то вполне может оказаться, что менее энергоемкий режим окажется более эффективным с точки зрения поддержания низкой вязкости мазута в трубопроводе. Конкретный режим следует подбирать исходя из частоты, времени и мощности ультразвукового воздействия, диаметра трубопровода, его длины, пропускной мощности, климатических особенностей, технических ограничений, связанных с организацией проточного озвучивания продукта и других значимых факторов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что УЗ-обработка мазута марки М-100 при определенном подборе режимов способна существенно изменить его вязкость в сторону уменьшения, причем этот эффект может сохраняться в течении времени, достаточного для транспортировки данного нефтепродукта по трубопроводу, которое обычно не превышает нескольких часов или суток. Соответственно, использование высокоинтенсивного ультразвука может существенно снизить энергозатраты на транспортировку высоковязких нефтепродуктов, таких как мазуты различных марок. Вместе с тем, аномальный характер зависимости вязкости мазута от времени Уз-обработки, выражающейся в наличии локальных максимумов и минимумов данной зависимости, не позволяет выработать универсальный режим УЗ-обработки мазутов для обеспечения их транспортировки по трубопроводам. Это означает, что при разработке системы УЗ-обработки для мазутопроводов для каждого конкретного случая нужно подбирать собственный режим, что значительно усложняет её применение, которое может быть значительно упрощено разработкой линейки типовых режимов УЗ-обработки для данного применения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-12-00023).

Список цитируемой литературы

[1] *Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.* //Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015.Т.125.С.201-208.DOI:10.1016/j.petrol.2014.10.024.
[2] *Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. Т. 4. С. 10-12.
[3] *Goland V., Kushkuley L., Mimran S., Zadok Y., Ben-Ezra S., Shalgi A., Rybianets A.* // IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. 2007. С. 1305-1308. DOI: 10.1109/ultsym.2007.328
[4] *Makarev D.I., Rybyanets A.N., Mayak G.M.* // Technical Physics Letters. 2015. V. 41. I. 4. P. 317-319.DOI:10.1134/S1063785015040124.
[5] *Rybyanets A.N., Konstantinov G.M., Naumenko A.A., Shvetsova N.A., Makar'ev D.I., Lugovaya M.A.* // Physics of the Solid State. 2015. V. 57. I. 3. P. 527-530. DOI: 10.1134/S1063783415030270

МОЙ УЧИТЕЛЬ

Г.А. Гегузина
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194, e-mail: geguzina@sfedu.ru

Это первый из серии задуманных очерков о профессоре Евгении Григорьевиче Фесенко, которому в декабре 2018 года исполнилось бы 100 лет. В честь этого будущего события я, его ученица, хочу в этом очерке поделиться с читателем, кем и каким он был для меня, а также некоторыми совместно со мною достигнутыми научными и организационными успехами.

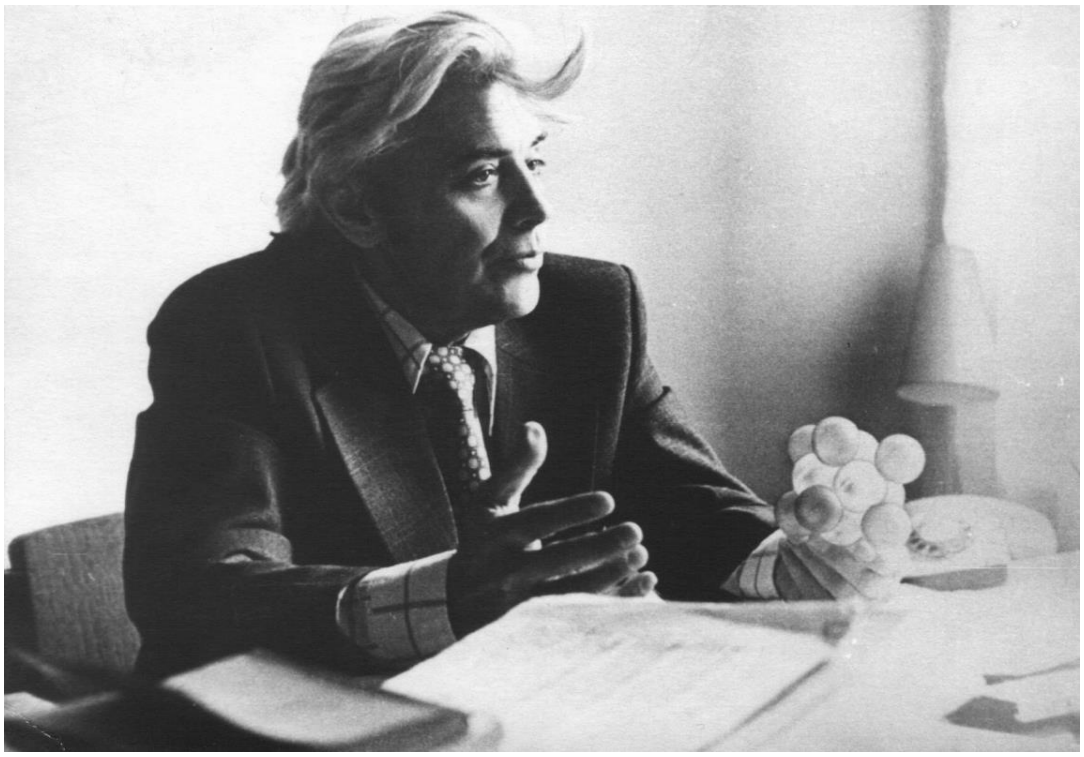
MY TUTOR

Research Institute of Physics of South Federal University, Russia, 344090, Rostov-on-Don, Stachki Ave, 194, e-mail: geguzina@sfedu.ru

It is the first essay from the thinking essays series about the late Professor Evgeny Grigoryevich Fesenko, which in December 2018 will have performed 100 years. For the sake of this future event I want as his follower to exchange with a reader, who he was and what kind he was for me and also some achieved in common with me scientific and organizational successes.

Каждый из нас, кто задумал бы написать о профессоре Евгении Григорьевиче Фесенко, наверно писал бы о разных сторонах его личности. Трудно охватить все её грани…. Мы пытались это сделать после его смерти [1], но всё равно получается не всё и не так. Давайте вспомним, кем и каким он был и что он сделал в науке, для науки и для нас, его учеников. Для меня он был одновременно

- физиком, кристаллофизиком и материаловедом;
- блестящим организатором науки и педагогом;
- историком науки;
- общественным деятелем;
- бесконечно увлечённым и инициативным человеком и
- моим первым учителем в науке….



Профессор Евгений Григорьевич Фесенко в своём рабочем кабинете в НИИ физики Ростовского государственного университета

Промежуточные результаты и успехи его жизни, деятельности и испытания, выпавшие на его долю, в том числе, можно описать следующим списком:

- доктор физико-математических наук, профессор;
- Лауреат Государственной премии СССР «За цикл работ в области кристаллографии и кристаллохимии сегнетоэлектриков» в 1975 году;
- Заслуженный деятель науки и техники России;
- Кавалер орденов «Отечественной войны 1 степени, «Красной Звезды» и «Трудового Красного Знамени и медалей «За боевые заслуги»;
- Заслуженный профессор Ростовского государственного университета;
- автор более 600 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах; 170 авторских свидетельств и зарубежных патентов на изобретения и 6 монографий;
- ветеран Великой Отечественной войны.

Некоторые важные этапы его жизни:

- родился 23 ноября 1918 года, в 2018 году мы будем отмечать его столетний юбилей;
- в 1936 году окончил с отличием среднюю школу и поступил в Ростовский государственный университет, окончание которого совпало с началом Великой Отечественной войны;
- курсант Военной академии моторизации и механизации РККА и затем участник военных действий в должности военного инженера-механика;
- участие в боях за Будапешт в 1945 году, тяжёлое ранение и госпиталь;
- ассистент в Новочеркасском политехническом институте до 1949 года;
- с 1949 года старший научный сотрудник, затем доцент и далее заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики Ростовского государственного университета;
- защита кандидатской диссертации «Кристаллическая структура цоизита» под руководством академика Белова Н.В. в 1954 году;
- защита докторской диссертации «Исследование семейства перовскита» в 1972 году;
- последовательная организация и руководство кафедрами физики диэлектриков, а затем физики кристаллов и структурного анализа;
- строительство и введение в эксплуатацию зданий НИИ физики РГУ и его Опытного производства;
- директор и заведующий отделом кристаллофизики Научно-исследовательского института физики Ростовского государственного университета с 1973 по 1989 год;
- председатель диссертационного совета, функционирующего при Ростовском государственном университете, обеспечившего сотни дипломов кандидатов и докторов физико-математических наук, некоторые из которых работают до сих пор;
- член бюро Научного совета АН СССР по физике диэлектриков и сегнетоэлектриков, по поручению которого он подготовил общие по стране планы НИР АН СССР по физике диэлектриков и сегнетоэлектриков последовательно на две пятилетки;
- участие во всесоюзных (фото), международных и европейских конференциях по сегнетоэлектричеству, в том числе в Чехии, Японии, Франции, Англии, Швейцарии, Югославии, США и Испании;
- эксперт ЮНЕСКО;
- член Технического совета Минвуза РСФСР;
- председатель Отделения физики и атомной энергетики Северо-Кавказского научного центра высшей школы;
- организация и проведение трёх Всесоюзных конференций (1964, 1979 и 1989 годы) и Всесоюзной школы (1972 год) по физике сегнетоэлектричества на базе РГУ;
- ответственный редактор некоторых изданий, выходивших из-под пера сотрудников НИИ физики, монографии академика Н.В. Белова – учителя Е.Г. Фесенко, составленной и изданной после смерти академика, а также трёх межвузовских сборников научных статей «Сегнетоэлектрики» 1961, 1968 и 1983 года, а также двухтомного сборника «Проблемы ВТСП» (1990 год);

• заведующий Отдельной лабораторией кристаллохимии вплоть до своей кончины в конце августа 2001 года.

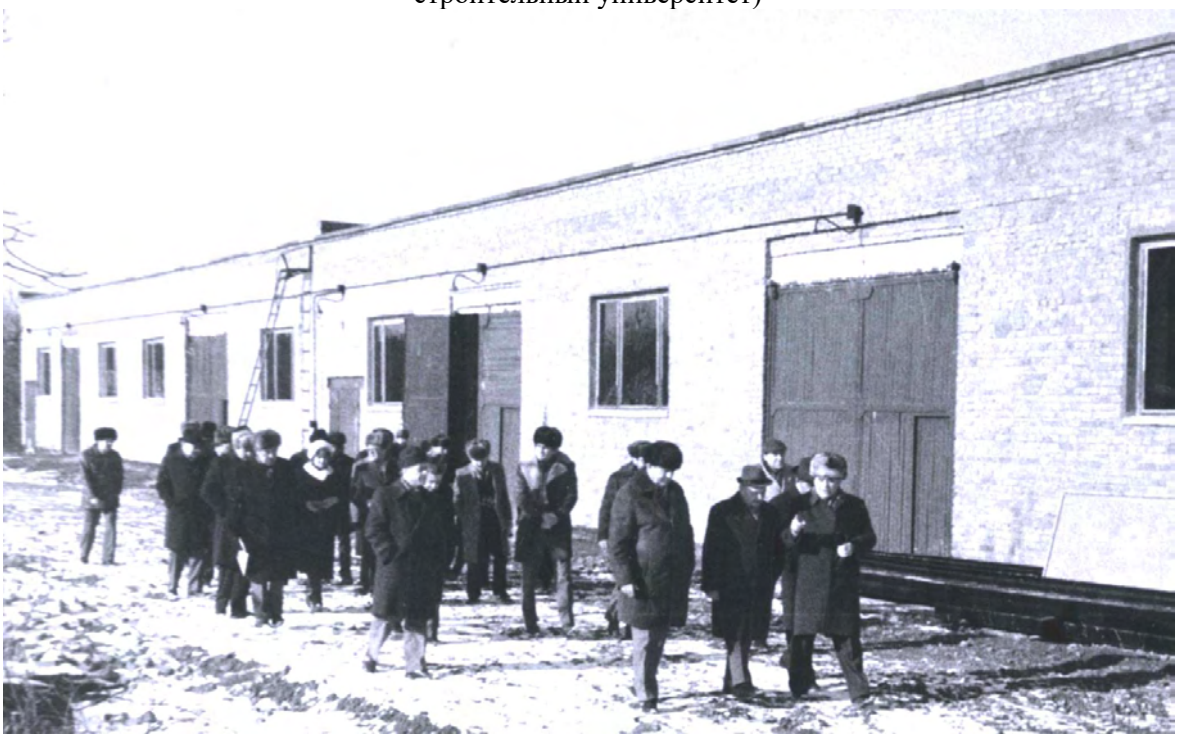
За свою жизнь он построил не один дом, вырастил и воспитал двух сыновей, докторов физико-математических наук.

Шесть его монографий «Поляризация сегнетокерамики» (1968 год), «Титанат бария» (1971 год); «Семейство перовскита и сегнетоэлектричество» (1972 год); «Физика сегнетоэлектрических плёнок» (1979 год); «Новые пьезоэлектрические материалы» (1983 год); «Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов» (1990 год), где собраны важнейшие результаты его исследований, его учеников и сотрудников по разным проблемам и сторонам физики сегнетоэлектриков. Теперь эти монографии, к сожалению, становятся раритетами, однако не теряют своей актуальности и востребованности.



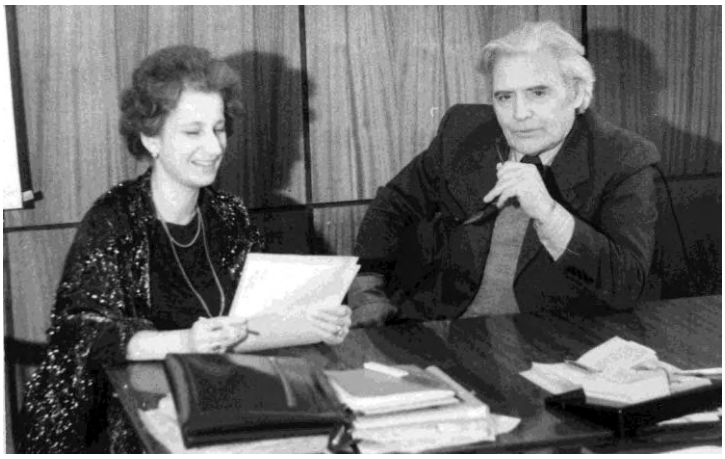
Евгений Григорьевич в 1985 году на всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков в первом нижнем ряду справа, рядом с ним Фридкин В.М., Александров К.С., Александрова И.М., Смоленский Г.А., Шувалов Л.А., Шильников А.В., Желудев И.С., Копцик В.А., Леманов В.В., Крамаров О.П., Исупов В.А., Фрицберг В.Я., Гриднев С.А., Вербицкая Т.Н., Санников Д.Г., Струков Б.А. … Ещё выше по снимку: Данцигер А.Я., Греков А.А., Богомолов А.А., Иванов В.В., Клевцов А.Н. и другие известные учёные перед входом в Волгоградский инженерно-строитель-ный институт (ныне Волгоградский государственный архитектурно-

строительный университет)



Евгений Григорьевич на стройке Опытного производства НИИ физики идёт впереди в пушистой меховой шапке и что-то оживлённо объясняет представителям Администрации города

По инициативе и под руководством директора Фесенко Е.Г. в НИИ физики РГУ организовывались и успешно функционировали новые отделы и лаборатории. После возведения в 1980 году и оснащения здания НИИФ началось новое строительство – строительство корпуса Опытного производства института, которое было построено и уже в 1988 году оснащено технологическим и исследовательским оборудованием. Он был неравнодушным ни к одной детали этих строительств и умел убедить областную и городскую администрацию (фото) в необходимости их строительства и оснащения. Вокруг нашего института сейчас вырос тенистый парк, в насаждении которого участвовали все сотрудники НИИ физики во время инициированных им субботников.



Евгений Григорьевич и Лариса Андреевна обсуждают успехи соцсоревнования в НИИ физики

Его интересовало буквально всё, что касалось института, развития физики вообще и физики сегнетоэлектриков и родственных материалов особо. Он мог, например, на каких-то заметках о результатах исследования краткой фразой поставить новую задачу своему ученику на долгие годы. Не мог Евгений Григорьевич пройти и мимо проблем и достижений профбюро НИИ физики (фото), которое возглавляла его ученица Резниченко Лариса Андреевна. Евгений Григорьевич обязательно обсуждал с ней результаты соцсоревнования между отделами института и намечаемые профбюро мероприятия и всячески поддерживал его работу. Я как

организационный сектор профбюро удивлялась, насколько он знает почти каждого сотрудника института и его даже частные проблемы. Его интересовало всё в жизни института, и, несмотря на свою занятость, он принимал участие, как никто из крупных руководителей, и в праздничных мероприятиях, которые организовывало профбюро.

Как это всё ему удавалось сделать, организовать, исследовать, изучить, объяснить… и успеть делать и сделать так много, а также участвовать во всём? В своих целях и достижениях он опирался на своих многочисленных учеников и соратников, которые со временем даже обгоняли его по некоторым позициям. Он умел заставить или вдохновить работать их так же увлечённо и с интересом, как работал сам. Они чувствовали его поддержку и шли вперёд. Евгений
Григорьевич лично воспитал и поставил на ноги более 50 кандидатов и докторов как научный руководитель или консультант.



Вот его поздравляют его соратники и ученики с Днём рождения в деканате физического факультета. Слева направо: в первом ряду Турик А.В. и Михалевский В.С.; во втором ряду - Синявский В.Г., Куприянов М.Ф., Богатин А.С., Сахненко В.П., Резниченко Л.А., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. и Рабкин Л.М.

Первые его ученики и, наверное, самые дорогие ему, а также соавторы самых замечательных его статей, монографий, открытий и достижений: Филипьев Виктор Семёнович, Куприянов Михаил Федотович, Дудкевич Владимир Петрович, Колесова Римма Владимировна, Гавриляченко Виктор Георгиевич и другие. Как он переживал, когда некоторые из них внезапно уходили из жизни…. Его верные соратники, ветераны Великой Отечественной войны Прокопало Олег Иосифович (долгое время заместитель директора НИИ физики РГУ), Комаров Валентин Дмитриевич, Трифонов Иван Александрович, Балюнис Евгений Станиславович, Мухортов Михаил Григорьевич и другие, участвовали в создании и налаживании необходимой технологической и исследовательской аппаратуры и в самих исследованиях. Более поздние и более молодые его ученики стоят на вахте в науке до сих пор и, конечно, помнят о своём учителе, вольно или невольно подражая ему, оказавшись в подобных ситуациях.

Сам Евгений Григорьевич, характеризуя свой творческий путь, как-то сказал: «…это обычный лишённый драматизма и внешних эффектов путь, который был уготован большинству учёных послевоенного поколения. Меня не смущает эта простота и бесконфликтность». Почти каждое из этих слов можно подвергнуть сомнению: его путь не был обычным и, увы, не был лишён драматизма, эффектов и конфликтов.

Я попыталась выше описать какие-то внешние черты, события и факты: кем был, что сделал, чего достиг…. Я не буду описывать здесь его научные достижения – они описаны в сотнях его статей, монографий, патентов, а также несколько обобщённо описаны в нашей уже упомянутой выше статье [1]. Более подробно это могут сделать его ученики-соавторы в других отдельных очерках, ему посвящённых. Да и смогла бы я подвести итог его длительной научной работы…. Возможно ли это вообще? Теперь мне хотелось бы поделиться с участниками конференции тем, каким он был для меня.

Меня Евгений Григорьевич с первых же дней своего руководства ориентировал на изучение общих закономерностей образования соединений с перовскитоподобными структурами и возникновения в них особых электрофизических свойств. Конечно, это моё направление сохранилось на долгие годы. Приучал он меня к этому, начиная с того, что мне, вчерашней студентке, сразу доверил составить огромную таблицу по структуре и фазовым переходам около 1000 известных в мире двойных и тройных оксидов со структурой перовскита. Потом - работу по оформлению рукописи его монографии «Семейство перовскита и сегнетоэлектричество», которая до сих пор является моей настольной книгой. Когда я поступила в аспирантуру РГУ, и мы с Евгением Григорьевичем обсуждали тему и/или цель моей будущей кандидатской диссертации, он резюмировал примерно следующим образом: «Я пока не знаю, как Вы это сделаете, но мне представляется, что результатом Вашей диссертации должно быть определение и построение некоторой области существования сложных оксидов со структурой перовскита по каким-то параметрам…. И сами найдёте эти параметры, которые наиболее чётко отделят область структуры перовскита от областей других структур». Долгое время я сохраняла библиографическую карточку, на которой он схематично нарисовал соответствующую диаграмму, никак не обозначив её параметры. И пошло моё мытарство с ионными радиусами. Сотни синтезов новых соединений, попадающих в построенные по ним области существования, и зачастую синтезов безуспешных.

Выход я нашла в квазиупругой модели структуры типа перовскита, предложенной профессором Сахненко Владимиром Павловичем. Оказалось, что нет общей области перовскитов, а есть различные их области для различных сочетаний электронных конфигураций валентных оболочек атомов, входящих в состав сложных оксидов. Поняв это, я по новым областям существования структуры объяснила причины неудачных синтезов множества новых составов – они закономерно не попадали в эти новые области. Теперь я пытаюсь нечто подобное сделать для твёрдых растворов перовскитов и для других структурных семейств. Оказывается, что области существования таких перовскитоподобных структур как у Bi-содержащих слоистых перовскитоподобных или оксидов со структурой пирохлора, или тетрагональных калиево-вольфрамовых бронз значительно более узкие, чем у структуры типа перовскита и допускаемые напряжённости межатомных связей у них небольшие, по сравнению с областями существования оксидов со структурой перовскита. В дальнейшем оказалось, что рассчитанные по квазиупругой модели и экспериментальные напряжённости межатомных связей в какой-то степени определяют природу первого фазового перехода сложного оксида и его температуру. Мои статьи, представленные на конференции, посвящены этому направлению, и я все свои работы и достижения посвящаю памяти Евгения Григорьевича и его будущему столетию.

Что можно сказать о моём учителе мне, которая выполняла не только свою скромную научную работу, но и многочисленные его поручения, которые он мне давал, наверно, как и многим из нас, его учеников. Он верил в своих учеников - это, наверное, одна из главных его особенностей как учителя. Или он умел разглядеть исполнителя заранее и после не щадил его для пользы дела. Я невольно увлекалась его поручениями и выполняла их так, что он говорил: «Работа нашла своего исполнителя…» или «Вы сделали больше, чем я ожидал…». Оглядываясь назад и понимая, что теперь это кажется напрасным трудом, потому что жизнь и наука ставит всё новые и новые задачи, я всё же, по-видимому, не могу не гордиться тем, что участвовала в крупных мероприятиях, поручаемых ему свыше или инициированных им самим. Например, организация и подготовка в качестве учёного секретаря организационного и программного комитетов двух всесоюзных конференций в Ростове-на-Дону в 1979 и 1989 годах, на которых было до 1000 участников и представлено более 1000 докладов. Или составление грандиозных, но реальных общих планов АН СССР по физике диэлектриков и сегнетоэлектриков на две пятилетки с учётом присылаемых ему отовсюду планов институтов АН СССР и вузов страны, где планировалось проведение работ по этой обширной и модной тогда тематике.

А подготовка к изданию в 1983 году сборника «Сегнетоэлектрики» по материалам всесоюзной конференции. И посмертное издание в издательстве «Наука» в Москве монографии академика Н.В. Белова, которую я составила по ранним его статьям, не будучи ученицей академика, но с участием двух его учениц Румановой И.М. и Доливо-Добровольской Е.М. А

подготовка материалов и фактов по развитию физики активных материалов в вузах и научно-исследовательских институтах Северного Кавказа и активное участие в написании двух статей по этим материалам – просто для него, для своего учителя. Это и составление под его патронажем многочисленных ежегодных научных отчётов по всем темам, касающимся физики сегнетоэлектриков и родственных материалов, а также высокотемпературных сверхпроводников, по которым работали большие отделы института и кафедры физического факультета. Это и ежегодное формулирование важнейших научных результатов института и физфака по всем тематикам для сборника важнейших результатов АН СССР. Надо отметить, что Евгений Григорьевич никогда не спрашивал меня, а готова ли я делать такие грандиозные для меня планы, отчёты и готовить издания. Он говорил иногда: «Если не Вы, то кто?» или «Не задавайте лишних вопросов – идите и делайте!». Я иногда сопротивлялась, но в конце-концов сдавалась, подчиняясь, скорее, не его начальственным словам, а его энтузиазму в деле и неукоснительной вере в меня. Мне следовало и приходилось гордиться этой верой. Только один раз я вынуждена была отказаться, уже имея большой задел, и мне удалось «похоронить» лишь одно дело, порученное им мне – это научно-техническую программу «Активные материалы» с участием вузов и НИИ Северного Кавказа, которая по меткому выражению Прокопало О.И. была «красивой утопией», которую задумал в рамках СКНЦ ВШ Жданов Ю.А. Это был мой осознанный провал, но почему-то замены мне для создания этой программы не нашлось ни в нашем институте, ни в СКНЦ ВШ и нигде. По-видимому, эта задача была нам не по плечу.

Мне посчастливилось встретиться с Евгением Григорьевичем перед его отъездом в Пущино. Он ещё надеялся, что в Пущино ему помогут. И так получилось, что на похоронах Евгения Григорьевича я была одна из его учеников, в самом конце августа 2001 года. Начинался новый учебный год, и всем преподавателям следовало оставаться в Ростове-на-Дону в *Alma Mater*. Я привезла с собой и зачитывала телеграммы от ректората РГУ, от дирекции НИИ физики и ОКТБ и другие, которые мне дали перед моим отъездом. Его похоронили в Пущино Московской области, где живёт и работает его старший сын, Евгений, известный биофизик, член-корреспондент РАН, директор Института биофизики клетки РАН. Евгений Григорьевич покоится в тени красивых берёз, какие могут быть только в Московской области. Ему нравились тамошние леса, он любил гулять там, когда приезжал к сыну, и завещал похоронить его там.

Мне бы хотелось призвать всех участников конференции помнить о своих учителях, которые дарили и дарят на многие годы свои задачи, своё видение их возможных решений, свою энергию, и понимать, что без их участия у нас не будет ни достижений, ни решений, ни конференций и, конечно, не будет науки. В преддверии столетия моего замечательного учителя, профессора Евгения Григорьевича Фесенко, которое будет отмечаться в декабре 2018 года, мне хотелось бы поблагодарить в его лице всех учителей мира и по жизни, и в науке.

[1] Гегузина Г.А., Панич А.Е., Сахненко В.П. Памяти Евгения Григорьевича Фесенко. «Научная мысль Кавказа», Спецвыпуск 2002. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ. – С. 3-12.

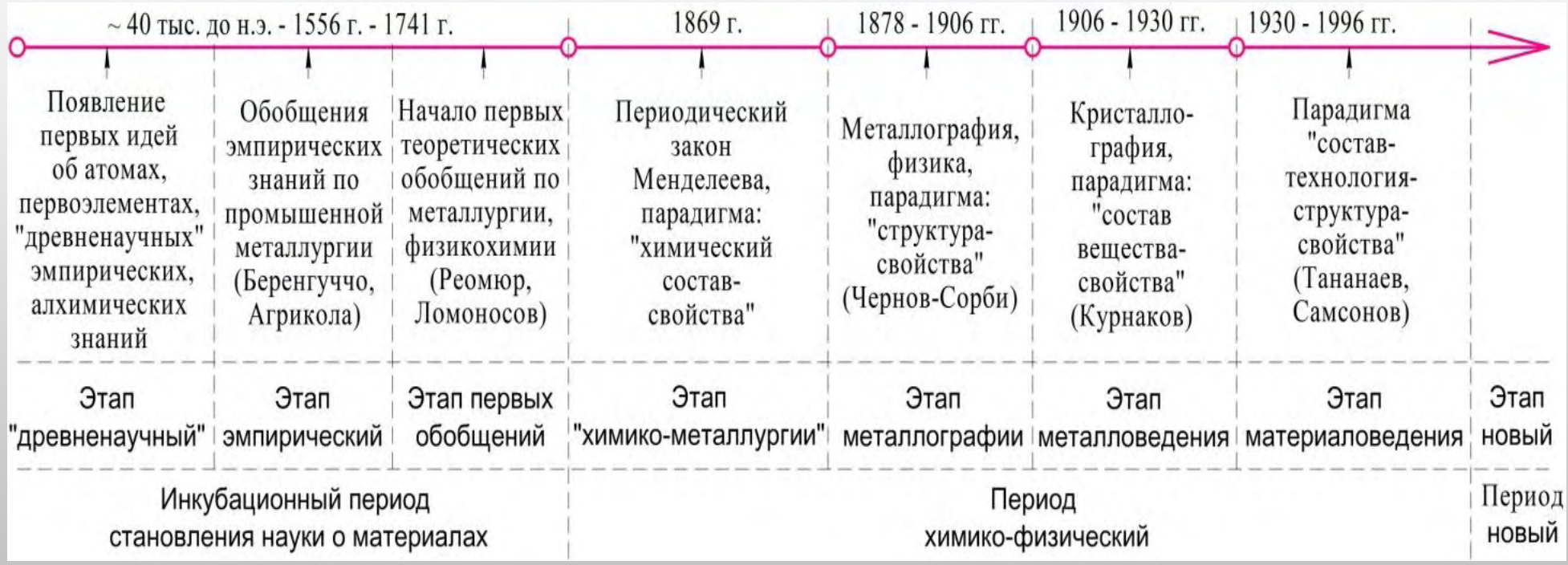
История, достижения и перспективы развития ростовской научной школы сегнетоэлектрического материаловедения (НШ «СЭМ»)

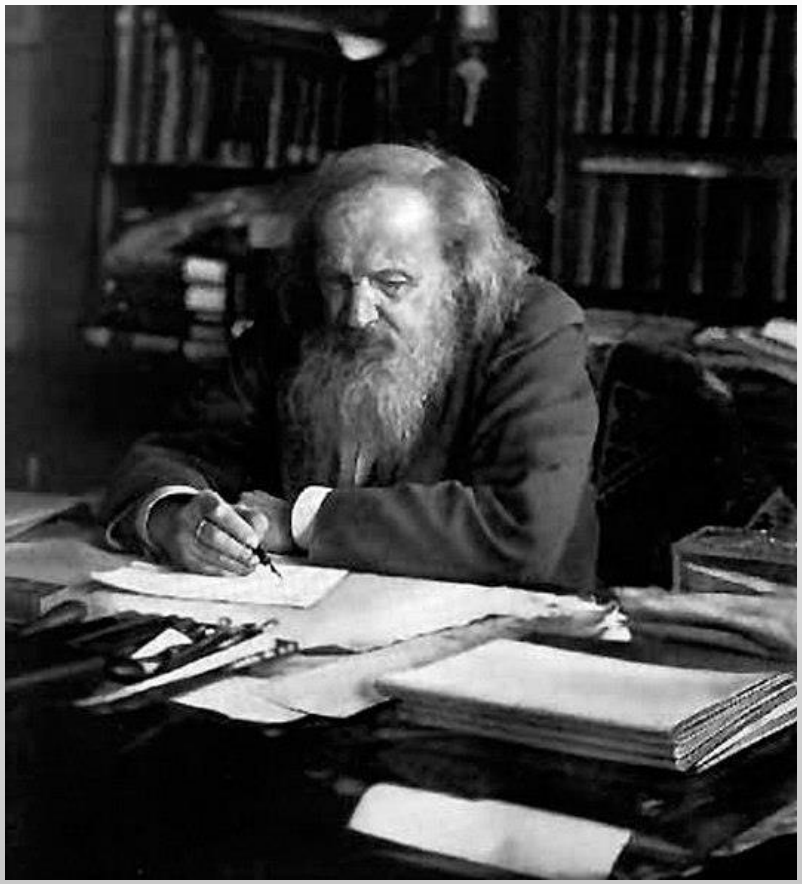
Из доклада д. ф.-м н., проф. Резниченко Л. А.
на Учёном Совете ЮФУ 27 мая 2016г.

1. ИСТОРИЯ



1.1. ПЕРИОДЫ РАЗВИТИЯ И СТАНОВЛЕНИЯ «КЛАССИЧЕСКОГО» МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ





Д.И. Менделеев

You Voted, We Counted: The 50 Greatest Moments in Materials, Part II: Nos. 1–10

James J. Robinson

After months of speculation and participation, it is time to reveal the ten greatest materials moments.

On the following pages, you will find not only the final rankings, but an intriguing table showing differing perspectives on the top ten based on selected demographic groups.

A word about the original artwork: It was created by TMS's David Rasel, who drew stylistic inspiration from the etchings in Georgius Agricola's *De Re Metallica*. David's mix of anachronism, whimsy, and technical/historical artistic license adds a memorable stamp to the proceedings.

James J. Robinson is editor of *JOM*.

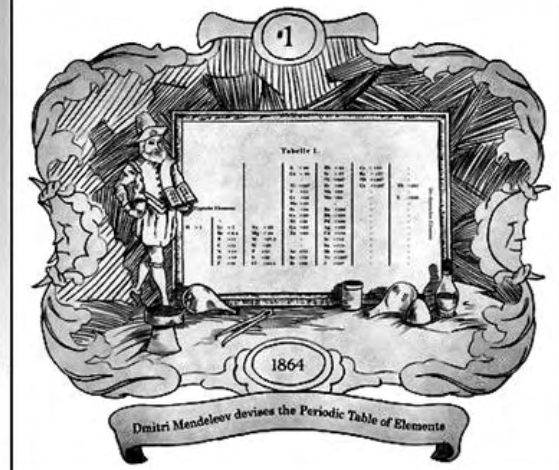
Greatest Materials Moments

Rank	Moment
1	1864: Dmitri Mendeleev devises the Periodic Table of Elements.
2	(estimated) 3500 BC: Egyptians smelt iron (perhaps as a by-product of copper refining) for the first time, using tiny amounts mostly for ornamental or ceremonial purposes.
3	1948: John Bardeen, Walter H. Brattain, and William Shockley invent the transistor.
4	(estimated) 2200 BC: The peoples of northwestern Iran invent glass.
5	(estimated) 1668: Anton van Leeuwenhoek develops optical microscopy capable of magnifications of 200 times and greater.
6	1755: John Smeaton invents modern concrete (hydraulic cement).
7	(estimated) 300 BC: Metal workers in south India develop crucible steel making.
8	(estimated) 5000 BC: In and around modern Turkey, people discover that liquid copper can be extracted from malachite and azurite and that the molten metal can be cast into different shapes.
9	1912: Max von Laue discovers the diffraction of x-rays by crystals.
10	1856: Henry Bessemer patents a bottom-blown acid process for melting low-carbon iron.

Moment 1

Dmitri Mendeleev devises the Periodic Table of Elements.

Introduces the ubiquitous reference tool of materials scientists and engineers.

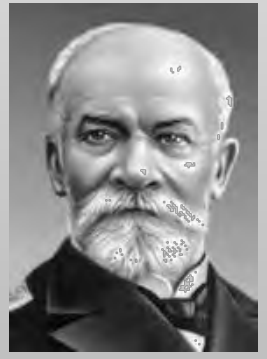


Сегодня имя Д.И. Менделеева – первое в “списке” наиболее важных событий и людей, которые оказали значительное влияние на развитие НМ. Так, в журнале “JOM” [1] – в одном из лучших междисциплинарных изданий по НМ – в 2006 г. был опубликован “Список-100” наиболее важных событий и людей, повлиявших на развитие НМ, оглашённый на конференции, проходившей с 25 февраля по 1 марта в Орландо, США, штат Флорида, где приняли участие более 4 200 минерологов и металлургов из 68 стран мира [2]. От России в “Списке-100” был представлен только член-корреспондент петербургской академии наук Д.И. Менделеев. В феврале 2007 г. путём тайного голосования более чем 900 участников конференции общества материаловедов TMS (Minerals, Metals, and Materials Society) в Орландо был утверждён новый “Список-50” [3] событий и людей, наиболее значимых достижений человечества в области НМ. “Список-50” был приурочен к 50-летию международного общества материаловедов, и он начинается с выдающегося открытия Д.И. Менделеева. На основании “Списка-50” путём тайного голосования был получен “список-10” наиболее важных событий в области материалов”, он также опубликован в журнале JOM, 2007 № 3. И в этом случае самым значимым достижением (первым в “Списке-10”) единогласно признана периодическая система элементов, опубликованная Д.И. Менделеевым в 1869 году. Данные голосования приведены в журнале “JOM” [4] и российском журнале “Химия и жизнь” [5].

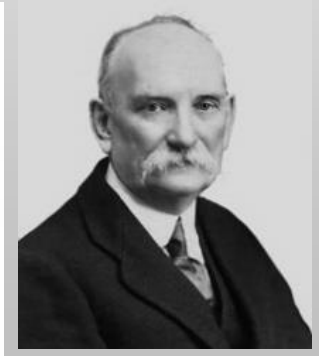
1. IOM'S The Greatest Moment in Materials Seiense and Enginering. IOM, № 2. 2006. p. 1-8.
2. Сайт http://www.inventor.perm.ru/news_2007/2007_03_12_01.htm.
3. Voting for JOM's Ten Greatest Materials Moments: Fact Sheet // JOM, N 9 (26), 2006. pp. 1-9.
4. Комаров С.М. Календарь материаловеда // Химия и жизнь. 2006, № 11. С. 18-21.
5. Верхотуров А.Д., Фадеев В.С. Некоторые вопросы современного состояния и перспективы развития материаловедения. Владивосток: Дальнаука, 2004. 320 с.

ПАРАДИГМЫ В РАЗВИТИИ ПРАКТИЧЕСКОЙ ИДЕИ В НАУКЕ О МАТЕРИАЛАХ

1.	Парадигма Менделеева: *"Химический состав элементов-свойства"*	1869 г.
2.	Парадигма Чернова-Сорби: *"Структура-свойства"*	1878 г.
3.	Парадигма Курнакова: *"Состав вещества-свойства"*	1906 г.
4.	Парадигма Тананаева: *"Состав-структура-свойства"*	1939 г.
5.	Парадигма Самсонова: *"Состав-технология-структура-свойства"*	1975 г.
6.	Парадигма нового этапа НМ: *"Функциональное назначение материала-состав сырья-технология $^{ЦКВМ=f(Э^*)}$-структура-свойства материала"*	2006 г.

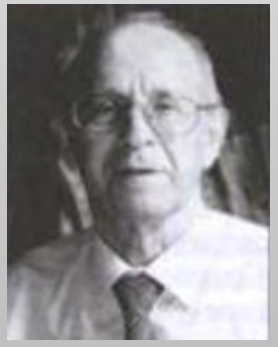

Д.К. Чернов


Г.К. Сорби


Н.С. Курнаков


И.В. Тананаев


Г.В. Самсонов


Ю.Д. Третьяков

1.2. ОТ ФИЗИКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ – К ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В РОСТОВСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ



А. Р. Колли



Афиша, извещающая о лекции А.Р. Колли



Н.С. Новосильцев



А. Л. Ходаков

ПАМЯТИ Е. В. БОГОСЛОВСКОГО

В. К. Аркадьев, Москва

5 января 1939 г. после кратковременной болезни неожиданно скончался профессор Ростовского на Дону университета, доктор физико-математических наук Евгений Васильевич Богословский.

Е. В. Богословский родился 18 марта 1885 г. в Рязани. В 1909 г. он окончил Московский университет, при котором был оставлен для подготовки к профессорскому званию. Я познакомился с ним, когда он, будучи еще студентом, появился в исследовательской лаборатории проф. П. Н. Лебедева; там Е. В. разработал метод стробоскопического наблюдения капиллярных волн, распространяющихся по поверхности жидкости. Выработанный им прием оказался настолько практичным, что им до сих пор пользуются в Московском университете на лекциях для демонстрации основных явлений отражения, преломления, интерференции и дифракции волн [1].



В 1910 г. Е. В. был приглашен ассистентом при кафедре физики Варшавского университета, которую в то время занимал А. Р. Колли. С этого времени научные интересы Е. В. определяются тематикой Варшавского

Фрагмент некролога в журнале «Успехи физических наук»



ФЕСЕНКО ЕВГЕНИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ – физик. Доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, заслуженный профессор РГУ. С 1949 г. работал в РГУ. В 1963-1988 г.г. Заведовал кафедрами теоретической и экспериментальной физики, физики диэлектриков, кристаллофизики и структурного анализа, в 1973-1989 г.г. директор Института физики при РГУ. Основатель ростовской научной школы сегнетоэлектрического материаловедения. Автор более 500 научных работ, 170 авторских свидетельств на изобретения и зарубежных патентов.



ПРОКОПАЛО ОЛЕГ ИОСИФОВИЧ – физик. Доктор физико-математических наук, профессор. В 1980-е г.г. заведовал лабораторией, был заместителем директора НИИ физики РГУ по научной работе, являлся деканом физического факультета РГУ. Создал научную школу исследователей диэлектрических и полупроводниковых свойств сложных оксидов. Автор более 300 научных работ, обладатель 60 авторских свидетельств на изобретение. Награждён орденом «Знак почёта».



КРАМАРОВ ОЛЕГ ПАВЛОВИЧ – физик, организатор науки и промышленного производства. Кандидат физико-математических наук, изобретатель СССР. Возглавлял отдел пьезокерамики и лабораторию РГУ пьезокерамических преобразователей. В 1976 г. инициировал создание ОКБ «Пьезоприбор» (с 1990г. НКТБ «Пьезоприбор»), был его директором до 1988. Сотрудничая со многими предприятиями оборонной промышленности, ОКБ под его руководством снабжало их продукцию системами коррекции наведения. Автор 200 научных работ, обладатель 40 авторских свидетельств на изобретение. Награждён орденом Трудового Красного Знамени, медалями им. С.П. Королёва и Ю.А. Гагарина.



1.3. ЗАКРЕПЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ КАК ПРИОРИТЕТНОГО В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ РГУ

В 1970 году 18 декабря издается приказ № 631 Министра высшего и среднего специального образования РСФСР «Об организации при Ростовском государственном университете Научно-исследовательского института физической и органической химии и Научно-исследовательского института физики»

«Во исполнение Постановления Совета министров РСФСР от 9 декабря 1970г. № 676

ПРИКАЗЫВАЮ:

1. Организовать при Ростовском государственном университете Научно-исследовательский института физической и органической химии и Научно-исследовательский института физики.

2. В соответствии с решением Коллегии Государственного комитета Совета Министров ССР по науке и технике от 6 октября 1970 г. № 50 установить следующие направления научной деятельности:

а) Научно-исследовательскому институту физической и органической химии

б) Научно- исследовательскому институту физики

- создание и исследование физических свойств новых высокоэффективных материалов с особыми электрофизическими свойствами (сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, пироэлектрики, пьезоэлектрики, сегнетомагнетики, полупроводники), а также разработка аппаратуры на их основе;
- теоретические и экспериментальные исследования электронного строения и состава тел; разработка спектральных методов и аппаратуры для этих целей;
- исследование физических свойств кристаллических материалов при воздействии на них когерентного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазонов;
- исследование физических свойств и структуры кристаллических материалов методами ядерной физики, в том числе, протонографическим методом.

б) в месячный срок представить в Научно-методическое управление на утверждение план научно-исследовательских работ и проекты положений об указанных научно-исследовательских институтах для утверждения Министерством.

4. Внести соответствующие изменения в Устав Ростовского государственного университета.

(подпись: В. Столетов)»

6 марта 1971 г. издается приказ № 362 ректора Ростовского Ордена Трудового Красного Знамени Государственного университета. «Об организации при Ростовском государственном университете Научно-исследовательского института физической и органической химии и Научно-исследовательского института физики»



«Во исполнение Постановления Совета министров РСФСР от 9 декабря 1970г. № 676 и приказов Министра высшего и среднего специального образования РСФСР от 18 декабря 1970г. № 631 и 16 марта 1971г. №87 и №88

Приказываю:

1. Организовать при Ростовском государственном университете Научно-исследовательский института физической и органической химии и Научно-исследовательский института физики с самостоятельным балансом.

2. В соответствии с решением коллегии государственного комитета совета министров СССР по науке и технике от 6 октября 1970 г. № 50 установить следующие основные направления научной деятельности:

а) Научно-исследовательскому институту физической и органической химии

б) Научно- исследовательскому институту физики:

- создание и исследование физических свойств новых высокоэффективных материалов с особыми электрофизическими свойствами (сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, пироэлектрики, пьезоэлектрики, сегнетомагнетики, полупроводники), а также разработка аппаратуры на их основе;

- теоретические и экспериментальные исследования электронного строения и состава тел; разработка спектральных методов и аппаратуры для этих целей;

-исследование физических свойств кристаллических материалов при воздействии на них когерентного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазонов;

- исследование физических свойств и структуры кристаллических материалов методами ядерной физики, в том числе протонографическим методом.

3. Утвердить структуры НИИ физической и органической химии и НИИ физики согласно приложению.

4. Назначить директорами Научно-исследовательских институтов:

- физической и органической химии-профессора Дорофеенко Г.Н.
- физики- профессора Блохина М.А.

просить министерство высшего и среднего специального образования РСФСР утвердить профессора Дорофеенко Г.Н. и профессора Блохина М.А. в этих должностях.

5. Директорам институтов Дорофеенко Г.Н. и Блохину М.А.:

а) до 5 апреля сего года представить для утверждения кандидатуры на должности зам. директоров по научной работе и ст. бухгалтеров институтов;

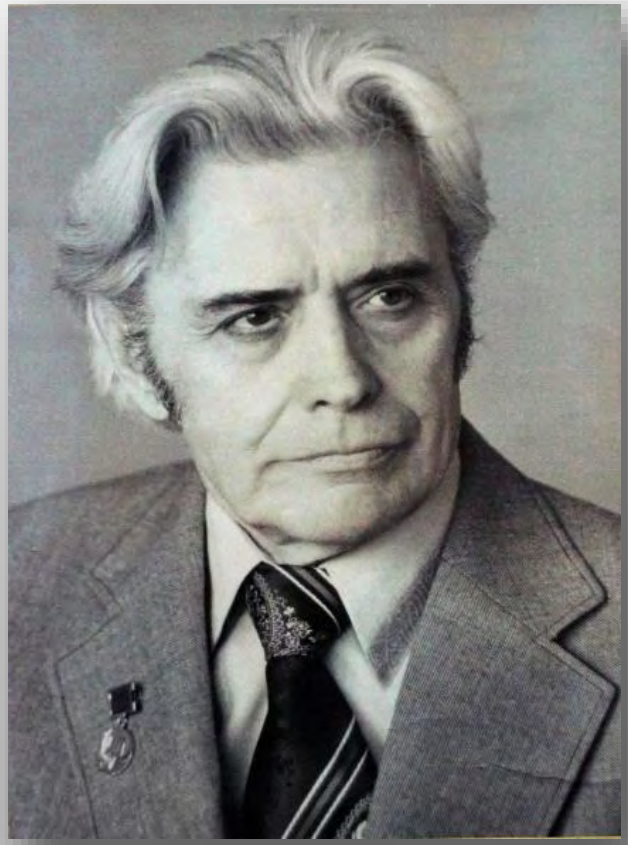
б) до 15 апреля с.г. составить смету расходов и штатное расписание в пределах выделенных ассигнований и фонда заработной платы, в соответствии со структурой

институтов.

РЕКТОР РГУ,
ЧЛЕН-КОРР. АН СССР,
ПРОФЕССОР **Ю.А. ЖДАНОВ**

1.4. ПРОФЕССОР ФЕСЕНКО Е.Г. – ОСНОВАТЕЛЬ РОСТОВСКОЙ ШКОЛЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Фесенко Евгений Григорьевич
Директор НИИФ
1973-1989



(23.11.1918 – 29.08.2001)

Доктор физ.-мат наук, профессор,. Выпускник физмата РГУ 1941 года.

Ветеран Великой отечественной войны, кавалер орденов «Отечественной войны» 1 и 2 степени, «Красной звезды» и «Трудового Красного знамени», медалей «За боевые заслуги», лауреат Государственной премии СССР (1975 г.), Заслуженный деятель науки и техники РФ, Заслуженный профессор РГУ.

Научная работа:

с окончания ВОВ до 1949 года - в Новочеркасском политехническом институте;

С 1949 по 2001 год - в РГУ в Ростов-на-Дону.

Организатор в 1956 году — кафедры физики твердого тела, в 1958 году - кафедры физики кристаллов и структурного анализа, в 1962 году - кафедры физики диэлектриков. С 1956 по 1985 год заведует кафедрой физики твердого тела, с 1962 по 1988 годы — кафедрой физики кристаллов и структурного анализа, кафедрой физики диэлектриков. заведующий отделом кристаллофизики НИИФ

Область научных интересов: кристаллофизика, кристаллохимия, материаловедение.



ЛИЧНОСТЬ В НАУКЕ 16.05.2009 №17 Академия 5

Имя профессора Е.Г.Фесенко открывает двери американских лабораторий

Создатель пьезоактивных материалов

1.5. У ИСТОКОВ ПЬЕЗОТЕХНИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ





НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
ОТДЕЛ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

У истоков пьезотехнического направления

ОСНОВОПОЛОЖНИК



Фесенко
Евгений Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор



Дацзигер
Диа Яковлевна
доктор физико-математических наук



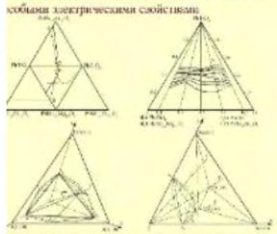
Клевцов
Александр Николаевич
кандидат физико-математических наук

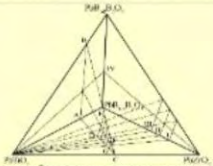


Разумовская
Ольга Николаевна
кандидат химических наук

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТ

Разработан метод поиска морфотропных областей в многокомпонентных системах сложных оксидов с особыми электрическими свойствами.





Методы изображения многокомпонентных систем основаны на использовании многомерных геометрических фигур (симплексов). По положению морфотропной области в (k-n)-компонентных системах, составляющих исследуемую k-компонентную систему, морфотропная область последней аппроксимируется в области составов с максимальными пьезоэлектрическими параметрами частью пространства черности (k-2). Для составов выделенной области проводятся рентгеноструктурные исследования и измерения электрофизических параметров. Знание положения морфотропной области помогает разделить фазовую диаграмму на области составов с тем или иным сочетанием параметров и в них искать составы с заданными свойствами для различных областей применения пьезокерамических материалов.

Преимущества многокомпонентных систем.

С увеличением числа компонентов системы растёт вероятность морфотропной области, а также пересекающих области фазовой диаграммы, что значительно расширяет возможности выбора твёрдых растворов с заданным сочетанием параметров.

Введение новых компонентов, образующих твёрдые растворы с компонентами исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, и, следовательно, параметры твёрдых растворов и получать большое разнообразие свойств материалов.

С увеличением числа компонентов системы повышается эффективность твёрдых растворов.

С ростом числа компонентов до 4-х, 5-ти, как правило, улучшается технологичность систем. Это связано с тем, что гетеровалентные замещения приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов при синтезе и спекании керамик.



Разработан экспресный метод горячего прессования сегнетопьезокерамик.



Суть метода горячего прессования заключается в одновременном приложении к шихтовой пресс-порошка высоких температур и давлений

Разработаны сегнетопьезокерамические материалы, перекрывающие практически все известные пьезотехнические направления и превосходящие по параметрам мировые аналоги:

- устойчивые к электрическим и механическим воздействиям
- с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров
- с высокой стабильностью резонансной частоты
- со средней диэлектрической проницаемостью
- с высокой диэлектрической проницаемостью
- с низкой диэлектрической проницаемостью
- высокочувствительные
- высокоэнергоемкие
- пироэлектрические

разработанные материалы



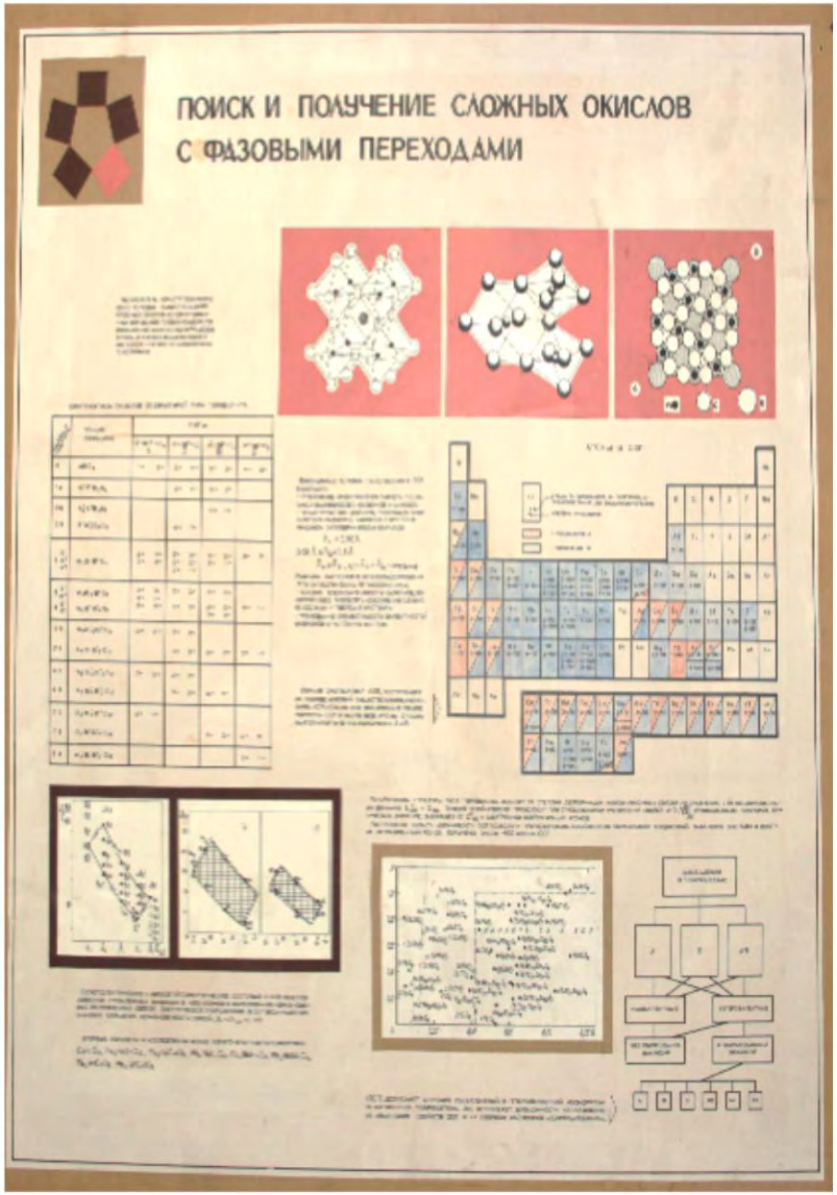
Получено 150 охранных документов, в том числе, 8 зарубежных патентов

Достоинствами метода являются его универсальность и экспрессность: метод позволяет быстро подбирать оптимальные режимы создания различных составов.

Он позволяет также:

- получать беспористую керамику с плотностью, достигающей 98% от теоретической;
- управлять микроструктурой керамики, в частности, регулировать размер зерна за счет режима спекания;
- сохранить стехиометрию состава, содержащего PbO и другие летучие компоненты, благодаря снижению температуры спекания, уменьшению объёма пресс-формы и самому вакуумированию заготовок при взаимодействии сыпучего материала с пыльной.

Перечисленные достоинства обеспечивают высокий уровень диэлектрических, пьезоэлектрических и прочих параметров керамики по сравнению с параметрами тех же составов, изготовленных по обычной технологии.





ЭПОХА Е.Г. ФЕСЕНКО

Под руководством Е.Г. Фесенко в

-60-е годы - создаётся экспериментальная база для проведения рентгеноструктурных исследований кристаллов и керамики, конструируется соответствующая оригинальная аппаратура, развиваются специфические методы;

-70-е годы - разрабатывается, развивается и реализуется концепция комплексного программно-целевого планирования фундаментальных, поисковых и прикладных исследований, внедрения и подготовки специалистов высокого ранга как единого процесса. Создаётся учебно-научно-производственный комплекс, включающий кафедру физики диэлектриков, отраслевые лаборатории сегнетоэлектрических материалов (Министерства электронной промышленности) и устройств на поверхностных волнах (Министерства радиопромышленности СССР), отделы кристаллофизики, новой техники и технологии;

-80-е годы - (1980 г.)-осуществляется строительство оснащённого современным оборудованием корпуса НИИ физики на Западном, формируется его структура;

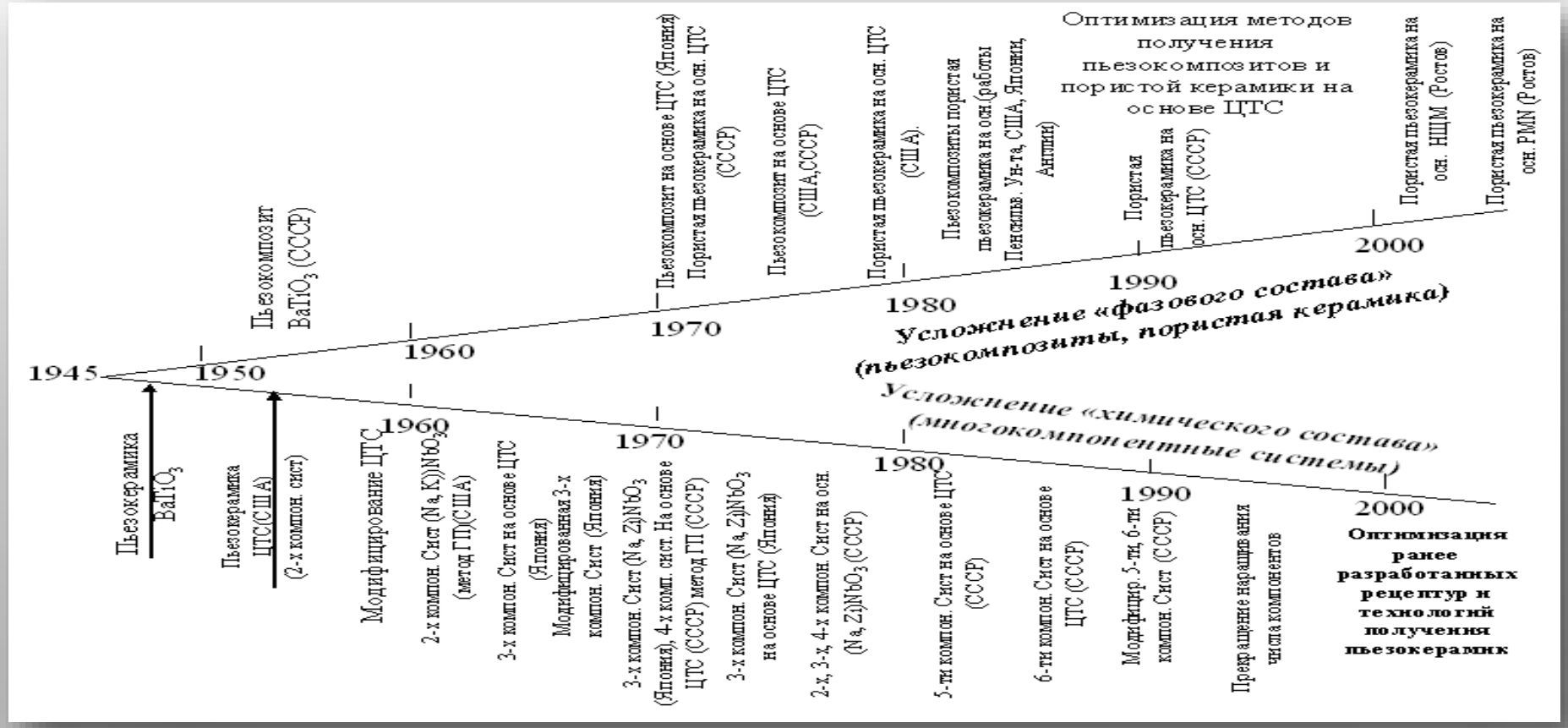
-90-е годы – осуществляется строительство криогенной станции, совместно с А.Е. Паничем учеником Е.Г. Фесенко, (в те годы зам. директора НИИ физики, ныне директором НКТБ «Пьезоприбор», д.т.н., профессором) организуется экспериментально-опытное производство на базе по строенного (1988 г.) здания (2500 $м^2$), оснащенного современным технологическим оборудованием и контрольно-измерительной аппаратурой. Выпускается более 2 тонн в год сегнетоэлектрических материалов различного состава, т.е. решается задача серийного внедрения научных разработок в практику;

-2000-е –расширяется спектр сегнетоэлектрических материалов за счёт соединений и твёрдых растворов, не принадлежащих перовскитовой группе, а также сверхпроводящих сред.

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ИННОВАЦИОННЫХ СТРУКТУР НИИ ФИЗИКИ, СВЯЗАННЫХ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕМ

1. ОНИЛ СП (Отраслевая научно-исследовательская лаборатория сегнетопьезоматериалов), 1970г.
2. ОНИЛ ПАВ (Отраслевая научно-исследовательская лаборатория устройств на поверхностных волнах), 1980г.
3. Приказ Минвуза от 25.02.1980 № 112 «Об организации опытного производства НИИ физики».

СЕГНЕТОПЬЕЗОМАТЕРИАЛЫ – НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ



ПЕРЕХОД К ТРЁХКОМПОНЕНТНЫМ СИСТЕМАМ НА ОСНОВЕ ЦТС

К концу 60-х годов возможности модифицирования системы ЦТС оказались практически исчерпанными, и был сделан первый шаг в разработке $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3$ пьезоматериалов: от двухкомпонентной системы(ЦТС) к трехкомпонентным системам вида:

где α – 1/2, 1/3, 1/4 (в зависимости от валентности B′ и B″); B′ - Nb (V), Sb (V), Ta (V), W(VI); B″ - Li(I), Mg(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II),
Cd(II), Fe(II), Bi(III), Sb(III) и другие катионы.

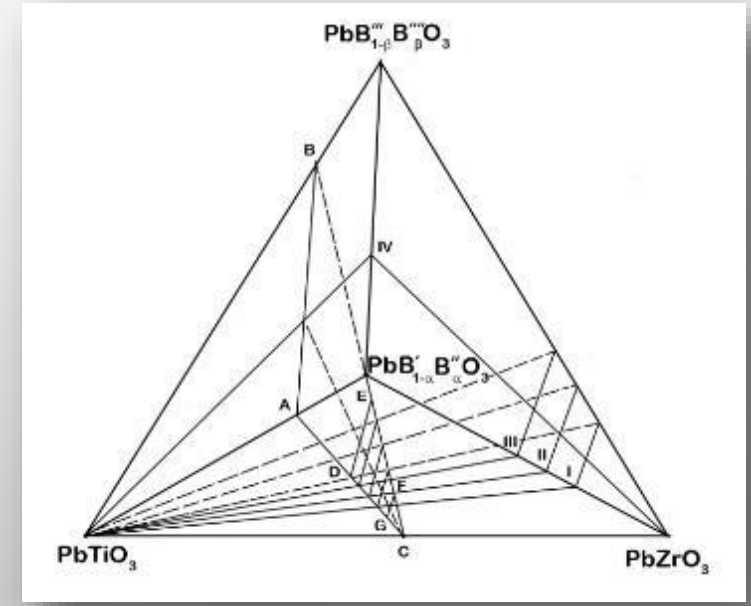
ПЕРЕХОД К МНОГОКОМПОНЕНТНЫМ СИСТЕМАМ НА ОСНОВЕ ЦТС

Естественным шагом на пути создания новых высокоэффективных пьезокерамических материалов является переход от трёхкомпонентных к
многокомпонентным системам на основе ЦТС: $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - \sum_n (PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3)_n$

где n = 2-4; α = 1/2, 1/3, 1/4 в зависимости от валентности B′ и B″); а) при B″ - Mg(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Fe(II), Ca(II); α = 1/2 для
B′ - W(VI) и α = 1/3 для B′ - Nb(V), Sb(V), Ta(V); б) при B″ - Bi(III), Sn(III); α = 1/2 для B′ - Nb(V), Sb(V), Ta(V); в) при B″ - Li(I); α = 1/4 для B′ - Nb(V),
Sb(V), Ta(V).

ПРЕИМУЩЕСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

1. С увеличением числа компонентов системы растёт мерность морфотропной области (изотермическое сечение фазовой диаграммы k-компонентной системы имеет в случае двухфазного перехода (k-1)-мерную МО), а также прилегающих областей фазовой диаграммы, что значительно расширяет возможности выбора ТР с заданным сочетанием параметров.
2. Введение новых компонентов, образующих ТР с компонентами исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, а следовательно, и параметры ТР и получать большее разнообразие свойств материалов. Благодаря этому на основе одной многокомпонентной системы можно получить материалы для различных областей применений, что удобно для их производства. Большую роль при этом играет широкий изоморфизм, присущий ТР ЦТС.
3. С ростом числа компонентов до 4-6, как правило, улучшается технологичность систем. Это, вероятно, связанно с тем, что гетеровалентные замещения при увеличении набора входящих в ТР ионов приводят к образованию дополнительных точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов, а, следовательно, процесса спекания, формирования оптимальной микроструктуры и физических свойств керамики.



1.6. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ











ФАКУЛЬТЕТУ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ - 15 ЛЕТ











1.7. НЕТОКСИЧНОЕ (БЕССВИНЦОВОЕ) МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Бессвинцовая сегнетопьезокерамика

Основой большинства широко используемых современной промышленностью сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ) являются твёрдые растворы (ТР) свинецсодержащих сложных оксидов, наиболее распространённая технология которых включает твердофазный синтез и спекание при высоких температурах. Вследствие значительной токсичности соединений свинца в последние годы идёт интенсивный поиск альтернативных материалов. Предпосылками для подобных усилий послужило формирование новой законодательной базы, направленной на защиту экологии природы и человека .

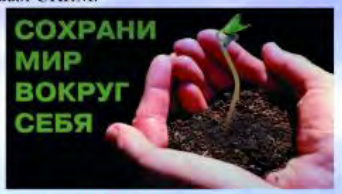
Официальные документы исключающие свинец из материалов используемых пьезотезнической отраслью:

•DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.



Задолго до принятия приведенных выше документов была начата, и уже более 30 лет в НИИ физики ЮФУ ведётся работа по поиску, изучению и созданию таких материалов на основе не содержащих свинец ТР, в том числе, с участием ниобатов щелочных металлов (НЩМ). Пути создания новых бессвинцовых СПКМ.

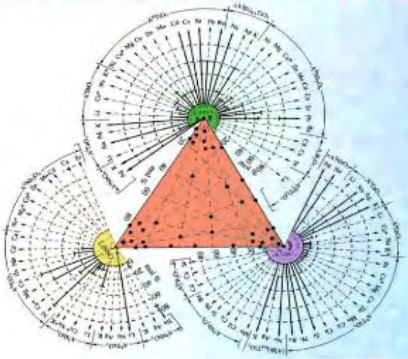


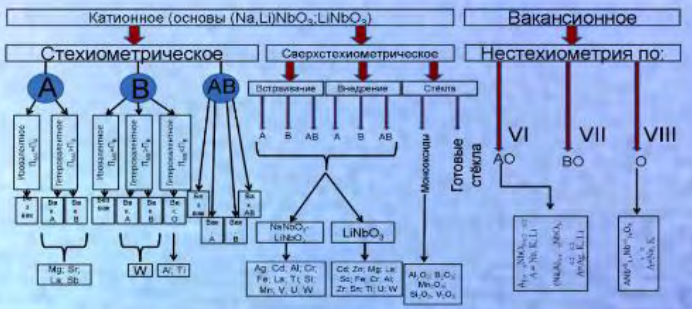




Конструирование многокомпонентных систем

Модифицирование





ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТ ПО СОЗДАНИЮ БЕССВИНЦОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Функциональные группы промышленно выпускаемых СПКМ (по ОСТ 110444-87, Россия)		Промышлен-ные материалы	Предполагаемые основы разрабатываемых материалов	Базовые характеристики основ разрабатываемых СПКМ	Направления работ	Ожидаемые результаты
№ п/п	Наименование	Шифры	Шифры, основы			
I I-1	Высокочувствительные материалы, работающие в режиме приема и/или излучения Материалы для УЛЗ сдвиговых колебаний	ТБ-1 ЦТСНВ-1 ЦТС-19 ЦТС-36	$BaTiO_3 + CaO$, Bi_2O_3, Al_2O_3; $NaNbO_3 – (K,Bi)_{0,5}TiO_3$, $(Na,K)NbO_3$, $(Na,Li)NbO_3$ $(Na,K)NbO_3 + CdO$; $(K,Li)NbO_3 + Bi_2O_3$	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 = 1040 \div 3550$; $tg\delta \cdot 10^2 = 1,6$; $K_p > 0,3$; $d_{31} > 50$ пКл/Н; $g_{31} > 5$ мВ/мН $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 < 800$; $K_p > 0,3 \div 0,5$	Повышение пьезопараметров, снижение Q_M	Приближение по параметрам к промышленным материалам при более высоких V_R, $T_к$, меньшей ρ
II	Материалы, работающие в режиме приема и/или излучения в условиях сильных электрических полей и/или механических напряжений	ТБК-3 ЦТС-23 ЦТС-24 ЦБТС-3	$(Na,Li)NbO_3 – Cd_{1/2}NbO_3$; ПКР-45 $(Na,K,Li)(Nb,Ta)O_3 – LiSbO_3$, модиф. GeO_2	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 = 380 \div 1240$; $K_p > 0,2$; $d_{31} = 30 \div 60$ пКл/Н; $V_R > 5$ км/с; $Q_M = 250 \div 3000$; $\rho < 4,5$ г/см^3	Уменьшение tgδ, повышение Q_M, d_{jg}, K_{jg}	Приближение к промышленным материалам при меньшей ρ
III-1 III-2 III-3	Материалы, обладающие повышенной стабильностью частотных характеристик для ЧСУ на объемных (планарной моде (3-1), растяжения-сжатия по толщине (3-2)) и поверхностных акустических волнах (3-3) в интервале температур от –60 до +85 °С	ЦТС-22 ЦТС-35 ЦТС-35 ЦТС-35У ЦТС-33	$(Na,Li)NbO_3$, Модифицированный	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 = 120 \div 490$; $tg\delta \cdot 10^2 = 1,6$; $K_p \sim 0,3$; $d_{31} = 12 \div 30$ пКл/Н; $V_R = 4,8 \div 5,9$ км/с; $Q_M = 1000 \div 4000$; $\rho < 4,5$ г/см^3 ТКЗ $\cdot 10^6 \cdot К^{-1}$ $= 130$; $\delta f_0/f_r < 1$ %	Расширение диапазонов значений ε_{jg}, K_{jg}	Получение материалов с лучшей температурной стабильностью резонансной частоты по сравнению с промышленными материалами
IV	Материалы, работающие при температуре 250 °С и выше, с повышенной стабильностью пьезоэлектрических характеристик в заданном интервале температур и/или механических напряжений	ЦТС-21 ЦТС-26 ТнаВ-1	$LiNbO_3$, $(Na,Li)NbO_3 – Cd_{1/2}NbO_3$; ПКР-34, 45, 50, 61; $Na_2Ba_2Nb_{10}O_{30}$ $Ba_4Li_2Nb_{10}O_{30}$	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 = 50 \div 1070$; $tg\delta \cdot 10^2 = 0,1 \div 2,0$; $K_p = 0 \div 0,42$; $d_{31} = 0 \div 60$ пКл/Н; $d_{33}/d_{31} \to \infty$; $T_к > 1470$ К; $Q_M = 4 \div 3000$	Повышение d_{jg}, K_{jg}	Получение материалов с более широким диапазоном рабочих температур при большей V_R и меньшей ρ
V	Давление к ОСТ 110444-87. Материалы с низкой диэлектричес-кой проницаем-остью и высоким пирокоэффици-ентом для высокочастот-ных преобразо-вателей и пироприемни-ков	ПКР-3 ПКР-10 ПКР-11 ПКР-20	$(Na,Li)NbO_3 – Sr_{1/2}NbO_3$; ПКР-35; $(Na,Li)NbO_3 + CaO$, TiO_2, Al_2O_3	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 < 100 \div 300$; $K_p = 0,15 \div 0,30$; $d_{31} = 6 \div 15$ пКл/Н; $V_R > 5,5$ км/с; $Q_M = 30 \div 1000$; $\gamma \cdot 10^4$ Кл/м^{2}К	Повышение K_{jg}, пирокоэффициент а γ	Приближение к промышленным материалов, но при более высокой V_R и меньшей ρ

АКТУАЛЬНОСТЬ

Атомная энергетика





Телекоммуникационные технологии



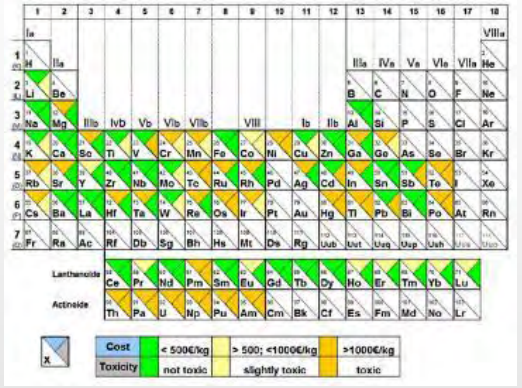
Функциональные (интеллектуальные) материалы

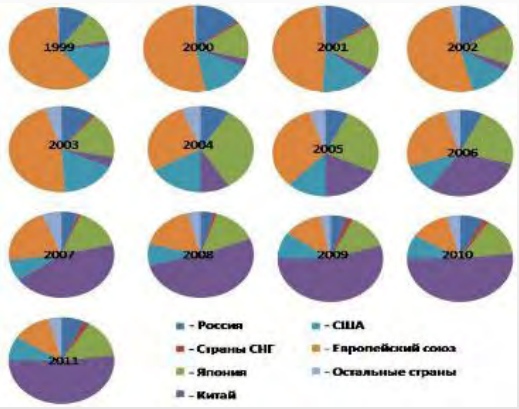
Авиа-, ракетостроение



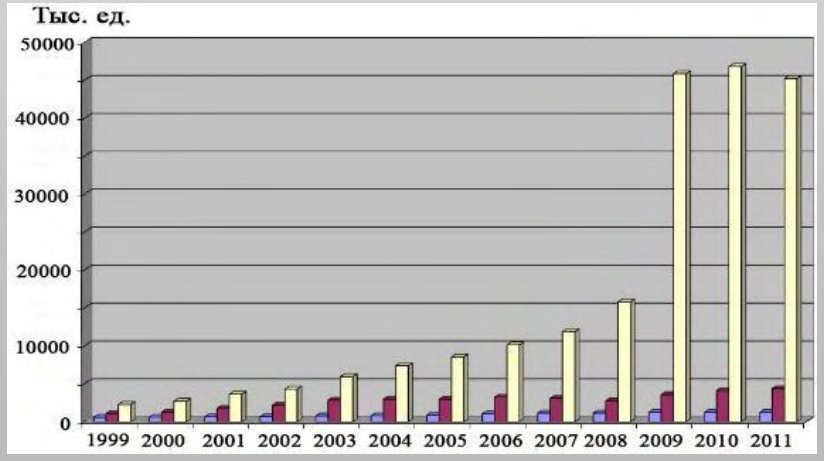
Медицинская техника







- общее количество упоминаний в печатных источниках (по нашим данным).
- техническая и патентная документация;
- статьи ведущих мировых журналах.

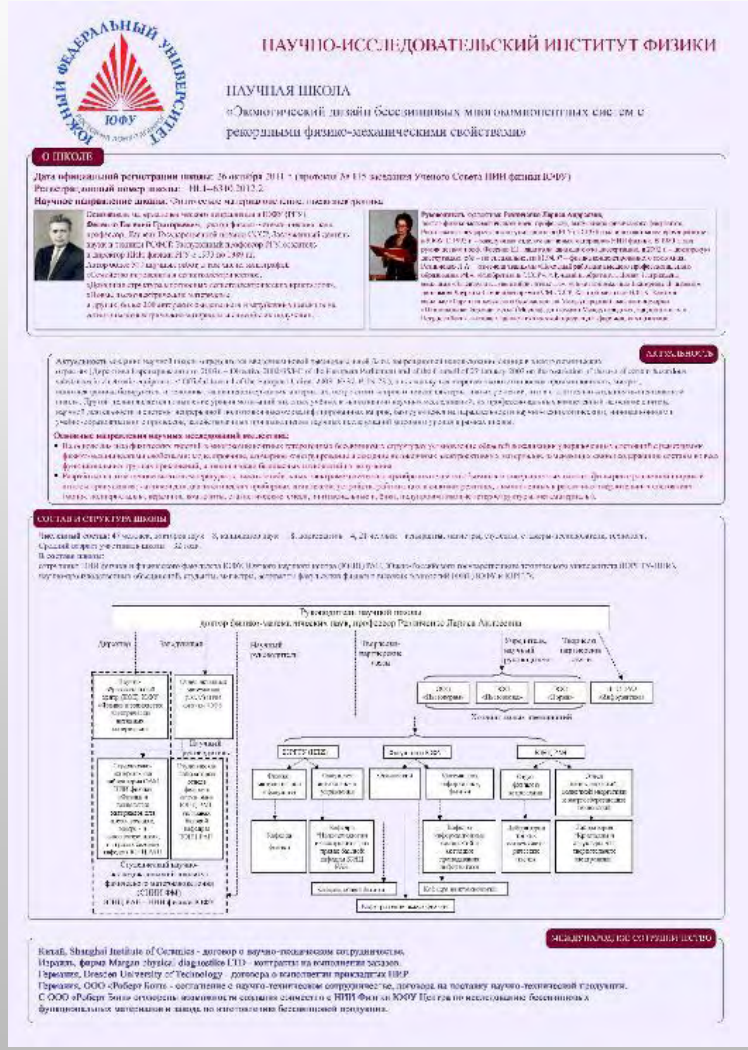


DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.

DIRECTIVE 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54, pp. 88 – 110.

1.8. НЫНЕШНИЙ СОСТАВ ШКОЛЫ И ЕЁ СТРУКТУРА





Численный состав научной школы:

55 человек, докторов наук – 6, кандидатов наук – 21, докторантов – 4, аспирантов - 10, магистров, студентов, лаборантов-исследователей – 18. Молодых (до 35 лет) членов коллектива научной школы – 38.

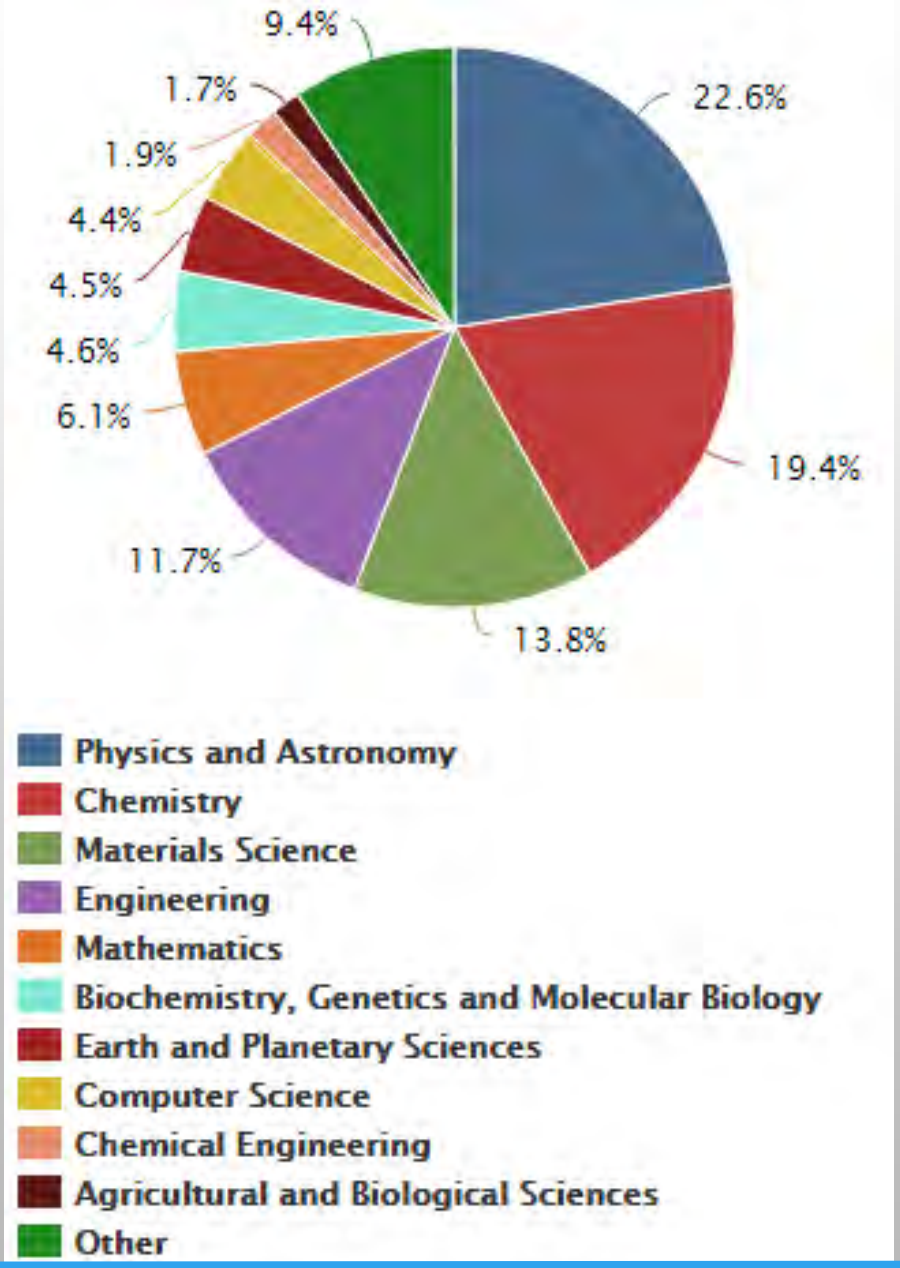
В составе школы: сотрудники НИИ физики и физического факультета ЮФУ, Южного научного центра (ЮНЦ) РАН, Южно-Российского государственного политехнического технического университета (ЮРГТУ-НПИ), научно-производственных объединений, студенты, магистры, аспиранты факультетов физики и химии.











На сегодняшний день науки о материалах – в тройке наиболее приоритетных направлений научных исследований.

2. ДОСТИЖЕНИЯ



2.1. ПРОЕКТНАЯ, ГРАНТОВАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ, ФИНАНСИРОВАНИЕ

В коллективе за период 2006-2016 г.г. подано 124 заявки на конкурсы, в том числе:

Российского научного фонда - 5

- «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами»;
- «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований коллективами существующих научных лабораторий (кафедр)»;
- «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований по приоритетным тематическим направлениям исследований»,
- «Реализация комплексных научных программ организаций».

Российского фонда фундаментальных исследований - 26

- проекты инициативные, ориентированных фундаментальных исследований, организации и проведения симпозиумов, выполняемые молодыми учеными – кандидатами наук;

Минобрнауки – 39:

ФЦП

- «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы и 2014-2020 годы»,
- «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (мероприятие 1.2.1– II очередь),
- «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (мероприятие 1.3.1– I очередь);

АВЦП

- «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010)». Мероприятие 2. «Проведение фундаментальных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук. Научно-методическое обеспечение развития инфраструктуры вузовской науки»;

ВЦП

«Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010), (2010-2012), (2010-2013)». Мероприятие 1. «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов»; Задание Федерального агентства по образованию на проведение научных исследований по тематическому плану НИР (2006);

- на получение Грантов и Стипендий Президента;

Грантов для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации - 5;

Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Программы **«У.М.Н.И.К.», «СТАРТ», «УМНИК» на «СТАРТ» - 12;**

Всероссийского конкурса докладов «Студенты, аспиранты и молодые ученые – малому наукоемкому **бизнесу: «Ползуновские гранты» 3;**

Программы Федерального агентства по делам молодежи «Зворыкинский проект» **- 2;**

Фонда Целевого Капитала ЮФУ - 4;

Именной стипендии ОАО “Филип Моррис Сэйлз энд Маркетинг” – 3;

Международной программы «Для женщин в науке» (Национальная стипендия L'ORÉAL-ЮНЕСКО 2010) - 1;

Стипендий и Премий Губернатора Ростовской области- 15;

- Программ ЮФУ - 12.

Из них победители - 79 заявок, т.е. более 60%.

Проекты, выполненные и выполняемые коллективом школы:

Коллектив участвовал и участвует в выполнении более 70 проектов по указанным выше программам, грантам, заданиям Минобрнауки РФ, различным фондам:

АВЦП. НИР №2.1.1./6931;

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России». Гос. контракт № 16.513.11.3032 от 12.04.2011г., Соглашение о предоставлении субсидии: № 14.575.21.0007 от 17.06. 2014;

ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». Гос. контракты № 16.740.11.0142 от 02 сентября 2010г., 16.740.11.0587 от 30 мая 2011г.;

ВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы». НИР: №№ 2.3.06, 2.2.09, 2.2.11, 2.9.11, 2.5930.2011, 2.5940.2011;

Гранты РФФИ: инициативные - №№ 08-02-01013-а, №№11-02-00484-а; ориентированных научных исследований - №№ 06-02-08035-офи, 11-02-12140 -офи-м; проведения симпозиумов - №№ 13-02-06816, 14-02-06815, 15-32-10284; выполняемые молодыми учеными - кандидатами наук: №№ 16-32-60025, № 16-32-60095 (Таланов М.В., Павленко А.В.);

НИР по заданию Минобрнауки РФ: № 1927 (базовая часть государственного задания, Москва), № 213.01-2014/012 (базовая часть внутреннего гранта ЮФУ, Задание № 3.1246.2014/К (проектная часть государственного задания, Москва);

«Программа Минобрнауки РФ: «Ползуновские гранты». (Андрюшин К.П.);

Программы «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере: «УМНИК» (Юрасов И.Ю., Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Таланов М.В., Миллер А.И., Павленко А.В.), «СТАРТ-10» (Андрюшина И.Н.), «УМНИК на СТАРТ» (Павелко А.А.);

«Фонд целевого капитала ЮФУ-2010» Проект № 31;

«Программа развития Южного федерального университета на 2007-2010 г.г.». Проект № 2-К-11-1;

Программа развития университета на период до 2021 года в целях повышения конкурентоспособности среди ведущих научно-образовательных центров. НИР №№ 213.01-24/2013-20 (Павленко А.В.), 213.01-24/2013-21 (Павелко А.А.), 213.01-24/2013-15 (Вербенко И.А.);

Программы развития деятельности студенческих объединений ЮФУ на 2012-2013 годы (Болдырев Н.А., Абубакаров А.Г.);

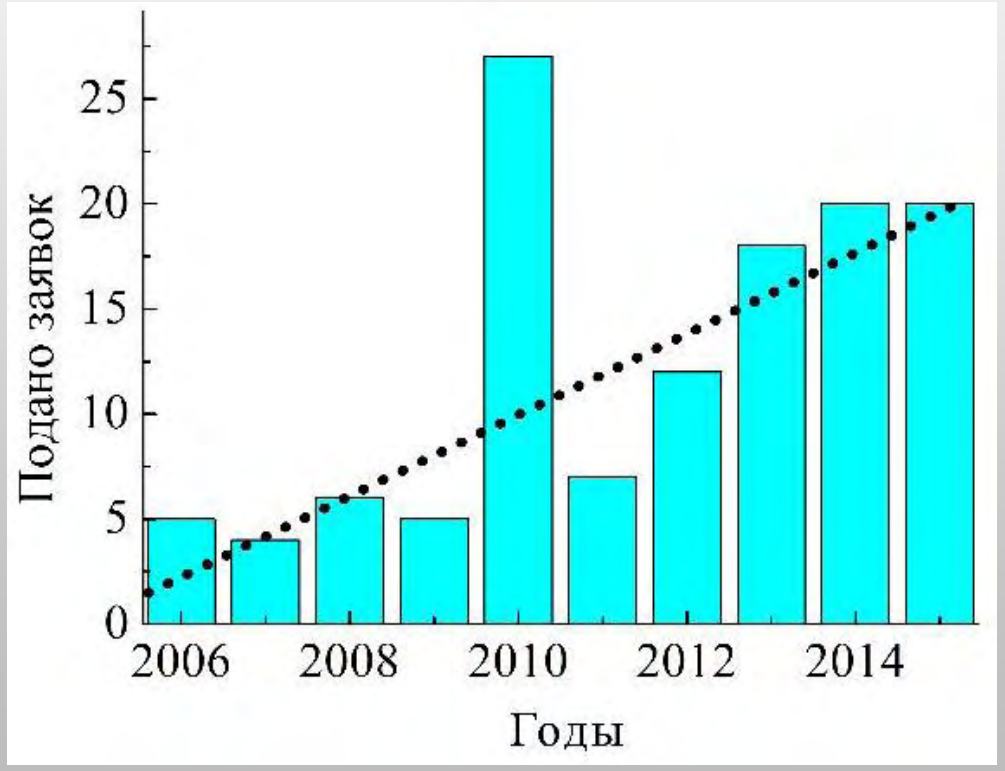
Молодежный инновационный конвент Ростовской области. Номинация: «Лучший инновационный проект» (Андрюшин К.П.), «Лучшая инновационная идея» (Таланов М.В.);

Стипендия Президента РФ аспирантам, осваивающим образовательные программы высшего образования (Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Раевская С.И., Абубакаров А.Г.);

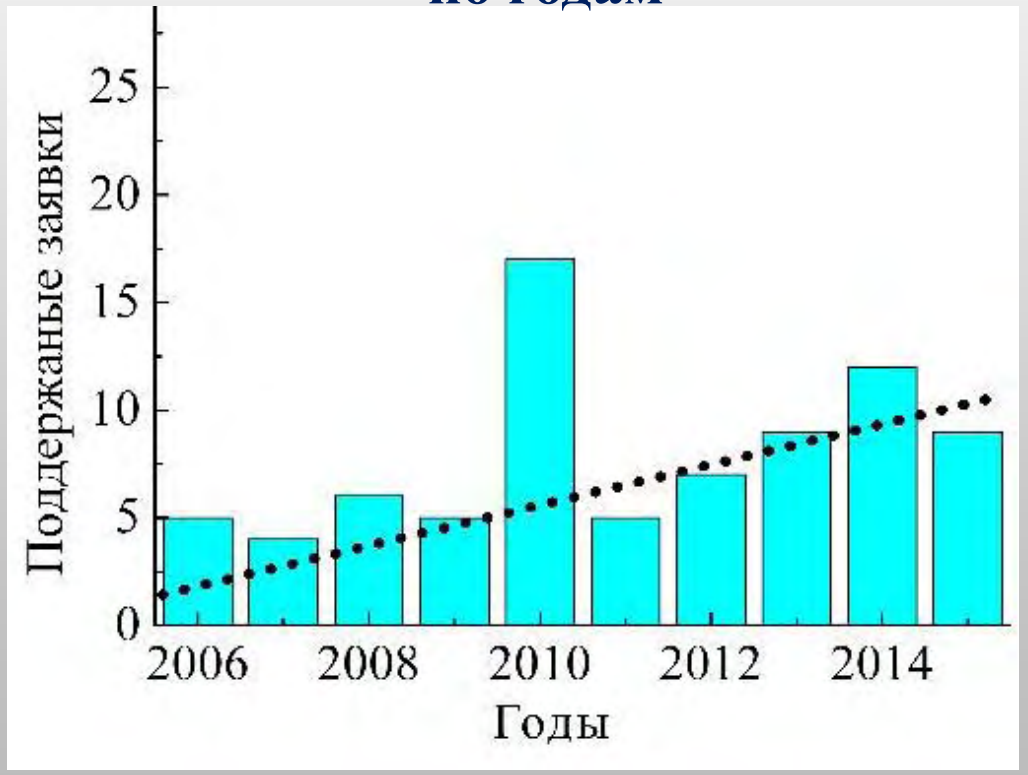
Стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (Вербенко И.А., Павленко А.В., Андрюшина И.Н., Таланов М.И., Абубакаров А.Г.);

Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: № МК-3232.2015.2 (Павелко А.А.).

Динамика подачи заявок на финансирование по годам

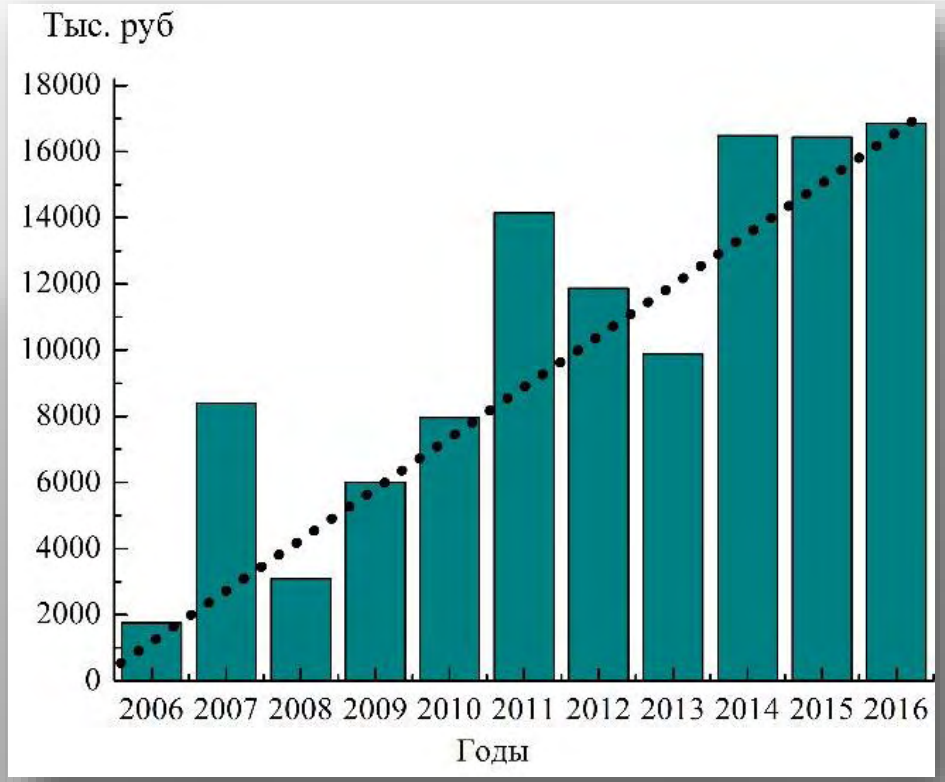


Динамика выигранных заявок на финансирование по годам



ФИНАНСОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ШКОЛЫ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 10 ЛЕТ, ПО ГОДАМ





2.2. ПОДГОТОВКА КАДРОВ ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ

Общее число кандидатов и докторов наук, подготовленных в коллективе школы более - 60, в том числе, по направлению «нетоксичное сегнетоэлектрическое материаловедение» -25.

2.3. СВЕДЕНИЯ О НАЛИЧИИ ОХРАННЫХ ДОКУМЕНТОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ



Создано около 200 типов функциональных материалов и способов их получения, защищенных более 250 охранными документами: авторскими свидетельствами, российскими и зарубежными патентами, НОУ-ХАУ. Эти материалы принадлежат 10 группам, отличающимся совокупностью их электрофизических параметров и, как следствие, областями применения, «перекрывающими» практически все известные пьезотехнические области:

- Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью для низкочастотных преобразователей в системах микроперемещений (1гр);
- Материалы с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров, предназначенные для ультразвуковой дефектоскопии, толщинометрии и других приборов неразрушающего контроля (2гр.);
- Материалы с высокой стабильностью резонансной частоты, применяемые в частотно-селективных фильтровых устройствах (3гр.);

- Высокочувствительные материалы для работы в акселерометрах, в устройствах ультразвукового контроля изделий и оборудования (4гр);
- Высокотемпературные материалы для преобразователей, сохраняющих работоспособность при повышенных температурах (5гр);
- Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью, высоким пирокоэфициентом, высокой скоростью звука, предназначенные для использования в высокочастотных акустоэлектрических преобразователях на поверхностных и объемных волнах, а также в пироприемниках (6гр);
- Материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям, перспективные для ультразвуковых излучателей, пьезодвигателей, понижающих пьезотрансформаторов, генераторов высокого напряжения и пр. (7гр);
- Материалы с низкой коэрцитивной силой для использования в запоминающих устройствах (8гр);
- Позисторные материалы для работы в качестве датчиков температуры, автотермостабилизирующих нагревателей (9гр);
- Электрострикционные материалы, фиксирующие изменение линейных размеров объектов (10гр).

ПАРАМЕТРЫ МАТЕРИАЛОВ НЕКОТОРЫХ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ ГРУПП

Материалы	Параметры				
	$\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$	$tg\delta \cdot 10^2$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	Q_M
с высокой диэлектрической проницаемостью (группа1)	2800-6000	1.2-2.9	0.68-0.71	245-380	35-80
с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров (группа 2)	120-180	1.0-2.2	0-0.10	0-5	8-2000
с высокой стабильностью резонансной частоты (группа 3)	180-1400	0.2-2.0	0.10-0.53	6-100	300-12000
высокочувствительные (группа 4)	650-1400	1.6-2.0	0.62-0.68	95-170	90-105
высокотемпературные (группа 5)	48-455	0.1-1.9	0.015-0.32	0.5-35	100-4000
с низкой диэлектрической проницаемостью (группа 6)	120-510	0.3-1.0	0.20-0.54	12-70	150-4500
устойчивые к электрическим и механическим воздействиям (группа 7)	900-2300	0.30-0.85	0.57-0.66	85-195	1000-2000

ПОЛУЧЕННЫЕ ПРЕМИИ, ПРИЗЫ, НАГРАДЫ, ПОЧЕТНЫЕ ЗВАНИЯ

Лауреаты специальной государственной стипендии президента РФ (Раевская С.И., 2005 г.; Есис А.А., 2006 г.; Юрасов Ю.И., 2008г; Андрюшин К.П., 2010г., Абубакаров А.Г., 2013 г., 2015 г.) и правительства РФ (Демченко О.А., 2005 г.; Миллер А.И., 2011г.);

Лауреаты стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (Вербенко И.А., 2012 г.; Павленко А.В., 2015г.; Андрюшина И.Н. 2016 г.; Абубукаров А.Г., 2016 г.; Таланов М.В., 2016 г.);

Лауреаты Всероссийского Конкурса «Ползуновские гранты» г. Барнаул. (Вербенко И.А., 2008г; Андрюшин К.П., 2010г.);

Лауреат национальных стипендий «L'Oreal – Россия», учрежденных компанией при поддержке Комиссии РФ по делам ЮНЕСКО и Российской Академии раук (Раевская С.И., 2010г.);

Лауреаты стипендий и премий губернатора РО (Андрюшин К.П., Вербенко И.А., Миллер А.И., Павленко А.В., Павелко А.А., Таланов М.В. – 2009-2012гг.; Абубакаров А.Г., 2013 г.; Вербенко И.А., Павелко А.А. – 2015 г.);

Лауреаты именной стипендии и именного гранта ООО «Филип Морис Сэйлз Энд Маркетинг» (Андрюшин К.П., 2010г.; Миллер А.И., 2011г.; Таланов М.В., 2012г.);

Лауреат стипендии фонда целевого капитала «Образование и наука ЮФО в 2012-2013 учебном году (Таланов М.В., 2012 г.);

Победители Молодёжного инновационного конвента в рамках XI Международного бизнес-форума, Ростов-на-Дону, 2011 г. в номинациях «Лучшая инновационная идея» (Таланов М.В.), «Лучший инновационный проект» (Андрюшин К.П.) за «Создание электро-(магнито-) активных мультифункциональных наноструктурированных материалов и экологически безопасных технологий их получения для авиа-, ракетостроения, радиотехники (дефектоскопии) информационно-коммуникационной отрасли, медицинской диагностики, спинтроники»;

Знак отличия «Национальное достояние» (удост. №1061. Постан. от 31.03.2011 №3) (Таланов М.В.);

Почетное звание «Лучший изобретатель Дона» (Андрюшин К.П., 2011 г.; Павленко А.В., 2012 г., Вербенко И.А., 2013 г.).





2.4. ДОСТИЖЕНИЯ: ИТОГИ

Деятельность коллектива полностью соответствует утверждённым

-Приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации – п.2. Индустрия наносистем; п.6. Рациональное природопользование; п.8. Энергоэффективность, энергосбережение;

-Перечню критических технологий Российской Федерации – п.17. Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов;

-Приоритетным направлениям научной и образовательной деятельности Южного федерального университета. (Программа развития ЮФУ) – п.1. Интеллектуальные материалы …..; п.2. Экологическая безопасность.

Ростовская научная школа сегнетоэлектрического материаловедения в своей деятельности решала и решает следующие задачи:

-Проведение фундаментальных и прикладных исследований по приоритетным направлениям университета.

-Выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, в том числе, по созданию инновационных продуктов.

-Организация и проведение научных мероприятий общеуниверситетского, межвузовского, всероссийского и международного уровня для профессорско-преподавательского состава, студентов, аспирантов и молодых учёных университета.

-Участие в открытых конкурсах на проведение научно-исследовательских работ, организуемых министерствами, ведомствами, научными и общественными организациями и фондами.

-Подготовка научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации для обеспечения преемственности поколений в научной и образовательной деятельности.

-Развитие научного потенциала университета, формирование традиций, обеспечение преемственности поколений.

ИТОГИ:

1. На основе синтеза и исследований около 500 новых сложных оксидов (среди них более 30 новых сегнето- и антисегнетоэлектриков) установлены общие кристаллохимические закономерности образования и устойчивости сред из обширных семейств перовскита, пирохлора, псевдоильменита, калий – вольфрамовых бронз, слоистых структур, учитывающие электронные конфигурации атомов и деформации межатомных связей; уточнены условия возникновения сегнетоэлектрического состояния в них.

2. Для n-компонентных (n≥3) систем твёрдых растворов на основе соединений с особыми электрическими и магнитными свойствами, принадлежащих различным структурным семействам, разработан метод поиска области (морфотропной) концентрационного фазового перехода, в окрестности которого макроотклики экстремальны. Метод основан на использовании для изображения таких систем многомерных геометрических фигур (симплексов), позволяющих a priori аппроксимировать морфотропную область и прогнозировать составы с целевыми характеристиками.

3. Синтезировано более 60000 новых композиций, более 1000 новых систем, в которых установлены корреляционные закономерные связи химический состав – термодинамическая предыстория (условия получения) – кристаллическая структура (реальная: степень совершенства, дефектность) – надатомные (двойниковые, доменные, зёренные) подсистемы – физические свойства – области применения. Выбраны более 200 композиций, ставших основой новых высокоэффективных сегнетоэлектрических материалов, в том числе, с сосуществующими магнитными свойствами, защищённых более 250 охранными документами, в том числе, российскими и зарубежными патентами.

4. Разработаны адаптированные к созданным материалам способы их получения с востребованными параметрами и их сочетаниями, в том числе, метод горячего прессования, позволяющий получить практически беспористую, высокоплотную керамику (и в виде крупногабаритных блоков 110х110х30) с управляемой микроструктурой (а, значит, макросвойствами), сохранённой стехиометрией.

5. Созданы 2 студенческих научных общества «Физическое материаловедение» (руководитель к.ф.-м.н., докторант Таланов М.В.), «Компьютерное моделирование физического эксперимента и датчиковой аппаратуры», (заведующий к.т.н., докторант Юрасов Ю.И.), институты с ЮНЦ РАН «Молодёжный физико-технический научно-инновационный центр ЮФУ – ЮНЦ-РАН», (директор к.ф.-м.н., докторант Павелко А.А.), «Совместный Научно-исследовательский институт физического материаловедения ЮНЦ РАН – НИИ физики ЮФУ», (директор к.ф.-м.н., докторант Павленко А.В.).

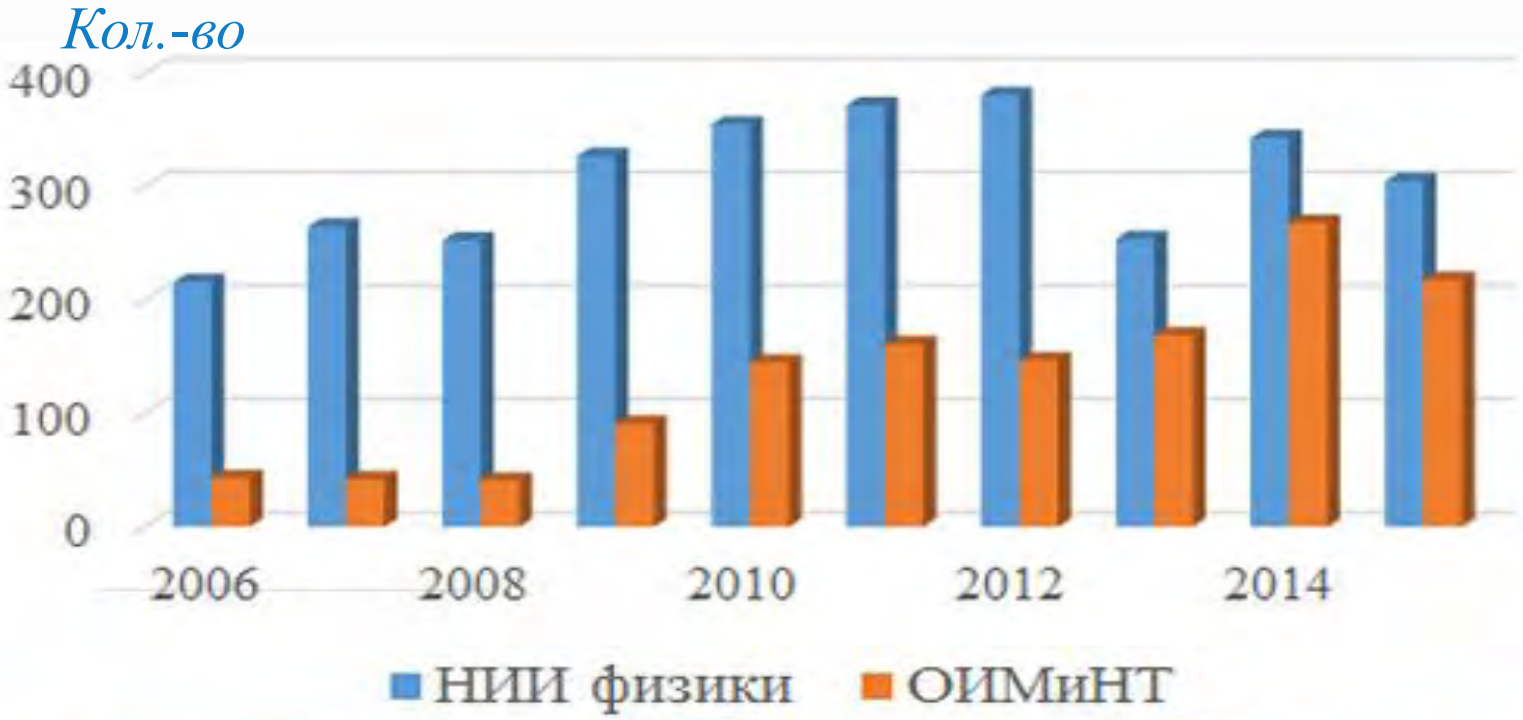
6. Осуществляется взаимодействие в рамках договоров о творческом партнёрстве и сотрудничестве с академическими институтами и центрами: Институтом химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ДНЦ РАН, ЮНЦ РАН, КНИИ РАН (г. Грозный), а также с Луганским государственным университетом им. Тараса Шевченко, Донецким Институтом физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвененко. В рамках Меморандума о взаимопонимании между ЮФУ и ООО «Роберт Бош» (г. Штутгардт, Германия).

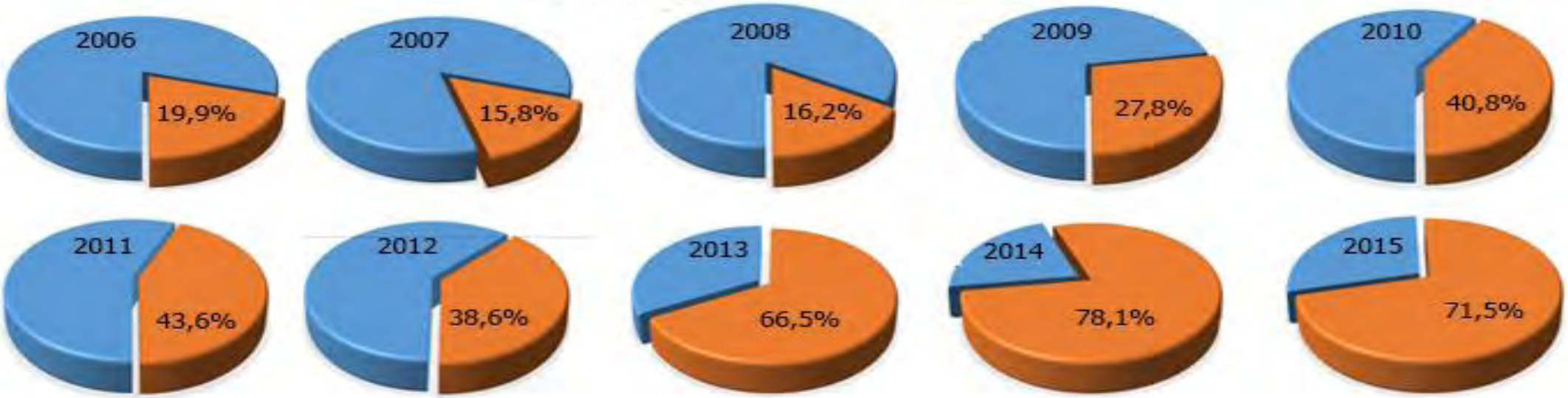
7. Подготовлено более 60 кандидатов и докторов наук, работающих и за рубежом, и у нас, в России: Южном федеральном университете, Южном научном Центре РАН, Донском государственном техническом университете (вместе со Строительной академией), Южно-Российском государственном политехнический университете, лицеях, коммерческих структурах.

3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В 2006-2015 ГОДАХ (НИИ ФИЗИКИ И ОИМиНТ).



Научная продукция (статьи, доклады монографии методики) НИИ физики/ОИМиНТ



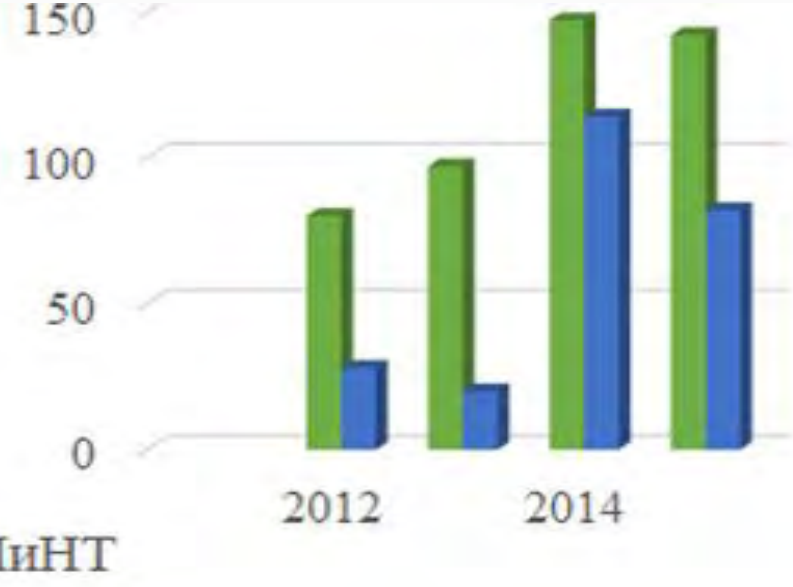


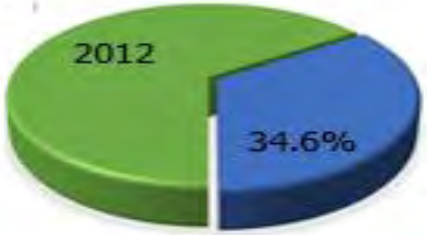
Публикации НИИ физики / ОИМиНТ

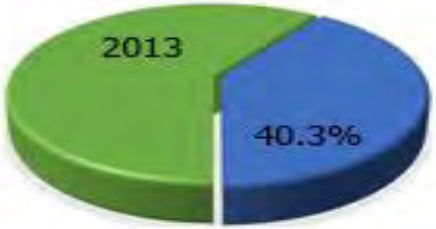
Кол.-во Статьи WoS и Scopus

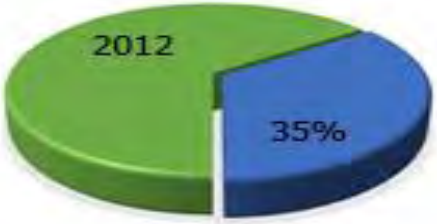


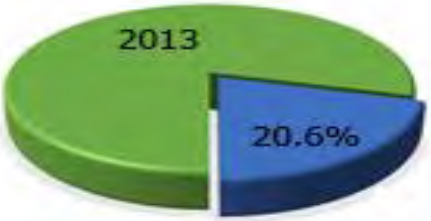
Кол.-во Статьи ВАК и РИНЦ

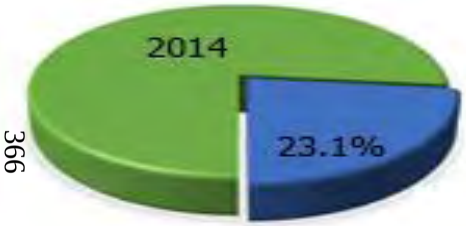


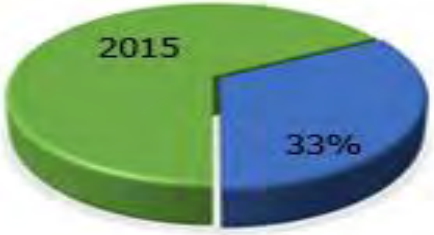




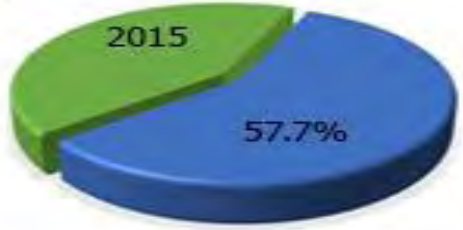


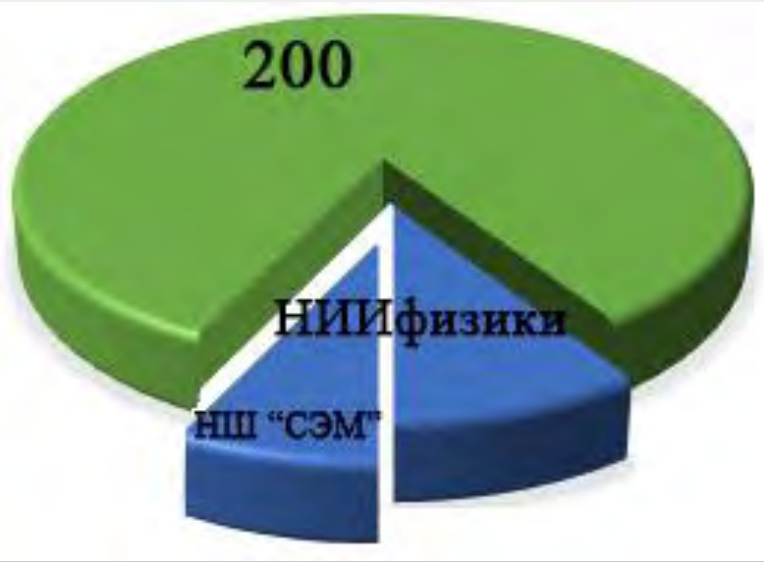










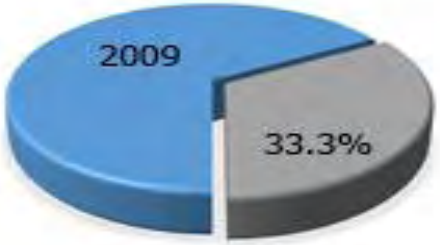


Из 200 наиболее «высокорейтинговых» авторов (ЮФУ) статей, индексируемых в БД Scopus, 33 (16,5%) – сотрудники НИИ физики, из них ~40% - представители НШ «СЭМ».

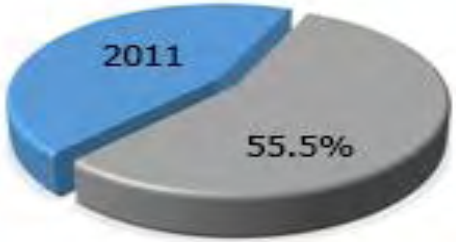
РИД′ы (патенты, свид. пр. ЭВМ, заявки)
НИИ физики/ОИМиНТ

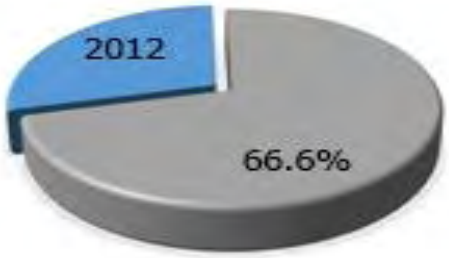
Кол.-во



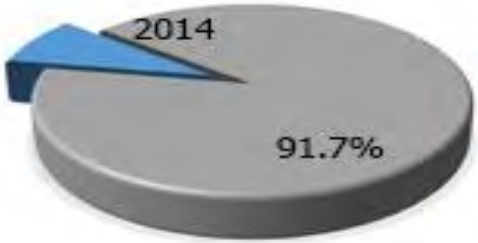


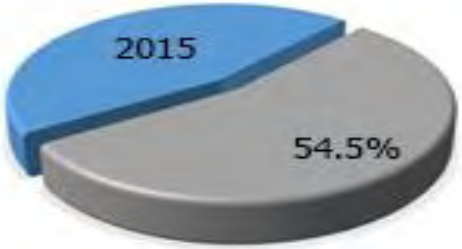






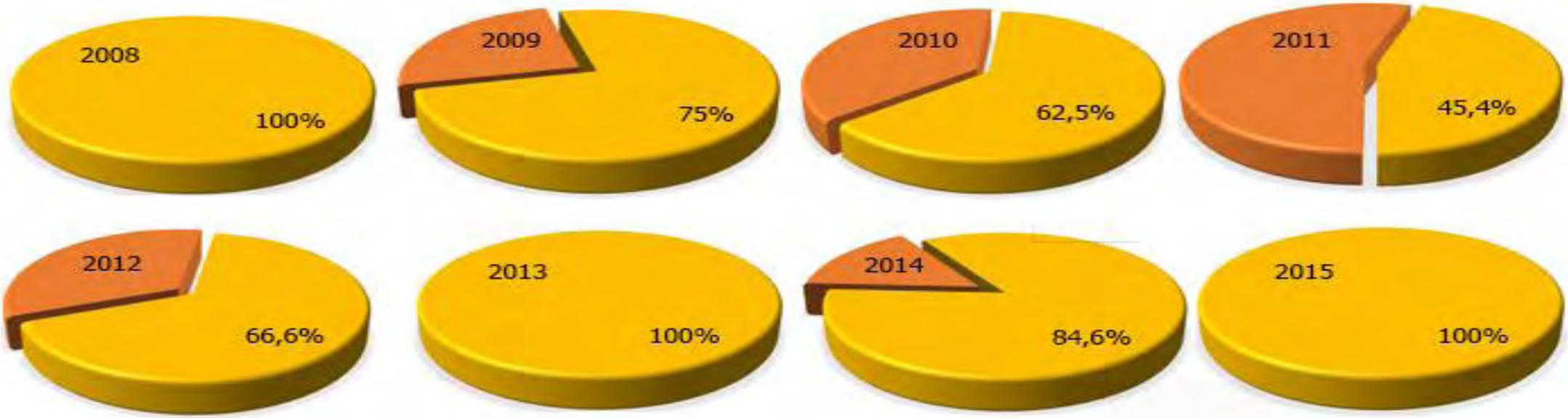






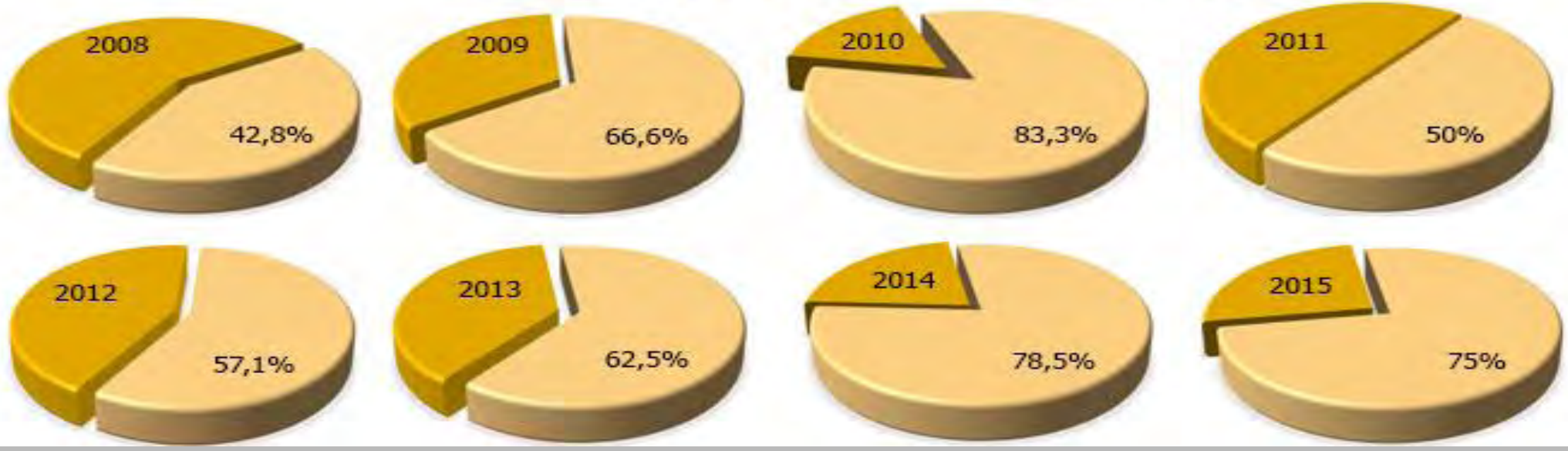
Выставки
НИИ физики / ОИМиНТ



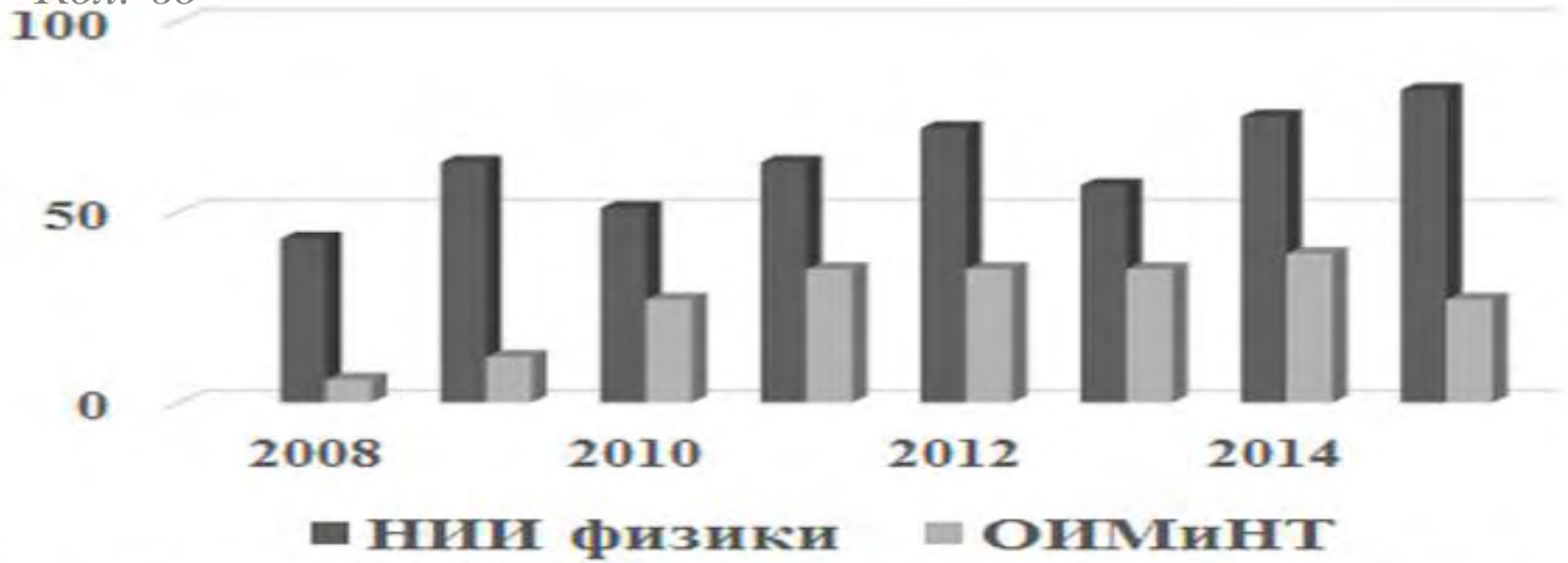


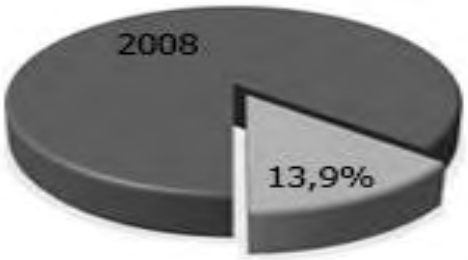
Экспонаты
НИИ физики / ОИМиНТ



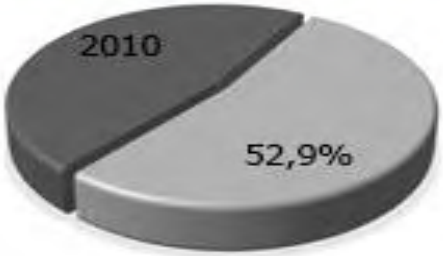


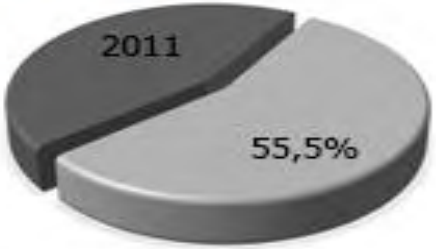
Конференции
НИИ физики / ОИМиНТ

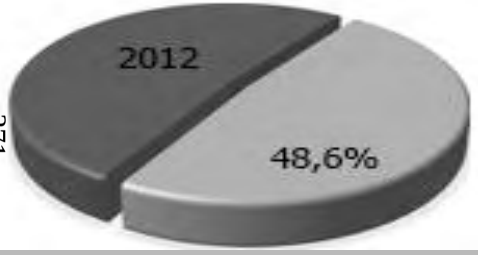


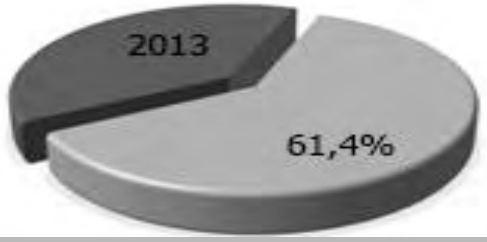


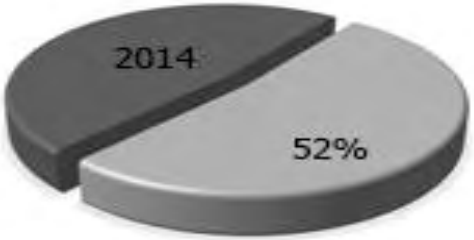








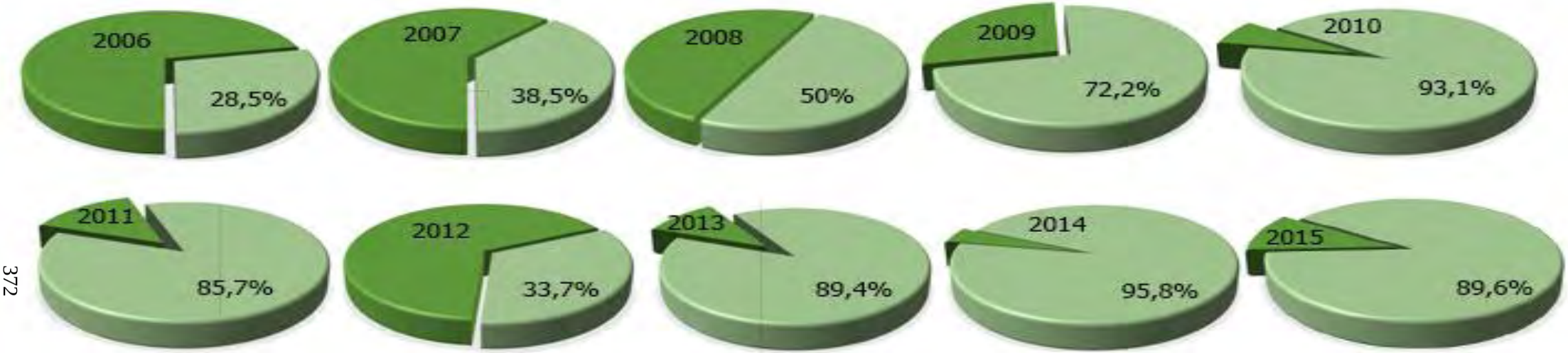






Премии, награды, дипломы
НИИ физики / ОИМиНТ





4. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ: СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ





СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ

1. Экологизация производства.
2. Гибридность технологий.
3. Мультифункциональность материалов и устройств.
4. Междисциплинарность исследований; внутренняя (ЮФУ) и внешняя (с другими образовательными и научными Центрами - российскими и зарубежными) коллаборации.

БЛАГОДАРНОСТИ





Ректору нашего университета

Боровской Марине Александровне,

проректору по организации научной и проектно-инновационной деятельности

Шевченко Инне Константиновне,

проректору по развитию естественнонаучного и физико-математического направления



Метелице Анатолию Викторовичу,

научному руководителю университета

Минкину Владимиру Исааковичу,

всему ректорату



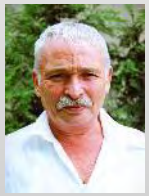
за постоянное внимание к нашей работе, поддержку во всех начинаниях, помощь (в том числе, и финансовую).



Профессору **Паничу** Анатолию Евгеньевичу, организатору факультета высоких технологий, многие выпускники которого – участники нашей школы; создателю и главному редактору ВАК'овского журнала «ИНЖЕНЕРНЫЙ ВЕСТНИК ДОНА», с которого начинается путь в «высокорейтинговую науку» для молодёжи; бессменному руководителю – председателю оргкомитетов конференций, в том числе, молодёжных «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ», на которых апробируются результаты работ молодых соискателей.



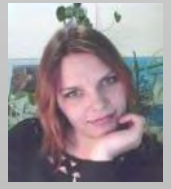
Профессору **Паринову** Ивану Анатольевичу, организатору серии ежегодных международных конференций «PHYSICS AND MECHANICS OF NEW MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS» (PHENMA), проводимых Южным федеральным университетом совместно с ведущими ВУЗ´ами и научными центрами Азиатско - Тихоокеанского региона; главному редактору коллективных монографий «ADVANCED MATERIALS. PHYSICS, MECHANICS AND APPLICATIONS», «NANO- AND PIEZOELECTRIC TECHNOLOGIES, MATERIALS AND DEVICES" SERIES: PHYSICS RESEARCH AND TECHNOLOGY, NANOTECHNOLOGY SCIENCE AND TECHNOLOGY», цитируемых в БД SCOPUS, в которых мы публикуем результаты своих работ.



Профессору **Гуфану** Юрию Михайловичу, организатору и бессменному председателю организационных и программных комитетов проходящих на Черноморском побережье Кавказа в течение 22 лет конгрессов, в состав которых ежегодно входят 4-5 симпозиумов по проблемам физики конденсированного состояния; основателю журнала «ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, УПОРЯДОЧЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ» (БД РИНЦ).



Профессору **Солдатову** Александру Владимировичу, организатору Международных германо-российских семинаров «NANODESIGN: PHYSICS, CHEMISTRY, COMPUTER MODELING», на площадках которых оттачивают своё ораторское мастерство аспиранты и докторанты нашего коллектива.



Доценту **Бураевой** Елене Анатольевне, куратору (по югу России) Всероссийских научных конференций студентов – физиков и организатору международного семинара «РАДИАЦИОННАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ», который успешно стартовал в этом году в г. Таганроге.

Наши слова признательности всему коллективу университета, в котором я имею честь пребывать без малого 50 лет, Учёному Совету, всем, с кем на протяжении этих лет у нас сложились партнёрские, творческие и просто дружеские связи.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abubakarov	A.G.	1. 179; 2. 143	Polovinkin	B.S.	1. 179; 2. 143
Amirov	A.A.	1. 8	Pushkarev	A.V.	2. 43, 139, 326
Bauer	T.V.	2. 88	Radchenko	G.S.	2. 137
Bencan	A.	2. 216	Radyush	Yu.V.	2. 43, 139, 326
Bendre	S.T.	1. 8	Raevskaya	S.I.	2. 43, 139
Bokov	A.A.	2. 139	Raevski	I.P.	2. 43, 139, 326
Bormanis	K.	2. 103, 161	Reznicheko	L.A.	2. 59, 143, 213
Chachkhiani	Z.B.	1. 269	Rodionova	V.V.	1. 8
Chagovets	S.V.	2. 81, 257	Rojac	T.	1. 1
Chang	S.-H.	2. 265	Rudskaya	A.G.	2. 81, 148, 187, 257
Chaudhary	Y.A.	1. 8	Shcherbina	O.	2. 103
Chebanenko	V.A.	2. 265	Shilkina	L.A.	2. 59
Chen	H.	1. 100; 2. 139, 226	Shuvaeva	V.A.	2. 88, 326
Cherpakov	A.V.	2. 265	Sidorov	N.V.	2. 103, 161
Chicay	K.A.	1. 8	Šimunić	I.	2. 88
Chou	C.-C.	1. 100; 2. 139, 326	Soldatov	A.V.	2. 88
Efremov	V.	2. 103	Surahman	A.	2. 187
Grin’	P.G.	1. 179,	Titov	V.V.	2. 43, 139
Gritskikh	A.V.	2. 143	Tsitsuashvili	V.S.	2. 88
Hreščak	J.	2. 216	Turik	A.V.	2. 207, 213
Jani	M. A.	2. 265	Verbenko	I.A.	1. 179; 2. 59, 143
Kabirov	Yu.V.	2. 81, 257	Vlasenko	V.G.	2. 326
Kozarenko	S.S.	2. 257	Walker	J.B.	1. 1; 2. 216
Krasnyakova	T.V.	1. 179	Williamson	A.	2. 260
Kruk	A.A.	2. 161	Yanichev	A.A.	2. 161
Kubrin	S.P	2. 139, 326	Yurasov	Yu.I.	2. 59, 143
Kupriyanov	M.F.	2. 81, 148, 187, 257	Yusupov	D.M.	1. 8
Laguta	V.V.	2. 43	Zakharchenko	I.N.	2. 139
Maksimov	S.M.	2. 139	Zalyetov	V.G.	2. 81
Malic	B.	1. 1; 2. 216	Zubavichus	Y.V.	2. 326
Malitskaya	M.A.	2. 139	Zubkov	S.V.	2. 10
Maryško	M.	2. 43	Абдулкадирова	Н.З.	1. 4; 2. 343
Mavrin	B.N.	2. 161	Абдуллаев	Х.Х.	2. 5, 6
Mezzane	D.	1. 100	Абрамов	А.С.	1. 1; 2. 216, 219
Miller	A.I.	2. 59	Абубакаров	А.Г.	2. 346
Minkina	T.M.	2. 88	Аветисян	С.Р.	1. 198
Mitchenko	S.A.	2. 59	Акбаева	Г.М.	2. 168
Nazarenko	A.V.	2. 81, 257	Алешин	В.А.	2. 198, 238, 245, 249
Nevidomskaya	D.G.	2. 88	Аликин	Д.О.	1. 1; 2. 216, 219
Novák	P.	2. 43	Амиров	А.А.	1. 4, 77, 82, 87; 2. 343
Olekhnovich	N.M.	2. 43, 139, 326	Амирова	А.А.	2. 5, 6
Palatnikov	M.N.	2. 103, 161	Андреев	Е.В.	1. 60, 65, 69
Parinov	I.A.	2. 265	Андреева	Е.И.	1. 104
Pavlenko	A.V.	2. 213	Андрюшин	К.П.	1. 10, 17

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Андрюшина	И.Н.	1. 10, 17, 151; 2. 18, 120	Гавриляченко	В.Г.	2. 168
Анохин	А.С.	2. 98	Гаджиев	Г.Г.	2. 5, 6, 238, 245, 249
Антоненко	Е.М.	1. 138	Гегузина	Г.А.	1. 315; 2. 10, 13, 18
Арустамян	Д.А.	1. 292	Гимп	А.В.	1. 138
Арысланова	Ф.Ш.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 262; 2. 277	Глазов	С.Ю.	1. 143, 147
Астафьев	П.А.	1. 35, 288; 2. 68	Глазунова	Е.В.	1. 151
Бадикова	П.В.	1. 143, 147	Голованова	А.А.	1. 174
Бакмаев	А.Г.	2. 238, 245, 249	Гончарова	Л.М.	2. 260
Батурин	И.С.	2. 219	Горбенко	Е.Е.	1. 161
Бауэр	Т.В.	1. 39, 138,	Гордиенко	С.Г.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 262; 2. 64, 277
Баян	Е.М.	1. 43, 47, 51	Горшков	В.В.	1. 170
Биглова	Ю.Н.	2. 108	Гофман	В.Р.	1. 174
Бикяшев	Э.А.	1. 55	Грасс	В.Э.	1. 255
Билалов	А.Р.	1. 238	Гринь	П.Г.	2. 238, 289
Блажко	Р.С.	2. 332	Грицких	А.В.	1. 114, 183, 215; 2. 203
Богатин	А.С.	1. 60, 65, 69, 73	Грицких	В.А.	2. 203
Богатина	В.Н.	1. 60, 65, 73	Громакова	Н.В.	2. 47
Болдырев	Н.А.	1. 77, 82, 87, 114, 151; 2. 225, 231	Гуфан	М.А.	1. 186
Борисёнок	В.А.	1. 96	Гуфан	А.Ю.	1. 269
Брагунец	В.А.	1. 96	Гуфан	Ю.М.	1. 269; 2. 21
Брыль	О.Е.	1. 210	Гуфан	К.Ю.	2. 21
Буланова	А.Л.	1. 60, 65, 69, 73	Даниленко	Т.Н.	1. 189, 193, 195
Бунин	М.А.	1. 51	Дергачева	Е.В.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 198, 262; 2. 64, 277
Бунина	О.А.	1. 100	Дмитриев	В.П.	1. 202
Бураева	Е.А.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 198, 262; 2. 64, 277	Донченко	А.А.	1. 55
Бурачевская	М.В.	1. 39, 138	Дудкина	С.И.	2. 225, 231, 289
Вайнштейн	Э.Ф.	1. 104	Ерёмкин	В.В.	1. 210; 2. 176
Вальков	В.В.	1. 110	Еримеев	Г.А.	2. 260
Валькова	Т.А.	1. 110	Ершов	И.В.	2. 124, 129, 133
Васильев	И.В.	1. 242	Жарких	Л.А.	1. 104
Вербенко	И.А.	1. 4, 77, 114; 2. 120, 198, 338	Жерноклетов	М.В.	1. 96
Верхотуров	А.Д.	1. 118	Жидель	К.М.	1. 215
Виноградов	Н.В.	1. 134; 2. 1	Жихарев	И.В.	2. 203
Виноградов	В.В.	1. 134; 2. 1	Завьялов	В.П.	1. 100
Власенко	В.Г.	1. 189, 193, 195; 2. 32, 35, 37, 110, 114, 117	Задорожный	Я.А.	2. 338

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Задорожный	Я.А.	2. 338	Летовальцев	А.О.	1. 55
Замулина	И.В.	1. 39	Лисневская	И.В.	2. 274
Заруднев	А.А.	2. 64	Лобанов	С.М.	1. 234
Захаров	Ю.Н.	1. 219	Луговая	М.А.	1. 284; 2. 329
Захарченко	И.Н.	2. 98	Лукишина	И.А.	2. 50, 56
Зинченко	С.П.	1. 245; 2. 29	Лукьянов	И.И.	1. 35, 288; 2. 68
Зубарев	Я.Ю.	1. 222, 228	Лунин	Л.С.	1. 292
Зуева	М.Ю.	1. 39	Лунина	М.Л.	1. 296
Иванов	Е.С.	1. 165; 2. 277	Лупейко	Т.Г.	1. 43, 47, 51; 2. 50, 54, 56, 274
Ивашов	И.В.	1. 65, 234	Лыжина	В.А.	2. 85
Игнатова	Ю.А.	1. 60, 69, 73	Любомирский	И.	2. 219
Илясов	В.В.	2. 124, 129, 133	Лянгузов	Н.В.	2. 29
Истомина	Е.И.	1. 255	Магомадов	Р.М.	1. 300
Кабиров	Ю.В.	1. 60, 69, 153; 2. 281, 294	Магомедов	М-Р.М.	2. 6
Казакова	А.Е.	1. 296	Макарьев	Д.И.	1. 304, 308, 312; 2. 329
Каллаев	С.Н.	1. 238; 2. 5,	Максимов	С.М.	1. 100
Кара-Мурза	С.В.	1. 215; 2. 203	Максимова	А.В.	2. 32, 35, 37
Карюков	Е.В.	1. 242	Малыхин	А.Ю.	2. 39, 77, 172
Кисилева	Л.И.	2. 98	Малышев	С.А.	1. 292
Китаев	В.В.	2. 114	Манджиева	С.С.	1. 39; 2. 47
Клещенков	А.Б.	2. 346	Мараховский	М.А.	1. 210
Княщук	А.А.	1. 47	Маштыкова	Л.Ю.	2. 47,
Коваленко	Е.В.	1. 65	Медведева	Е.С.	2. 50, 54, 56
Ковригина	С.А.	1. 60, 65, 69, 73	Мещерякова	Н.Е.	1. 143
Ковтун	А.П.	1. 245	Минкина	Т.М.	1. 39, 138; 2. 47, 158, 297
Козаков	А.Т.	2. 231	Мирзеханова	З.Г.	1. 118
Козинкин	А.В.	2. 32, 35, 37, 110, 114, 117	Лобанов	С.М.	1. 234
Колупаева	Е.В.	1. 43	Луговая	М.А.	1. 284; 2. 329
Кондаков	Е.В.	1. 247	Лукишина	И.А.	2. 50, 56
Коневцов	Л.А.	1. 118	Лукьянов	И.И.	1. 35, 288; 2. 68
Константинов	Г.М.	1. 87, 251	Лунин	Л.С.	1. 292
Константинова	Я.Б.	1. 251	Лунина	М.Л.	1. 296
Королева	М.С.	1. 255	Лупейко	Т.Г.	1. 43, 47, 51; 2. 50, 54, 56, 274
Корчикова	Н.В.	1. 215; 2. 203	Лыжина	В.А.	2. 85
Краснякова	Т.В.	1. 114, 259	Любомирский	И.	2. 219
Леви	М.О.	1. 281	Лянгузов	Н.В.	2. 29
Леви	Г.Ю.	1. 281	Магомадов	Р.М.	1. 300
Лерер	А.М.	2. 346	Магомедов	М-Р.М.	2. 6

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Макарьев	Д.И.	1. 304, 308, 312; 2. 329	Омаров	З.М.	1. 238; 2. 5, 6, 238, 245, 249
Максимов	С.М.	1. 100	Павелко	А.А.	1. 219; 2. 120, 225, 231, 238, 245, 249
Максимова	А.В.	2. 32, 35, 37	Павленко	А.В.	1. 77, 82, 87, 210, 219, 245; 2. 95, 98, 176, 314, 338
Малыхин	А.Ю.	2. 39, 77, 172	Панасенко	А.Н.	2. 54, 56
Малышев	С.А.	1. 292	Панич	А.А.	1. 242; 2. 77
Манджиева	С.С.	1. 39; 2. 47	Панич	А.Е.	1. 210; 2. 39, 172
Мараховский	М.А.	1. 210	Панченко	Е.М.	1. 269; 2. 168
Маштыкова	Л.Ю.	2. 47,	Паринов	И.А.	1. 219
Медведева	Е.С.	2. 50, 54, 56	Патрушев	Н.В.	2. 108
Мещерякова	Н.Е.	1. 143	Петрова	Е.И.	1. 284
Минкина	Т.М.	1. 39, 138; 2. 47, 158, 297	Пийр	И.В.	1. 255
Мирзеханова	З.Г.	1. 118	Пилипенко	Е.А.	1. 161
Мирошниченко	Ю.С.	2. 270	Подсухина	С.С.	2. 110, 114, 117
Митченко	С.А.	1. 114, 259	Половинкин	Б.С.	2. 120, 153
Михайлова	Т.А.	2. 221	Попова	И.Г.	2. 124, 129, 133
Мицкан	В.А.	1. 110	Пустовая	Л.Е.	1. 43, 47
Мишук	Е.	2. 219	Раевская	С.И.	1. 100,
Моисеев	П.В.	2. 64	Раевский	И.П.	1. 100; 2. 184
Мойса	М.О.	1. 35, 288; 2. 68	Разумная	А.Г.	2. 320
Москалев	Н.Н.	1. 23, 27, 32	Разумовская	О.Н.	1. 10
Муковнин	А.А.	2. 73	Резниченко	А.Н.	1. 304, 308, 312
Мясоедова	Т.Н.	2. 221, 270	Резниченко	Л.А.	1. 4, 10, 17, 77, 82, 87, 151, 222, 228, 238; 2. 5, 6, 176, 190, 198, 225, 231,238, 245, 249
Нагаенко	А.В.	1. 17, 151; 2. 77, 120, 172	Рейзенкинд	Я.А.	2. 346
Назаренко	А.В.	1. 77, 82; 2. 95, 153, 281	Решетникова	Е.А.	1. 55
Науменко	А.А.	1. 284	Родинин	Е.С.	1. 219
Невзорова	Н.М.	2. 85, 221	Родионова	В.В.	1. 77, 82, 87
Невидомская	Д.Г.	1. 39; 2. 297	Рожков	Е.В.	1. 219
Нерсесов	С.С.	2. 92,	Рудская	А.Г.	2. 153, 281, 294
Нефедов	В.С.	1. 170, 198	Рудский	Д.И.	2. 153
Нефедова	А.Ю.	2. 158	Рыбянец	А.Н.	1. 35, 251, 284, 288, 304, 308, 312; 2. 68, 329
Никитенко	Д.В.	1. 259	Садыков	С.А.	1. 238
Николаенко	Ю.М.	1. 215; 2. 203	Садыков	Х.А.	2. 225, 231
Никольский	А.В.	2. 231	Саиева	М.А.	1. 300
Новиковский	Н.М.	2. 281	Саламова	А.С.	2. 158
Носачев	И.О.	1. 60, 65, 69, 73	Сарычев	Д.А.	2. 184

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Свирская	С.Н.	1. 242; 2. 50, 56, 77	Филиппов	С.Е.	1. 210
Сегалла	А.Г.	2. 92	Фуник	А.О.	2. 221
Семёнов	А.С.	1. 234	Хасбулатов	С.В.	1. 238; 2. 5, 6; 2. 225, 231, 238, 245, 249
Симаков	В.Г.	1. 96	Холкин	А.Л.	1. 1; 2. 216, 219
Ситало	Е.И.	1. 77, 82, 87, 100; 2. 168	Храмцов	А.М.	2. 92
Скрылёв	А.В.	2. 39, 77, 172	Чаплыгин	В.А.	2. 47, 158
Слаутин	Б.Н	2. 219	Чебаненко	В.А.	1. 219
Смирнова	Н.В.	2. 85, 221	Чеботарев	С.Н.	2. 260
Смотраков	В.Г.	1. 210; 2. 176	Чечеватов	А.И.	2. 270
Спиваков	А.А.	2. 181	Чиж	А.Я.	1. 292
Спицин	А.И.	2. 92	Чиркова	Д.В.	2. 274
Стасов	В.В.	1. 198	Чичай	К.А.	1. 77, 82, 87
Сташенко	В.В.	2. 184	Шаповалов	А.В.	2. 158
Сухоруков	В.Л.	1. 312	Шаповалова	Е.С.	2. 277
Сушкова	С.Н.	2. 47, 158	Шаповалова	Е.А.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 262
Таланов	М.В.	2. 190	Швецов	И.А.	1. 284; 2. 329
Таланов	В.М.	2. 73	Швецова	Н.А.	1. 251, 304, 308; 2. 329
Татарков	Д.А.	1. 281	Шевцова	С.И.	2. 231
Татевосян	М.М.	1. 189, 193, 195	Шевчук	А.В.	2. 281
Терещенко	А.А.	2. 98	Шестаков	Е.Е.	1. 96
Техтелев	Ю.В.	2. 194	Храмцов	А.М.	2. 92
Титов	В.В.	2. 198	Чаплыгин	В.А.	2. 47, 158
Титов	С.В.	2. 198	Чебаненко	В.А.	1. 219
Тихий	А.А.	1. 215; 2. 203	Чеботарев	С.Н.	2. 260
Толстунов	М.И.	1. 51	Чечеватов	А.И.	2. 270
Троицкая	Е.П.	1. 161	Чиж	А.Я.	1. 292
Тройченко	Р.В.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 262; 2. 64, 277	Чиркова	Д.В.	2. 274
Тузова	О.Л.	1. 134; 2. 1	Чичай	К.А.	1. 77, 82, 87
Турик	А.В.	1. 65, 77, 82, 87; 2. 210	Шаповалов	А.В.	2. 158
Турыгин	А.П.	1. 1; 2. 216	Шаповалова	Е.С.	2. 277
Тюрина	И.Г.	2. 158	Шаповалова	Е.А.	1. 23, 27, 32, 165, 170, 262
Уразгульдиева	К.Р.	1. 138	Швецов	И.А.	1. 284; 2. 329
Ушаков	А.Д.	2. 219	Швецова	Н.А.	1. 251, 304, 308; 2. 329
Федоренко	А.Г.	1. 43, 47	Шевцова	С.И.	2. 231
Федоров	Ю.А.	2. 297	Шевчук	А.В.	2. 281

Шестаков	Е.Е.	1. 96
Шилкина	Л.А.	1. 17, 82, 87, 151, 222, 228; 2. 120, 176, 190, 198, 225, 231, 238, 245, 249, 289
Шиманьянга	М.Ш.	2. 294
Шипкова	Г.В.	1. 138; 2. 297
Широков	В.Б.	2. 301, 314, 320
Шматко	В.А.	2. 85, 221
Шур	В.Я.	1. 1; 2. 216, 219
Щербинин	С.А.	1. 288; 2. 329
Юзюк	Ю.И.	2. 314, 320
Юрасов	Ю.И.	2. 332, 338
Юсупов	Д.М.	2. 343
Яловега	Г.Э.	2. 85, 221, 270

№	НАЗВАНИЕ, АВТОРЫ	СТР
1	Индуцированный электрическим полем фазовый переход антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик в бессвинцовой керамике феррита висмута. А.С. Абрамов, Д.О. Аликин, А.П. Турыгин, J.B. Walker, T. Rojac, B. Malic, А.Л. Холкин, В.Я. Шур	1
2	Магнитоэлектрический эффект и магнитоемкость в мультиферроиках на основе феррита висмута с редкоземельными добавками. А.А. Амиров, Н.З. Абдулкадирова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко	4
3	Magnetoelectric coupling and phase transitions in the Zn substituted $BiFeO_3$ multiferroics. A.A. Amirov, D.M. Yusupov, Y.A. Chaudhary, S.T. Bendre, K. A. Chicay, V.V. Rodionova.	8
4	Диэлектрические спектры и Фазопереходная усталость в четырёхкомпонентной системе, модифицированной щелочноземельными элементами. К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко, ОН. Разумовская	10
5	Кристаллическая структура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства многокомпонентных сегнетомягких гетероструктур. И.Н. Андрюшина, К.П. Андрюшин, Л.А. Шилкина, А.В. Нагаенко, Л.А. Резниченко	17
6	Распределение радионуклидов в системе почва-растительность. Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева	23
7	Оценка особенностей поглощения естественных радионуклидов растительностью. Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева	27
8	Радионуклиды в растительности на территории Новочеркасской ГРЭС. Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Н.Н. Москалев, Е.А. Бураева	32
9	Теоретические расчеты и моделирование нагрева биологических тканей фокусированным ультразвуком высокой интенсивности. П.А. Астафьев, М.О. Мойса, И.И. Лукьянов, А.Н. Рыбянец	35
10	Поглотительная способность чернозема обыкновенного по отношению к меди. Т.В. Бауэр, М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Д.Г. Невидомская, И.В. Замулина, М.Ю. Зуева	39
11	Влияние технологических факторов на полиморфные превращения наноразмерных материалов на основе диоксида титана. Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, Е.В. Колупаева, Л.Е. Пустовая, А.Г. Федоренко	43
12	Наноматериалы на основе диоксида титана с фотокаталитической активностью в видимой области спектра. Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, А.А. Княщук, Л.Е. Пустовая, А.Г. Федоренко	47
13	Морфология и свойства пленочных структур феррита висмута, полученных на различных подложках в условиях низкотемпературного пиролиза. Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, М.А. Бунин, М.И. Толстунов	51
14	Температурные переходы и поведение в сильных полях твердых растворов $(Ba_{1-2x}La_{2x})[Ti_{1-x}Mg_x]O_3$. Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова, А.О. Летовальцев, А.А. Донченко	55
15	Несобственный магнитодиэлектрический эффект в гетерогенных диэлектриках. А.С. Богатин, Ю.В. Кабиров, Ю.А. Игнатова, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, А.Л. Буланова, И.О. Носачев	60

16	Гигантское увеличение диэлектрической проницаемости и электрической проводимости в гетерогенных диэлектриках. А.С. Богатин, А.В. Турик, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, Ю.А. Игнатова, Е.В. Андреев, А.Л. Буланова, Е.В. Коваленко, И.О. Носачев	65
17	Повышение чувствительности резистивных и емкостных датчиков внешних воздействий. А.С. Богатин, Ю.В. Кабиров, Ю.А. Игнатова, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, А.Л. Буланова, И.О. Носачев	69
18	Определение параметров дебаевского релаксационного процесса по диэлектрическим спектрам. А.С. Богатин, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, Ю.А. Игнатова, А.Л. Буланова, И.О. Носачев	73
19	Структура, микроструктура, диэлектрические и магнитные характеристики твердых растворов бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$SrTiO_3$. Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, А.В. Назаренко, А.В. Турик, Е.И. Ситало, А.А Амиров, В.В. Родионова, К.А. Чичай, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко	77
20	Структура, микроструктура и макроотклики твердых растворов (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$. Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, А.В. Турик, Е.И. Ситало, А.А Амиров, В.В. Родионова, К.А. Чичай, Л.А. Резниченко	82
21	Получение, кристаллическая и зеренная структура, макроотклики твердых растворов бинарной системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbTiO_3$. Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов, А.В. Турик, Е.И. Ситало, А.А Амиров, В.В. Родионова, К.А. Чичай, Л.А. Резниченко	87
22	Датчик на основе поливинилиденфторида для измерения динамического давления в твёрдых, жидких и газообразных средах. В.А. Борисёнок, М.В. Жерноклетов, В.Г. Симаков, Е.Е. Шестаков, В.А. Брагунец	96
23	Фазовый переход в керамических образцах $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ в присутствии внутренних механических напряжений. О.А. Бунина, Ю.А. Куприна, С.И. Раевская, H. Chen, C.-C. Chou, D. Mezzane, И.П. Раевский, В.П. Завьялов, С.М. Максимов, Е.И. Ситало	100
24	Зависимость температуростойкости резин от их строения. Э.Ф. Вайнштейн, Л.А. Жарких, Е.И. Андреева	104
25	Киральная сверхпроводящая фаза сильно коррелированных электронов на треугольной решетке. В.В. Вальков, Т.А. Валькова, В.А. Мицкан	110
26	Фазовые диаграммы и макроотклики многокомпонентных мезоскопически неоднородных материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами. И.А. Вербенко, С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, А.В. Грицких, Н.А. Болдырев	114
27	К вопросу о минеральных ресурсах дальнего востока и энтропийно - экологической материалогии. А.Д. Верхотуров, В.Г. Крюков, З.Г. Мирзеханова, Л.А. Коневцов	118
28	Электронномикроскопическое исследование образцов лидита, подготовленных методом карбидизации железа, нанесённого магнетронным напылением на поверхность образцов. Н.В. Виноградов, О.Л. Тузова, В.В. Виноградов	134
29	Термодинамическая оценка соединений меди, цинка и свинца по прочности связи с почвенными компонентами. А.В. Гимп, Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, Т.В. Бауэр, Е.М. Антоненко, Г.В. Шипкова, К.Р. Уразгульдиева	138

30	Проводимость и высшие гармоники плотности тока полупроводниковых структур на основе графена в присутствии статического и переменного электрических полей. С.Ю. Глазов, Н.Е. Мещерякова, П.В. Бадикова	143
31	Вероятность ионизации примесей в щелевой модификации графена. С.Ю. Глазов, П.В. Бадикова	147
32	Структура, зеренное строение и диэлектрические отклики твердых растворов тройной системы $(Bi_{1-x-y}Pb_{x+y})(Fe_{1-x/2-y}Ti_yNb_{x/2})O_3$. Е.В. Глазунова, Н.А. Болдырев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.В. Нагаенко, И.Н. Андрюшина	151
33	Расчет упругих свойств сжатого кристаллического неона B модели деформируемых атомов. Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко	161
34	Радиоактивность особо охраняемых территорий ростовской области. С.Г. Гордиенко, Е.С. Иванов, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.С. Шаповалова, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева	165
35	Транспорт естественных радионуклидов в пойменных почвах Адыгеи. В.В. Горшков, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, Е.А. Бураева	170
36	Знаковая когнитивная модель жизненного цикла энергосберегающих ртутьсодержащих источников освещения. В.Р. Гофман, А.А. Голованова	174
37	Phase formation and electro-physical properties of $BiFeO_3$ modifying MNO_2 and TIO_2. P.G. Grin’, A.G. Abubakarov, I.A. Verbenko, B.S. Polovinkin, T.V. Krasnyakova	179
38	Лабораторный практикум в системе организации исследовательской работы учащихся в классах с углубленным изучением физики. А.В. Грицких	183
39	Условия стабильности кубической фазы Na при высоких давлениях. М.А. Гуфан	186
40	Электронное строение $((CH_3)_2SiNH)_3$ и $((C_6H_5)_2SiNH)_3$. Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко	189
41	Электронное строение $((CH_3)_2SiO)_4$. Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко	193
42	Электронное строение $((CH_3)_3Si)_2O$. Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко	195
43	Содержание радона в жилых зданиях регионов юга России. Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, В.В. Стасов, С.Р. Аветисян, Е.А. Бураева	198
44	Некритические флуктуации в феноменологической теории фазовых переходов. В.П. Дмитриев	202
45	Низкотемпературное спекание пьезоэлектрической керамики с аномально высокими пьезоэлектрическими модулями. В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, А.В. Павленко, М.А. Мараховский, А.Е. Панич, С.Е. Филиппов, О.Е. Брыль	210
46	Использование метода структурной рефрактометрии для расчета показателя преломления LSMO-пленок. К. М. Жидель, С. В. Кара-Мурза, А. А. Тихий, В. А. Грицких, Ю. М. Николаенко, Н. В. Корчикова	215
47	Внутреннее электрическое поле смещения и динамический пироэффект в неполяризованных пластинах сегнетокерамики ЦТС-19 со стационарным градиентом деформации в приэлектродных слоях. Ю.Н. Захаров, В.А. Чебаненко, И.А. Паринов, Е.В. Рожков, Е.С. Родинин, А.В. Павленко, А.А. Павелко	219

48	Диэлектрические свойства твердых растворов перовскитовой области системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Ca_2Nb_2O_7$. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко	222
49	Диэлектрические свойства твердых растворов перовскитовой области системы (1-x)$NaNbO_3$-x$Sr_2Nb_2O_7$. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина	228
50	Моделирование нелинейного поведения поликристаллических сегнетоэлектроупругих материалов на основе метода конечно-элементной гомогенизации. И.В. Ивашов, С.М. Лобанов, А.С. Семёнов	234
51	Теплоемкость и диэлектрическая проницаемость $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$. С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов	238
52	Методы изготовления пьезоматериалов на основе фаз системы (1-x)$BaTiO_3$–(x)$CaTiO_3$. Карюков Е.В., Панич А.А., Свирская С.Н., Васильев И.В.	242
53	Возможности использования метода оптической рефлектометрии для исследования прозрачных пленок на подложках типа Pt(111)/Si(001). А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, А.В. Павленко	245
54	Алгоритмы и аппаратура для определения параметров пьезоэлементов и пьезоматериалов. Е.В. Кондаков	247
55	Воздействие электрического поля на кристаллическую структуру сегнетокерамики на основе ЦТС, обладающей стекло-дипольным состоянием. Г.М. Константинов, Я.Б. Константинова, Н.А. Швецова, А.Н. Рыбянец	251
56	Синтез и электрические свойства никельсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора. М.С. Королева, И.В. Пийр, Е.И. Истомина, В.Э. Грасс	255
57	Механизм газофазного гидрохлорирования ацетилена в системах с нанесенными палладиевыми катализаторами. Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.	259
58	Микроландшафтное распределение радионуклидов и тяжелых металлов в почвах северного Кавказа. В.К. Кубрина, Ф.Ш. Арысланова, Р.В. Тройченко, Е.А. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева	262
59	Трехчастичные взаимодействия и модули упругости халькогенидов щелочных металлов NaCl, KCl, KI, KBr. О.В. Кукин, А.Ю. Гуфан, Ю.М. Гуфан, Е.М. Панченко, Z.B. Chachkhiani	269
60	Рентгеноструктурное исследование процесса фазообразования в твердых растворах $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$. Ю.А. Куприна	275
61	Рентегоструктурное исследование структуры $KNBO_3$ от температуры синтеза. Ю.А. Куприна	278
62	О динамике слоистого электроупругого полупространства. М.О. Леви, Г.Ю. Леви, Д.А. Татарков	281
63	Новый метод воздействия на поверхностные ткани пациента без хирургического вмешательства для эстетических применений. М.А. Луговая, И.А. Швецов, А.А. Науменко, Е.И. Петрова, А. Н. Рыбянец	284
64	Конечно-элементное моделирование биморфных ультразвуковых преобразователей для диагностики и активации нефтяных скважин. И.И. Лукьянов, П.А. Астафьев, М.О. Мойса, С.А. Щербинин, А.Н. Рыбянец	288
65	Мощные InGaAs/InP фотодиоды с частично обедненным поглощающим слоем для СВЧ-устройств.	292

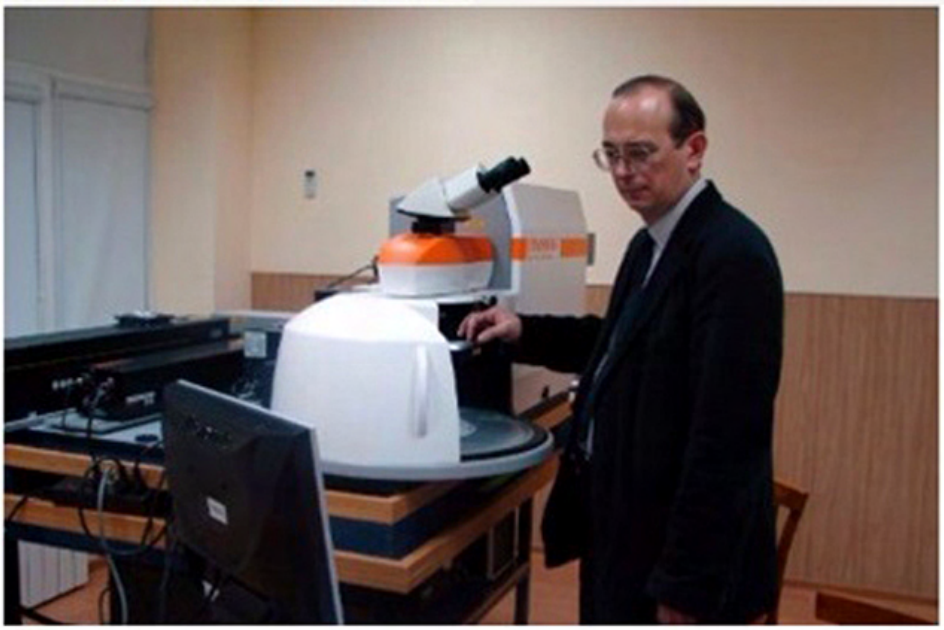
	Л.С. Лунин, С.А. Малышев, А.Я. Чиж, Д.А. Арустамян	
66	Влияние висмута на параметры твердого раствора GaInSbAsP/GaSb. М.Л. Лунина, А.Е. Казакова	296
67	Влияние сильного электрического поля на удельную электропроводность полупроводника германия. Р.М. Магомадов, М.А. Саиева	300
68	Влияние акустических свойств компонентов на механическую добротность цифрового смесевого пьезокомпозита. Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко	304
69	Особенности использования бессвинцовой сегнетопьезокерамики для создания мощных ультразвуковых излучателей при изучении воздействия высокоинтенсивного ультразвука на нефтепродукты. Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, А.Н. Рыбянец	308
70	Влияние режима ультразвуковой обработки на реологические свойства тяжелых нефтепродуктов. Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, ВЛ. Сухоруков, А.Н. Резниченко	312
71	Мой учитель. Г.А. Гегузина	315
72	История, достижения и перспективы развития ростовской научной школы сегнетоэлектрического материаловедения (НШ «СЭМ»)	322
73	Алфавитный указатель	377
74	Содержание	383

Прощание



Пресс-центр

Ушел из жизни Юрий Юзюк



Южный федеральный университет с прискорбием сообщает о скоропостижной смерти доктора физико-математических наук, заведующего кафедрой нанотехнологий физического факультета Юрия Юзюка.

Юрий Иванович Юзюк - доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой нанотехнологий физического факультета ЮФУ. В 1982 году окончил физический факультет РГУ и работал научным сотрудником НИИ физики, с 1991 года преподавал на физическом факультете РГУ, в 2005 году возглавил кафедру нанотехнологии физического факультета.

В мае 2016 г. Юрий Иванович был вновь избран заведующим кафедры нанотехнологий физического факультета ЮФУ, руководил образовательными программами бакалавриата и магистратуры, неоднократно являлся руководителем научно-исследовательских проектов Министерства образования и науки РФ, Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

Областью его научных интересов являлась рамановская спектроскопия физических систем с разной степенью макро- мезо- и микроскопической сложности. Им опубликовано более 170 научных статей в отечественных и зарубежных журналах и более 100 тезисов докладов на отечественных и международных научных конференциях.

Юрий Иванович - председатель экспертного совета по физике Южного федерального университета, член экспертного Российского научного фонда, эксперт Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, рецензент научных журналов издательств American PhysicalSociety (USA), AmericanInstituteofPhysics (USA), InstituteofPhysics (UK), Springer, Taylor&Francis и др.

За годы плодотворной работы он сформировал команду профессионалов - научных сотрудников и педагогов, деятельность которой способствует укреплению позиций Южного федерального университета и достижению лидирующих позиций в научно-образовательном пространстве страны.

Светлая память о замечательном человеке, выдающемся ученом и педагоге навсегда останется в наших сердцах.



Трагически ушёл из жизни наш коллега – заведующий кафедрой «Нанотехнологии» физического факультета ЮФУ, доктор физико-математических наук, профессор

Юзюк Юрий Иванович.

Любая смерть – неожиданна, но эта потрясла всех своей совершеннейшей непредсказуемостью.

Не стало учёного с мировым именем, прекрасного педагога, воспитавшего целую плеяду достойных учеников, организатора науки, просто очень хорошего, интеллигентного, доброжелательного человека.

Юрий Иванович многие годы был сотрудником института и до последнего дня его жизни с нашим коллективом его связывали творческие партнёрские отношения.

Скорбим, не верим….зачем?...

Коллектив НИИ физики ЮФУ



Он ушел. Молчал, молчал. И ушел. Никогда не грустил, никогда громко не радовался. Ушел, не простившись. Как-будто крикнул всем нам: "Остановитесь! Оглянитесь! Не торопитесь!". Наверно ему показалось, что это и есть путь к совершенству, к стабильности и счастью. Или не нашел иначе объяснить нам, что что-то у нас не так... Каждый поймет по своему. Бог нам судья. Спи, друг дорогой...

Вячеслав Малышевский

Умный, мудрый, рассудительный, очень обстоятельный и чуткий человек. С Уникальным, по нашим временам, чувством собственного достоинства. Заботливый и переживающий за каждого сотрудника и студента, заведующий кафедрой и преподаватель. Что же нужно было сделать и сказать, чтобы сломать Такого Человека?.. Буду помнить Вас как требовательного и справедливого преподавателя, профессионала во всём! Безумно жалко и несправедливо, что больше не будет возможности работать с Вами рука об руку... Скорблю

Марина Файн

В.С. Малышевский –зав. кафедрой технической физики, физического факультета ЮФУ.
М.Б. Файн − зам. декана по учебной работе, физического факультета ЮФУ.


DELEGATION REGIONALE
A LA RECHERCHE ET A
LA TECHNOLOGIE (DRRT)
Groupe Simulation Numérique
et Modélisation en Physique
des Agrégats
Laboratoire de Physique
de la Matière Condensée
Groupe Statistique et Dynamique
des Milieux Condensés
Laboratoire de Physique
de la Matière Condensée
Groupe Physique des Couches Minces


UNIVERSITÉ
de Picardie
Jules Verne















Из архива профессора Раевского И.П.

Алексей Алексеевич Богомолов (1941-2016).

8 февраля 2016 года скончался профессор кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, Алексей Алексеевич Богомолов.

В 1964 г. он окончил Калининский педагогический институт и с 1967 г. работал в Калининском (позже переименованном в Тверской) государственном университете. Область его научных интересов - исследования пироэлектрических свойств сегнетоэлектриков и родственных материалов. Алексей Алексеевич автор более 150 научных трудов, из которых 80 опубликованы в ведущих российских и зарубежных изданиях. Им подготовлены 4 кандидата и 1 доктор наук. Много лет он возглавлял научную школу «Физические свойства и процессы переключения сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков». Алексей Алексеевич сотрудничал со многими лабораториями, занимающимися исследование сегнетоэлектриков, в том числе - на протяжении многих лет, с учеными Ростовского, а затем Южного федерального университета.

Все, кому довелось встречаться и сотрудничать с Алексеем Алексеевичем, сохранят о нем благодарную память.

Текст подготовлен профессором Раевским И.П.







Из архива Раевского И.П.



Научное издание

ТРУДЫ

Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума
«Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов
(Анализ современного состояния и перспективы развития)"

LFPM-2016

г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 12–15 сентября 2016 год

Выпуск 5, Том 1

Научное редактирование – проф. Резниченко Л.А.
Техническое редактирование – Андрюшина И.Н.

Подписано в печать 18.08.2016 г. Заказ № 5284.
Тираж 55 экз. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Усл. печ. лист. 46,97. Уч. изд. л. 42,56.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел (863) 247-80-51.