# 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)

ФПМ

2016

12-15 СЕНТЯБРЯ

РФФИ

ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЮФУ РОСТОВ-НА-ДОНУ-ТАГАНРОГ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ЮФУ

## Том II

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 2**

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. 2 : 2016. – 414 с. : ил.
ISBN 978-5-9275-2046-6 (Т. 2)

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.

# Наш Юбиляр!

**25 июля 2015 года – 75 лет профессору Ю.М. Гуфану.**



Гуфан Юрий Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации. Заведующий отделом теоретической физики НИИ физики ЮФУ, профессор кафедры теоретической и вычислительной физики физического факультета ЮФУ. Автор (соавтор) более 300 научных работ в академических отечественных и ведущих зарубежных научных журналах, в том числе трёх монографий. Полное число цитирований – 1252. Индекс Хирша – 17. Подготовил 14 кандидатов и 8 докторов наук. Является инициатором проведения и председателем организационных и программных комитетов более чем 30 международных междисциплинарных симпозиумов и конференций, в том числе 7 молодежных научных симпозиумов, ежегодных Конгрессов по физике конденсированного состояния.

Эксперт научно-технической сферы Российской Федерации, РФФИ, РНФ, член нескольких ученых советов по присуждению научных степеней по специальностям «Физика конденсированного состояния» и «Физика и технология наноструктур и молекулярная физика», Член Совета РАН (секция «Магнетизм»), член редколлегий нескольких научных журналов. Основатель Школы по физике фазовых переходов. С Ростовским государственным (ныне Южным федеральным) университетом связаны более 50 лет научной, образовательной и общественной жизни Гуфана Ю. М.

Гуфан Юрий Михайлович родился 25 июля 1940 года. В 1962 году окончил физико-математический факультет Ростовского государственного университета по специальности «Физика» / учитель физики средней школы. Окончил аспирантуру Института физических проблем им. Л.Д. Ландау (научный руководитель - член - корреспондент РАН И.Е. Дзялошинский) В 1969 году успешно защитил кандидатскую, а в 1983 году − докторскую диссертацию, с 1991 года - профессор по специальности «Физика твердого тела». За успешную многолетнюю научно-исследовательскую, педагогическую и научно-организационную деятельность, большой личный вклад в изучение и развитие физики конденсированного состояния вещества, теории структурных фазовых переходов, магнитной динамики и динамики кристаллической решетки, теории сверхпроводимости Ю.М. Гуфану присвоено звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации».

# ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТЕПЕНИ АМОРФИЗАЦИИ ОКСИДА КРЕМНИЯ В ЛИДИТЕ

**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, Кыыргызстн)*
*ifn_knu@mail.ru*

**Аннотация:** удельная теплоёмкость углеродсодержащего альфа-кварца (лидита) имеет промежуточное состояние между чисто кристаллическим альфа-кварцем и стеклообразным оксидом кремния, что связано с наличием 1% углерода. Это придаёт минералу высокие термические свойства и устойчивость к химическому воздействию.

# MEASUREMENT OF HEAT CAPACITY TO STUDY THE EXTENT OF SILICON OXIDE AMORPHIZATION IN LIDIT

**N.V. Vinogradov, O.L. Tuzova, V.V. Vinogradov**
*[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:** specific heat of carbon-bearing alpha-quartz (lidit) has an intermediate state between the pure crystalline alpha-quartz and vitreous silicon oxide, which is associated with the presence of 1% of carbon. It gives the mineral high thermal properties and chemical resistance.

Минерал лидит относится к углеродистым сланцам и представляет собой практически чистый оксид кремния в виде альфа-кварца с распределённым в нём углеродом. Исходя из необычных свойств минерала лидита (рис. 1) - высокая термическая и химическая стойкость, наличие углерода - была сделана попытка создать аналог лидита на основе аморфного оксида кремния, путём ввода углерода в количестве 1%.



Рис. 1: Внешний вид образца лидита

Рассмотрим термодинамические свойства исходных образцов лидита в сравнении с стеклообразным состоянием оксида кремния. Наиболее достоверными из всех

термодинамических характеристик, рассчитанных и экспериментально определенных для силикатных стекол, можно считать теплоемкость, измеренную калориметрическим методом. Установлено, что с увеличением температуры теплоемкость вещества в стеклообразном состоянии растет в 2 раза быстрее, чем в кристаллическом. Приводим график изменения удельной теплоёмкости в зависимости температуры для лидита в сравнении с кварцевым стеклом и кристаллическим кварцем (рис.2).

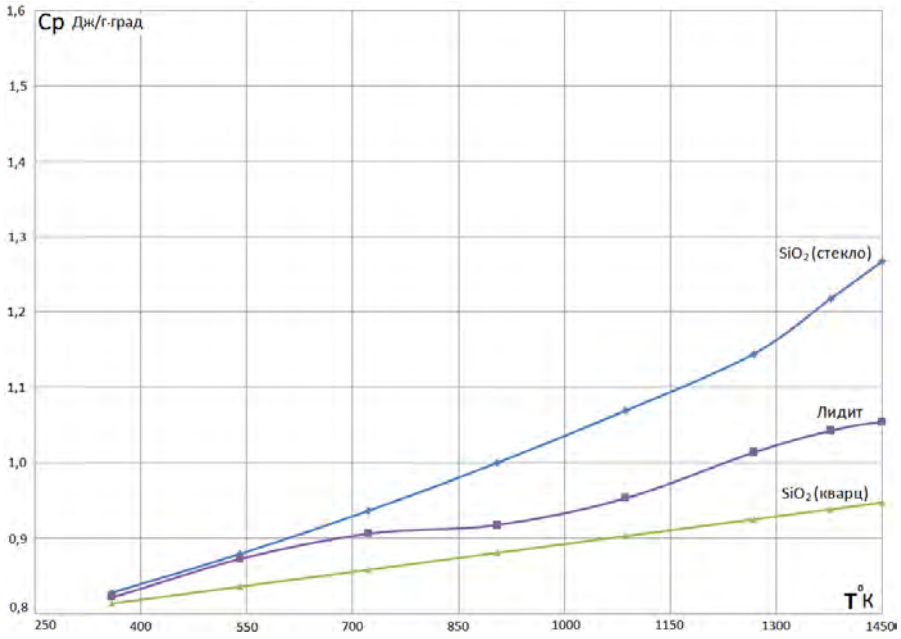



Рис. 2. График изменения удельной теплоёмкости в зависимости температуры для лидита в сравнении с кварцевым стеклом и кристаллическим кварцем.

Согласно полученному графику, лидит находится в промежуточном состоянии – между стеклообразным и кристаллическим состоянием кварца. При резком нагреве и охлаждении в стеклофазе «накапливается» энергия, которая и делает ее нестабильной. Для возможности проведения термодинамического анализа процесса расстекловывания автор [1, 2] считает целесообразным наряду с понятием «энергия кристаллической решетки» ввести понятие «энергия стекловидной сетки». Энергия кристаллической решетки кварца $E_{кр}$, составляет 1776,56 кДж/моль. При нагреве и плавлении кристалла в нем возрастает энергия колебательного движения узлов решетки. При $T < T_{ПЛ}$ усиливаются крутильно-поворотные движения кремнекислородных тетраэдров, изменяется угол связи Si-O-Si, растет объемная диффузия примесных ионов. На все это затрачивается дополнительная энергия ($\Delta E$), а первоначальная потенциальная энергия взаимодействия узлов решетки снижается. При стекловании расплава возникшее стекло аккумулирует в себе часть $\Delta E$. Суммарный запас потенциальной энергии взаимодействия всех узлов стекловидной сетки можно назвать $E_{сет}$. Согласно проведенным [3] расчетам $E_{сет} = 1714.11$ кДж/моль. Ухудшение прочностных свойств, твердости и химической стойкости кварцевого стекла по отношению к кремнезему объясняется тем, что $E_{сет} < E_{кр}$. Согласно [3, 4] при охлаждении высоковязкого расплава $Si0_2$ возможны два пути его перехода в твердое состояние (бифуркация): кристаллизация при постоянной температуре в случае медленного охлаждения или стеклование при резком охлаждении.

Для твёрдого углерода характерно также состояние с неупорядоченной структурой - так называемый "аморфный" углерод, который не представляет собой самостоятельной модификации; в основе его строения лежит структура мелкокристаллического графита. Нагревание некоторых разновидностей «аморфного» углерода выше 1500-1600$^{O}$C без доступа воздуха вызывает их превращение в графит. При температурах больших 960$^{O}$C зачастую уже

происходит графитизация «аморфных» форм углерода. Физические свойства «аморфного» углерода очень сильно зависят от дисперсности частиц и наличия примесей. Плотность, теплоёмкость, теплопроводность и электропроводность «аморфного» углерода всегда выше, чем графита. Графическая зависимость изменения свободной энергии Гиббса при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое представлена на рис.3.

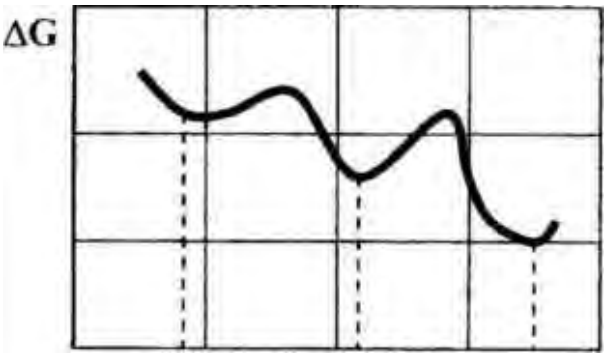



Рис.3. Изменение свободной энергии Гиббса при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое.

Из графика видно что, при увеличении степени кристалличности кварца энергия Гиббса имеет два максимума и три минимума. В центре графика минимум отвечает стабилизированному состоянию стеклообразной фазы. Именно в этой точке в температурном интервале порядка 1000$^{O}$C аморфные формы углерода могут претерпевать графитизацию, что стабилизирует и замедляет кристаллизацию оксида кремния.

Существует устоявшаяся точка зрения, согласно которой процесс кристаллизации стекла существенным образом зависит от степени однородности последнего [5-7]. Поскольку однородность стекла отражает степень завершенности физико-химических процессов его получения, в [5] была изучена связь между склонностью к кристаллизации и показателем неоднородности по методу, предложенному одним из авторов. Установлено, что количество α-кристобалита, выделившегося при кристаллизации стекла, быстро возрастает при увеличении степени неоднородности последнего (коэффициент корреляции равен 0,82).

Исследования по измерению теплоёмкости лидита говорят о наличии в нём достаточного количества аморфной фазы оксида кремния, которая мало изменяется при воздействии высоких температур. Аморфная фаза углерода, распределённая в матрице оксида кремния, препятствует взаимопревращению оксида кремния в различные модификации тридимита, кристобалита и т.д. при этом сам углерод может графитизироваться, создавая скользящие прослойки, снимающие внутренние напряжения, возникающие при аллотропических переходах.

Очевидно наличие углерода в количествах меньших одного процента приводит к кардинальному изменению свойств оксида кремния. Была предпринята попытка создания искусственного композита на основе оксида кремния с распределённым в нём углеродом с содержанием 1-2%. За основу был взят аморфный силикагель. В качестве вещества, выделяющего углерод – сахар. Несмотря на то, что существуют и другие способы внедрения углерода в пористые материалы, углеводы (в частности сахар) отличаются низкой температурой разложения и не влияют на высокотемпературных стадиях на структуру образца, потому как углерод уже сформирован при 300$^{O}$C.

Для получения наиболее приближённого к природному материалу искусственного аналога лидита силикагель, пропитанный раствором сахара был прокалён в инертной атмосфере до 1200$^{O}$C в течение 10 минут. Подобные результаты получаются при прокалке в течение трёх часов при 950$^{O}$C или в течение 45 минут при 1000$^{O}$C. Такие температурные режимы необходимы для того, чтобы поры оксида кремния с внедрённой в неё углеродной составляющей, закрылись. Таким образом была создана структура имитирующая минерал лидит, которая характеризуется наличием дисперсно-распределённого углерода в матрице оксида кремния, отсутствием сквозной пористости в глубину образца и наличием на

поверхности распределённого углерода в виде зёрен или гнёзд. Такие образцы были обработаны нитратом серебра и исследованы впоследствии аналогично лидиту. Результаты исследования каталитических свойств были аналогичны лидиту, но количество серебра, обмененного на поверхности, было выше, чем в лидите.

Таким образом, можно сделать вывод, что получение искусственных аналогов лидита, и конкретно углеродсодержащей оксидкремниевой керамики, может найти применение для получения катализаторов поверхностного типа и высокотемпературных керамических блоков.

Список использованной литературы:


1. *Щипалов Ю.К.* Физико-химические аспекты механохимической активации стеклопорошков //Стекло и керамика. - 2002. - №6. - С.3-5.
2. *Щипалов Ю.К.* Энергия стекловидной сетки аморфного кремнезема //Стекло и керамика. - 2002. - №2. - С.7-9.
3. *Щипалов Ю.К.* Термодинамический анализ процессов плавления, стеклования и кристаллизации в системе $SiO_2$ //Стекло и керамика. -2002. - №4. - С.7-9.
4. *Шелюбский В.И., Ананич Н.И., Мегердичева И.А., Гутнер С.Х.* Зависимость кристаллизации высококремнеземистых стекол от их однородности // Стекло и керамика. - 1988. - №9. - С.8-10.
5. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.Р.* Термодинамика силикатов. - М.: Стройиздат, 1986. - 408 с.
6. *Шелюбский В.И., Ананич НИ., Мегердичева И.А., Гутнер С.Х.* Зависимость кристаллизации высококремнеземистых стекол от их однородности // Стекло и керамика. - 1988. - №9. - С.8-10.
7. *Шутов А.И., Лалыкин Н.В.* Алгоритм определения мгновенных и остаточных закалочных напряжений / /Стекло и керамика. - 1991. - №11. - С.15-16.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$

**Г.Г. Гаджиев[1], С.Н. Каллаев[1], З.М. Омаров[1], Х.Х. Абдуллаев[1], Л.А. Резниченко[2], С.В. Хасбулатов[2], А.А. Амирова[1]**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
*[1]Институт физики Дагестанского научного центра Российской Академии наук*
*Россия, Махачкала, ул.М.Ярагского, 94.*
*E-mail: Gadjiev@mail.ru*
*[2]Научно-исследовательский института физики Южного федерального университета*
*Россия, Ростов-на-Дону, пр.Стачки, 194,*
*E-mail: said-vahaevich@vail.ru*

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ с $x = 0-0.30$ в области температур 300−800K. Установлено, что незначительное замещение висмута самарием 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 $T \approx 735$ и $T \approx 495$K соответственно. Результаты изучения теплоемкости обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

## CALORIMETRIC RESEARCHES $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$

**G.G. Gadjiev[1], S.N. Kallaev Z.M. Omarov[1], Kh.Kh. Abdullaev[1], L.A. Reznichenko[2], S.V. Khasbulatov[2], A.A. Amirova[1]**

*[1]Institute of Physical of the Daghestan Scientific Center, of the Russian Academy of Sciences, 94 M.Yaragskogo sir., Makhachkala, Russian Federation,*
*[2]Physical research Institute Sauthern Federal University,Rostov- on-Don, Russia*

Researches of a thermal capacity and dielectric permeability of multiferroik of $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ with x=0−0.30 in the field of temperatures 300−800K are conducted. It is established that insignificant replacement of bismuth with samarium leads to the noticeable shift of temperature of anti-ferromagnetic phase transition and increase in a thermal capacity in wide area of temperatures. The additional anomalies characteristic of phase transitions, on temperature dependences of a thermal capacity and dielectric permeability for structures with x = 0.10 and 0.15 are found at T ≈ 735 and T ≈ 495K respectively. Results of studying of a thermal capacity are discussed together with data of structural researches.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос заданий № 16.1103.2014/К, 3.1246.2014/К, 2560, 1927 и РФФИ, темы № 213.01-2014/012ВГ,

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования ДНЦ РАН и «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Г.Г. Гаджиев[1], С.В. Хасбулатов[2], Л.А. Резниченко[2], Х.Х. Абдуллаев[1], З.М. Омаров[1], М-Р.М. Магомедов[1], А.А. Амирова[1]**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
*[1]Институт физики Дагестанского научного центра Российской Академии наук*
*Россия, Махачкала, ул.М.Ярагского, 94.*
*E-mail: Gadjiev@mail.ru*
*[2]Научно-исследовательский института физики Южного федерального университета*
*Россия, Ростов-на-Дону, пр.Стачки, 194,*
*E-mail: said-vahaevich@vail.ru*

Исследована температурная зависимость теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового линейного расширения мультиферроиков $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) в интервале температур 30-775$^0$C. В области температуры Нееля обнаружен минимум теплопроводности, максимум теплоемкасти и КТР.

## THERMOPHYSICAL PROPERTIES MULTIFFEROICS $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) AT HIGH TEMPERATURES.

**G.G. Gadjiev[1], S.V. Khasbulatov[2], L.A. Reznichenko[2], Kh.Kh. Abdullaev[1], Z.M. Omarov[1], M-R.M. Magomedov[1], A.A. Amirova[1]**

*[1]Institute of Physical of the Daghestan Scientific Center, of the Russian Academy of Sciences, 94 M.Yaragskogo sir., Makhachkala, Russian Federation,*
*[2]Physical research Institute Sauthern Federal University,Rostov- on-Don, Russia*

**Abstract.** The temperature dependense of the thermal conductivity, heat capacity and thermal expansion koefficient multiferroics $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) the temperature range 30-725$^0$C.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности (λ), удельной теплоемкости при постоянном давлении ($C_P$) и коэффициента теплового линейного расширения-КТР (α) мультиферроиков $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) от комнатной температуры до 775$^0$C.

Измерения λ проводились абсолютным компенсационным методом в стационарном режиме [1], $C_p$-на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204FI Phoenix фирмы NETZSCH, КТР-емкостно дилатометрическим методом [2].

Образцы для исследований были синтезированы в НИИ Физики Южного Федерального Университета (ЮФУ) г.Ростов н/Д.

Керамические образцы были получены по обычной керамической технологии путем твердозонного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез твердых растворов осуществлялся методом твердозонных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Потбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора различных температур спекания-$T_{сп}$, лежащих в интервале 900-930$^0$C. Предание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора. Полученные твердые растворы обладали высокими значениями экспериментальной и относительной плотности и соответствовали предельно достижимым по обычной технологии (88-92%), что свидетельствует о достаточно хорошем качестве образцов [3].

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах.

На рис.1 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности твердых растворов $Bi_{0.7}Pr_{0.05}FeO_3$, $Bi_{0.6}Pr_{0.10}FeO_3$, $Bi_{0.5}Pr_{0.20}FeO_3$ от комнатной температуры до $775^0$C.

Как видно из рисунка λ с температурой уменьшается до $370^0$C и имеет минимумы при 375-$380^0$C, далее незначительный рост с повышением температуры.

Как известно в идеальных кристаллах фононная(решеточная) теплопроводность с температурой уменьшается как $\lambda \sim T^{-1}$. Однако в реальных полупроводниках $\lambda \sim T^{-n}$ ($1.4 \le n \le 0.8$), а в твердых растворах $0.8 \le n \le 0.5$.

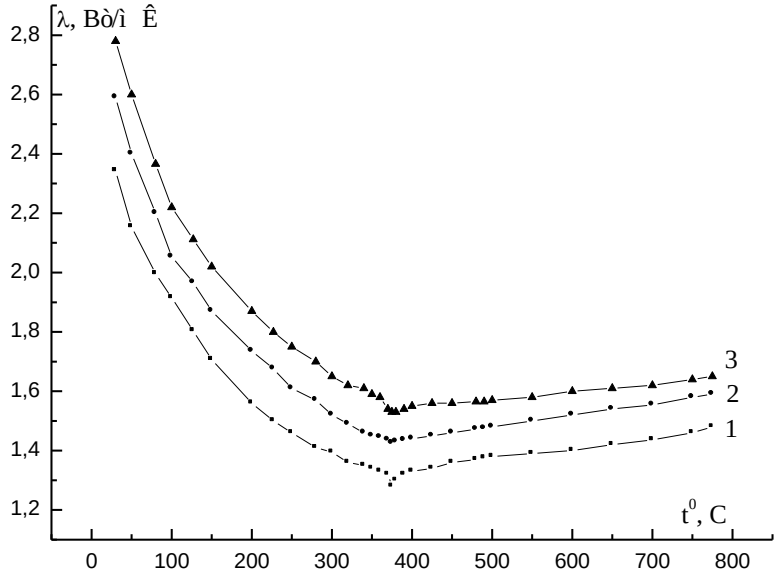



Рис.1. температурная зависимость теплопроводности $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$
1. x=0.20; 2. x=0.10; 3.x=0.05

В отличие от стехиометрических соединений (полупроводники, керамика) в ТР явления теплопереноса отличаются, что связано с изменением среднего атомного веса (дефект масс-Δм) и упругих параметров решетки, причем минимум решеточной теплопроводности наблюдается в области 30-50% состава ТР.

Во всем исследованном интервале температур теплоперенос осуществляется фононным механизмом, т.к. электронная составляющая и магнонная не вносит вклад в теплоперенос решетки, хотя влияет на абсолютную величину теплопроводности.

Оценка экспериментальных данных до температуры антиферромагнитного перехода (температура Нееля-$T_н$) показала, что $\lambda = CT^{-0.8}$ для данных ТР.

Величина λ от Pr(0.30) к Pr(0.50) растет, хотя λ(T) для всех составов имеют идентичный характер. Это скорее всего связано с уменьшением среднего атомного веса и упругих параметров при одинаковой первокситной структуры, т.е. с уменьшением среднего атомного веса λ по величине растет.

На рис.2 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости ТР.

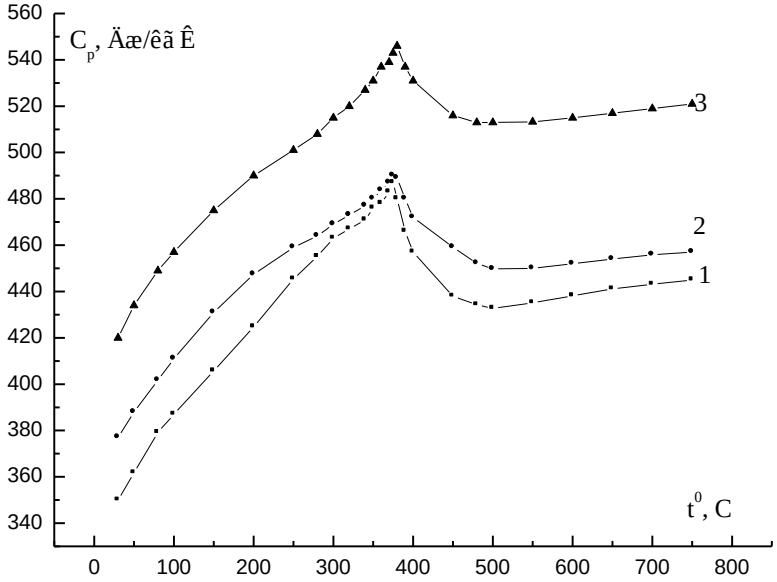



Рис.1. температурная зависимость теплоемкости $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$
1. x=0.05; 2. x=0.10; 3.x=0.20

Как видно из рисунка $C_p$ ТР с температурой растет, причем ее величина от $Bi_{0.7}Pr_{0.3}FeO_3$ к $Bi_{0.5}Pr_{0.5}FeO_3$ увеличивается. До $350^0$C экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными как: $C_p(T)=a+bT-cT^{-2}$, где a, b, c-постоянные, Т-температура Кельвина. В области 375-$380^0$C наблюдается максимум $C_p$. Это скорее всего связано с перестройкой в структуре, где от ромбической, ромбоэдрической происходит переход к так называемой псевдокубической
(370-380). От 380 до 405-410 $C_p$ уменьшается. В этой области видимо происходит переход от псевдокубической к кубической структуре.

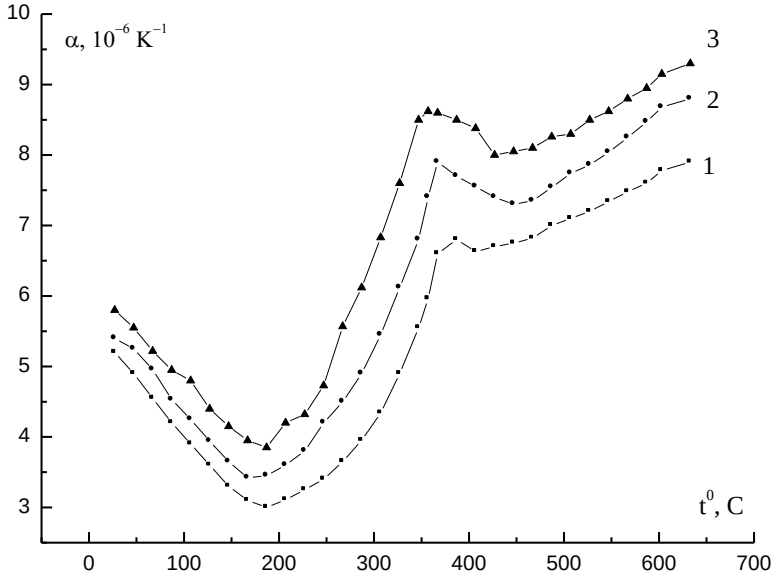



Рис.1. температурная зависимость КТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$
1. x=0.05; 2. x=0.10; 3.x=0.20

В дальнейшем до $775^0$C теплоемкость с температурой почти не изменяется. Наблюдается четкая корреляция между температурными зависимостями λ и $C_p$. По $\lambda=C_p a\rho$

(а-температуропроводность, ρ-плотность) теплопроводность с повышением содержания празедиума (от 0.30 до 0.50) по абсолютной величине растет.

На рис.3 представлены экспериментальные данные температурной зависимости КТР ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$. Отмечен необычный характер $\alpha(T)$. От 30 до $180^0$С наблюдается его интенсивное уменьшение, далее линейный рост до структурного антиферромагнитного перехода с максимумами (370-$380^0$С), причем эти максимумы от $Bi_{0.7}Pr_{0.3}FeO_3$ к $Bi_{0.5}Pr_{0.5}FeO_3$ смещаются в сторону уменьшения $T_N$. Далее идентично $C_p(t)$ в области 5-$15^0$С его уменьшение. Выше $400^0$С наблюдается линейный рост КТР до $775^0$С.

Оценка эффективного теплового сопротивления $W=\alpha T/\lambda$ (Т-градус К), показывает, что оно от 0.30Pr к 0.50Pr уменьшается.

## Заключение

Проведено комплексное исследование теплофизических свойств твердых растворов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) в широком интервале температур. В области структурного перехода (температура Нееля $T_N$) наблюдается четкая корреляция между $\lambda$, $C_p$ и КТР. Обнаружен аномальный характер КТР исследованных ТР в области 30-$180^0$С.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданий № 16.1103.2014/К, 3.1246.2014/К, 2560, 1927 и РФФИ, темы № 213.01-2014/012ВГ,

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования ДНЦ РАН и «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## Литеретура

*1. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г.* // ТВТ. 1990. №1. С.185.

2. *Магомедов М.М., Камилов И.К., Омаров З.М.* // ПТЭ. 2007. №4. С.185.

*3. Титов С.В., Андрюшин К.П., Алешин В.А., Резниченко Л.А. // Труда Межд. Симп. "Бессвинцовая сегнетокерамика" LFTC-2012. Ростов н/Д. Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012.*

*4. Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А.// Тр. Симп. "Физика бессвинцовых пьезоактивных материалов LFPM-2014" Ростов н/Д. г.Туапсе 2014. Изд-во МАРТ 2014, выпуск 3, Т.1, С.349.*

## THE Bi-CONTAINED PEROVSKITE-LIKE LAYERED OXIDES PHASE TRANSITION TEMPERATURES AND THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS

**G.A. Geguzina, S.V. Zubkov**

*Research Institute of Physics of South Federal University, Russia,*
*344090, Rostov-on-Don, Stachki Ave, 194, e-mail:* gal-geg@rambler.ru

The correlations between the ferroelectric phase transition temperatures of the known and novel
Bi-containing layered perovskite-like oxides of the $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ type (BLPO), on the one hand, and their interatomic bond *A*-O strains and their *m* values, on the other hand, are constructed. It has established, that the novel BLPO with different *m* try the ferroelectric phase transitions at rather high temperatures, which put onto such a diagram ($T_c$, $\delta_{AO}$), that and well-known BLPO with the similar *A* and *B* atoms electron configurations.

## ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ Bi-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ И НАПРЯЖЕННОСТИ ИХ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

**Г.А. Гегузина, С.В. Зубков**

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия,*
*344090, Ростов-на-Дону, Стачки проспект, 194, e-mail:* gal-geg@ip.rsu.ru

Построены корреляции между температурами сегнетоэлектрических фазовых переходов $T_c$ известных и новых Bi-содержащих слоистых перовскитоподобных оксидов (ВСПО) типа $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, с одной стороны, напряженностями их межатомных связей *A*-O, и величинами их *m* - с другой. Установлено, что новые ВСПО с различными *m* испытывают сегнетоэлектрические фазовые переходы при достаточно высоких температурах, которые ложатся на те же диаграммы ($T_c$, $\delta_{AO}$), что и известные ранее ВСПО с подобными конфигурациями электронных оболочек атомов *A и B*.

Compositions of objects under investigation Bi-containing layered perovskite-like oxides (BLPO) can be expressed in general forms: $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, where *m*= 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5…. Their chemical compositions do not exhaust all possible atomic combinations in the *A* and *B* positions in their lattices that can be imagined basing on their systematic and existence areas. They are of interest at least at two points of view. Firstly, many of them have especial ferroelectric phase transitions at high temperatures, which caused their wide use in electronics. Secondly, the interest to them is caused by their rather simple crystalline structures which permit successful efforts generalize a large amount of experimental data, theoretically investigate them and construct the different correlations basing on them. These perovskite-like structures are similar to perovskite structure because *B* atoms in them are mainly in oxygen octahedra in voids between which *A* atoms are located. Atoms with the general (stable) valences list, which are on $A^i$ positions ($Na^I$, $K^I$, $Ca^{II}$, $Sr^{II}$, $Pb^{II}$, $Ba^{II}$, $Bi^{III}$, $La^{III}$ и $Th^{IV}$) and $B^j$ ($Ga^{III}$, $Fe^{III}$, $Ti^{IV}$, $Nb^V$, $Ta^V$, $W^{VI}$ и $Mo^{VI}$) positions in the known ВСПО compounds [1] is significant shorter, than the atoms with different valences list [2], which were on $A^i$ and $B^j$ positions in perovskite structure oxides.

BLPO are analogues of the Aurivillius phases. Their unit cell consists of alternating sheets of perovskite-like and bismuth-oxygen layer located between these sheets. The parallel layers are normal to the *c* axis. Almost all the members of contradictorily small BLPO family have ferroelectric phase transitions at rather high temperatures, the highest Curie temperature, $T_C$ = 1223 K, is observed for the $Bi_3TiNbO_9$ compound with *m* = 2. The preparation of each new Bi-containing layered perovskite-like oxide is a important event because it violates several principles of this layered structures formation, on the one hand, and with technological difficulties of their preparation, on the other hand.

The search for new compounds was made and several novel BLPO (Table) were synthesized [3] and the structural parameters, the phase transition temperatures and some physical properties were

determined. The correlations between ferroelectric phase transition temperatures of the known and novel Bi-containing perovskite-like oxides of the $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ type (BLPO), on the one hand, and the interatomic bond *A*-O strains, on the another hand, were constructed here.

Table 1 – Compounds, atoms $A^i$ and $B^j$, *m* values, their average pseudotetragonal cell parameters, interatomic A-O bond strains and phase transition temperatures of the novel BLPO по данным [3]

| № | Compound | $A^1$ | $A^2$ $A^3$ | $B^1$ | $B^2$ | $B^3$ | *m* | $\bar{a}_{pt}$, Å | $\delta_{Ai\text{-}O}$, % | $T_C$, K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Bi_2Bi_{0.25}Ca_{0.5}Na_{0.25}Nb_2O_9$ | $Bi_{0,25}$ | $Ca_{0.5}$ $Na_{0.25}$ | $Nb_2$ | - | - | 2 | 3.87 | -1.1 | 972 |
| 2 | $Bi_2Bi_5Ti_4NbO_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_4$ | Nb | | 2.5 | 3.84 | -2.0 | 1122 |
| 3 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.1}Nb_{0.8}W_{0.1}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.1}$ | $Nb_{0.8}$ | $W_{0.1}$ | 2.5 | 3,83 | -2.2 | 1099 |
| 4 | $Bi_2Bi_5Ti_{4,2}Nb_{0.6}W_{0.2}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4,2}$ | $Nb_{0.6}$ | $W_{0.2}$ | 2.5 | 3.83 | -2.2 | 1059 |
| 5 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.3}Nb_{0.4}W_{0.3}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.3}$ | $Nb_{0.4}$ | $W_{0.3}$ | 2.5 | 3.82 | -2.5 | 1043 |
| 6 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.4}Nb_{0.2}W_{0.4}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.4}$ | $Nb_{0.2}$ | $W_{0.4}$ | 2.5 | 3.82 | -2.5 | 1030 |
| 7 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.5}W_{0.5}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.5}$ | - | $W_{0.5}$ | 2.5 | 3.82 | -2.5 | 985 |
| 8 | $Bi_2Bi_5Ti_4TaO_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_4$ | Ta | - | 2.5 | 3,85 | -2.0 | 1060 |
| 9 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.1}Ta_{0.8}W_{0.1}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.1}$ | $Ta_{0.8}$ | $W_{0.1}$ | 2.5 | 3.84 | -2.0 | 1053 |
| 10 | $Bi_2Bi_5Ti_{4,2}Ta_{0.6}W_{0.2}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4,2}$ | $Ta_{0.6}$ | $W_{0.2}$ | 2.5 | 3.84 | -2.0 | 1035 |
| 11 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.3}Ta_{0.4}W_{0.3}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.3}$ | $Ta_{0.4}$ | $W_{0.3}$ | 2.5 | 3.84 | -2.0 | 1024 |
| 12 | $Bi_2Bi_5Ti_{4.4}Ta_{0.2}W_{0.4}O_{21}$ | $Bi_5$ | - | $Ti_{4.4}$ | $Ta_{0.2}$ | $W_{0.4}$ | 2.5 | 3.83 | -2.2 | 1010 |
| 13 | $Bi_2Na_{0,5}Bi_{2.5}Mn_{0,5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2.5}$ | $Na_{0.5}$ | $Mn_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | -2.0 | 947 |
| 14 | $Bi_2Bi_{2.5}Ca_{0,5}Co_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Ca_{0,5}$ | $Co_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.85 | 6.7 | 1044 |
| 15 | $Bi_2Bi_{2.5}Ca_{0,5}Ni_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2.5}$ | $Ca_{0,5}$ | $Ni_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | 6.7 | 1055 |
| 16 | $Bi_2Bi_{2.5}Ca_{0,5}Fe_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Ca_{0,5}$ | $Fe_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | 6.7 | 1051 |
| 17 | $Bi_2Bi_{2.5}Ca_{0,5}Ga_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2.5}$ | $Ca_{0,5}$ | $Ga_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | 6.7 | 1054 |
| 18 | $Bi_2Bi_{2.5}Sr_{0,5}Co_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Sr_{0,5}$ | $Co_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.85 | -0,57 | 882 |
| 19 | $Bi_2Bi_{2.5}Sr_{0,5}Ni_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2.5}$ | $Sr_{0,5}$ | $Ni_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | -0,57 | 898 |
| 20 | $Bi_2Bi_{2.5}Pb_{0,5}Cr_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Pb_{0,5}$ | $Cr_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | -3.9 | 838 |
| 21 | $Bi_2Bi_{2.5}$ $Pb_{0,5}Mn_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Pb_{0,5}$ | $Mn_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | -3.9 | 871 |
| 22 | $Bi_2Bi_{2.5}$ $Pb_{0,5}$ $Ga_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ | $Bi_{2,5}$ | $Pb_{0,5}$ | $Ga_{0.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 4 | 3.84 | -3.9 | 891 |
| 23 | $Bi_2Bi_{3.5}Ca_{0.5}Fe_{1.5}Ti_{3.5}O_{18}$ | $Bi_{3,5}$ | $Ca_{0.5}$ | $Fe_{1.5}$ | $Ti_{3.5}$ | - | 5 | 3.87 | 7.45 | 972 |
| 24 | $Bi_2Bi_2Sr_2Nb_4O_{18}$ | $Bi_2$ | $Sr_2$ | $Nb_4$ | - | - | 5 | 3.90 | 1.10 | 732 |
| 25 | $Bi_2Bi_{2.5}Sr_{1,5}Ti_{0,5}Nb_{3.5}O_{18}$ | $Bi_{2.5}$ | $Sr_{1,5}$ | $Ti_{0,5}$ | $Nb_{3.5}$ | - | 5 | 3.87 | 0.4 | 823 |
| 26 | $Bi_2Bi_3SrTiNb_3O_{18}$ | $Bi_{3.0}$ | Sr | Ti | $Nb_3$ | - | 5 | 3.86 | 0 | 963 |
| 27 | $Bi_2Bi_{3.5}Sr_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{2.5}O_{18}$ | $Bi_{3.5}$ | $Sr_{0.5}$ | $Ti_{1.5}$ | $Nb_{2.5}$ | - | 5 | 3.84 | -0.37 | 1063 |
| 28 | $Bi_2Bi_{3.75}Sr_{0.25}Ti_{1.75}Nb_{2.25}O_{18}$ | $Bi_{3.75}$ | $Sr_{0.25}$ | $Ti_{1.75}$ | $Nb_{2.25}$ | - | 5 | 3.83 | -0.7 | 1132 |
| 29 | $Bi_2Bi_4Ti_2Nb_2O_{18}$ | $Bi_4$ | - | $Ti_2$ | $Nb_2$ | - | 5 | 3.83 | -0.7 | 1188 |

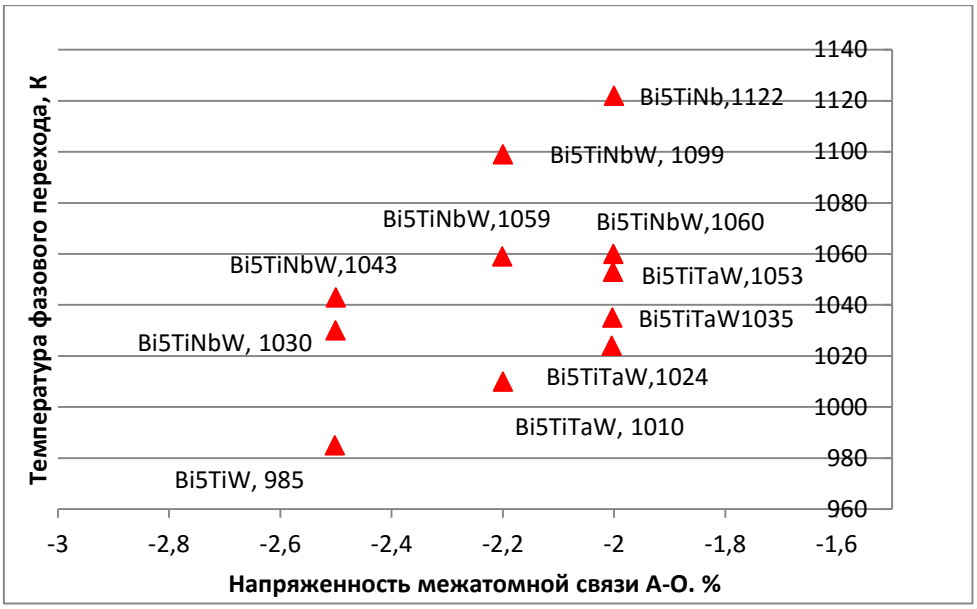



Figure – Correlation between ferroelectric phase transition temperatures and the interatomic bond *A*-O strains for BLPO with the atom *A* = Bi alone in the same concentration

. The interatomic bond *A*-O strains were calculated by using of the formula:

$$\delta_{A^i-O} = (L_{A^i-O} - L^0_{A^i-O})/L^0_{A^i-O}$$

where $L_{A^i-O} = \bar{a}_{эксп}/\sqrt{2}$ – the strained interatomic bond *A*-O length, $\bar{a}_{эксп}$ - experimental pseudotetragonal cell parameter, $L^0_{A^i-O}$ - the tabulated unstrained interatomic bond *A*-O lengths.

The correlations (Figure for example) between the ferroelectric phase transition temperatures of the known and novel Bi-containing perovskite-like oxides of the $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ type, on the one hand, and their interatomic bond *A*-O strains, on the other hand, are constructed to reveal the influence of the different atoms existence on positions *A* or *B* in the BLPO compounds on their phase transition temperature values.

The obtained data analysis shown that personally the addition of $W^{VI}$ atoms into positions $B^j$ in compounds of the groups from number 2 to number 12 with $m$ = 2,5 leads to the phase transition temperature (See Table) reducing, when their concentration rises in presence of second atom *B* = Nb or Ta at constant third atom *B* = Ti. As distinct from that fact, $Ca^{II}$, $Sr^{II}$ and $Bi^{III}$ atoms in the positions $A^i$ existence in the another groups of novel compounds (See the same Table) leads to high phase transition temperature values. The additions of the another atoms into the positions $A^i$ and $B^j$ only reduce the corresponding BLPO ferroelectric phase transition temperature values.

Nevertheless, the $Pb^{II}$ atoms existence in the another compounds almost don't lead to phase transition temperature elevation. The influence on the phase transition temperatures values of the atoms Cr, Co, Ni, Fe, Ga and Mn on the positions $B^j$ with the different valences is little for the corresponding BLPO groups.

REFERENCES

[1] Geguzina G.A., Fesenko T.G. and Shuvaeva E.T. – Ferroelectrics. 1995, V.167, P. 311-320.

[2] Fesenko E.G. Perovskite Family and Ferroelectricity – M.: "Atomizdat"- 1972. – 248 p.

[3] Zubkov S.V. Structure and Dielectric Properties of the Bi-containing Layered Perovskite-like Oxides - Avtoreferat of the Thesis – South Federal University. Rostov-on-Don – 2016 – 25 c.

# НАПРЯЖЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ИХ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

**Г.А. Гегузина**

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194, e-mail:* gal-geg@ip.rsu.ru

Построены новые корреляции между напряженностями межатомных связей твёрдых растворов двойных перовскитов нескольких бинарных систем, с одной стороны, и величинами температур первых фазовых переходов в них $T_c$ – с другой, на основе ранее построенных подобных корреляций для индивидуальных двойных перовскитов в виде полиномов, коэффициенты которых вычислены с использованием метода наименьших квадратов. Построенные полиномы закономерно описывают эти корреляции с расхождением между рассчитанными по ним и экспериментальными значениями $T_c$ не более 50 К.

# INTERATOMIC BOND STRAINS OF THE BINARY PEROVSKITE OXIDES SOLID SOLUTIONS AND THEIR PHASE TRANSITIONS

**G.A. Geguzina**

*Research Institute of Physics of South Federal University, Russia, 344090, Rostov-on-Don, Стачки Ave, 194, e-mail:* gal-geg@ip.rsu.ru

Novel correlations between the interatomic bond strains of several binary systems solid solutions, on the one hand, and their phase transition temperatures, on the other hand, are constructed by using of the early constructed correlations between the individual perovskites calculated interatomic bond strains and their phase transition temperatures with the coefficients which calculated by the least-square method. These polynomials regularity describe constructed correlations with the divergences of the calculated and experimental $T_c$ values not higher of 50 K.

Рассматриваются несколько известных бинарных систем твёрдых растворов (ТР) на основе наиболее изученных сегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $KNbO_3$ и антисегнетоэлектриков $PbSnO_3$, $PbHfO_3$ и $PbZrO_3$, являющихся двойными оксидами со структурой перовскита (ОСП). Температуры первых сегнетоэлектрических фазовых переходов этих ОСП и электрофизические свойства, им сопутствующие, в рассматриваемых системах ТР на основе каждого из них с увеличением содержания второго компонента закономерно изменяются, но по-разному, в зависимости от состава второго компонента, природы и величины температуры его ФП. У некоторых из рассматриваемых компонентов $ABO_3$ имеется по 2 или больше ФП различной природы. Здесь мы рассмотрим влияние квазинепрерывного замещения атомов *A* или/и *B* в $ABO_3$, в основном, на температуру ФП из параэлектрической в сегнетоэлектрическую и/или антисегнетоэлектрическую фазу.

В моих работах уже неоднократно рассматривался вопрос о влиянии на температуру фазового перехода дискретной замены одного атома на другой, то есть от одного до другого индивидуального соединения без создания ТР. Полностью заменяя один или оба атома *A* и/или *B* в его перовскитной решётке на другие, мы можем видеть, как изменяется температура их ФП одной и той же природы. Такое рассмотрение приводит к тому выводу, что температуры первых ФП различных перовскитов находятся в своих определённых пределах. Например, самая высокая температура сегнетоэлектрического ФП принадлежит $PbTiO_3$ ($T_c$ = 765 К), а самая низкая – $BaTiO_3$ ($T_c$ = 393 К). Для антисегнетоэлектриков характерны более высокие, чем у сегнетоэлектриков, температуры ФП с максимумом у $CdTiO_3$ с $T_c$ = 1223 К и минимумом $T_c$ = 400 К у $PbSnO_3$.

В дальнейшем оказалось, что такой параметр их перовскитных решёток, как напряжённость межатомной связи *A*-O для возникновения различных ФП в двойных ОСП тоже имеет определённые пределы, абсолютно без перекрывания друг с другом (рис. 1), которого

можно было бы и ожидать. Рассчитанные *a'priori* по упругой модели перовскитной решётки напряженности межатомных связей *A*-O, $\delta_{AO}$, у сегнетоэлектриков $ABO_3$ находятся в пределах $\delta_{AO}$ = -2,8…-0,1, а у антисегнетоэлектриков $ABO_3$ - в пределах $\delta_{AO}$ = 2…15, которые тоже не перекрываются между собой. Эти факты изображены на схеме (рис. 1) и диаграмме (рис. 2). Случайно или не случайно, но промежуток между этими пределами принадлежит $SrTiO_3$ и $KTaO_3$ с низкими температурами ФП. На схеме распределения различных ФП (см. рис. 1) по величинам $\delta_{AO}$, естественно, они находятся между двумя типами ФП: СЭ и АСЭ. Их твёрдые растворы должны бы находиться и на схеме и на рис. 2 между своими компонентами.

Чтобы это показать, необходимо найти место на диаграмме ($T_c$, $\delta_{AO}$) (см. рис. 2) для твёрдых растворов на основе знаменитых сегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $KNbO_3$, чему и посвящена данная работа, чтобы во-первых, уточнить построенные ранее корреляции для индивидуальных ОСП а во-вторых, попытаться описать эти корреляции, поддержанные данными для твёрдых растворах, полиномами различной степени. Таким образом, цель исследования: выявить тенденции изменения величин $T_c$ при квазинепрерывном изменении состава в бинарных ТР одной системы, при квазинепрерывном постепенном изменении состава от одного СЭ до другого в ней и затем от сегнетоэлектрика к антисегнетоэлектрику в другой системе ТР, а также в системе ТР между двумя антисегнетоэлектриками, то есть с ФП той же природы.

Параметры решётки в каждом из рассматриваемых ТР как-то закономерно изменяются, поэтому изменяются и напряженности их межатомных связей $\delta_{AO}$ от величины, характерной первому компоненту (табл. 1) к $\delta_{AO}$ второго компонента, но как? Накладывается ли тренд этого изменения на тренд изменения температуры $T_c$, полученный (см. рис. 2) при дискретном изменении соответствующих составов? И если второй компонент не сегнетоэлектрик, а, например, антисегнетоэлектрик, что будет происходить на соответствующей фазовой диаграмме ТР.

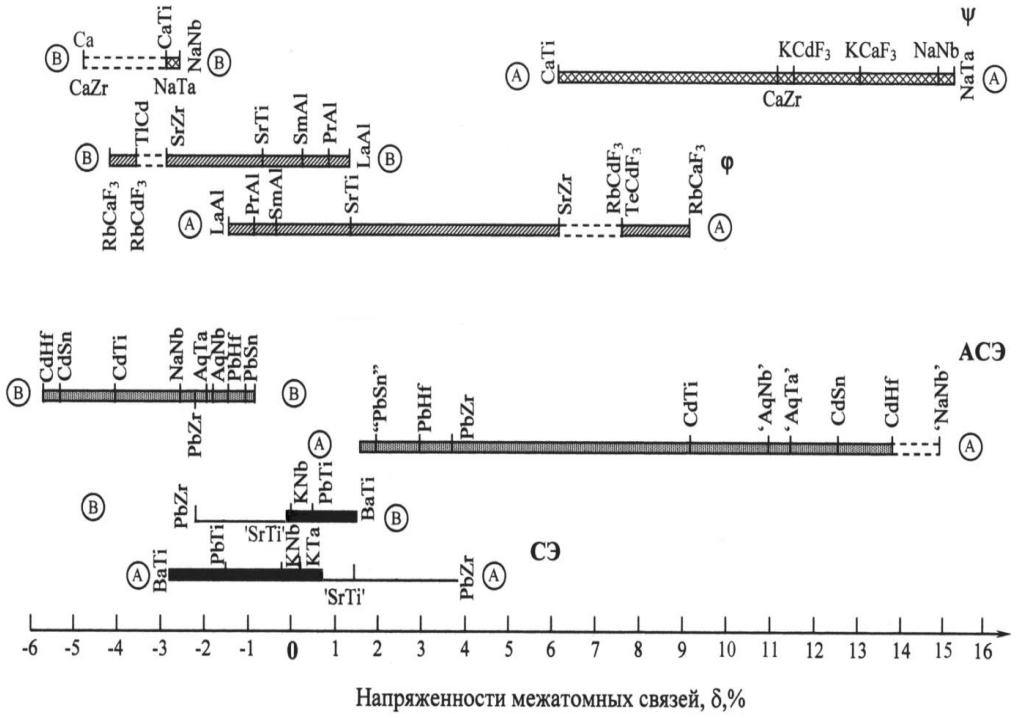



Рисунок 1 – Интервалы изменения напряженностей межатомных связей в двойных перовскитах от соединения к соединению с ФП одной природы: сегнетоэлектрическими (СЭ), антисегнетоэлектрическими (АСЭ) и ротационными различного типа (φ и ψ)

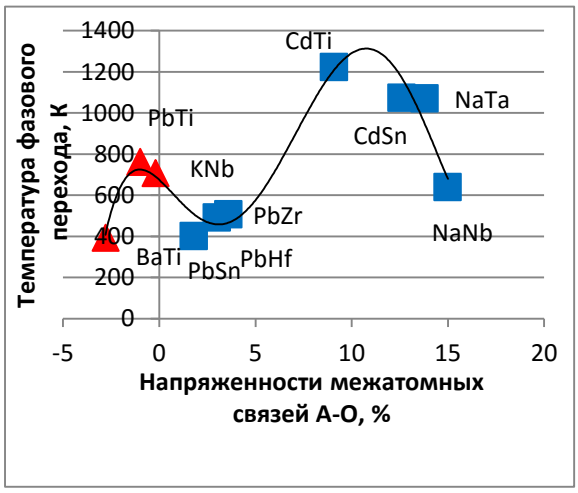



Рисунок 2 – Зависимость температуры ФП двойных ОСП: сегнетоэлектриков (треугольники) и антисегнетоэлектриков (квадраты) от рассчитанных напряжённостей межатомных связей *A*-O

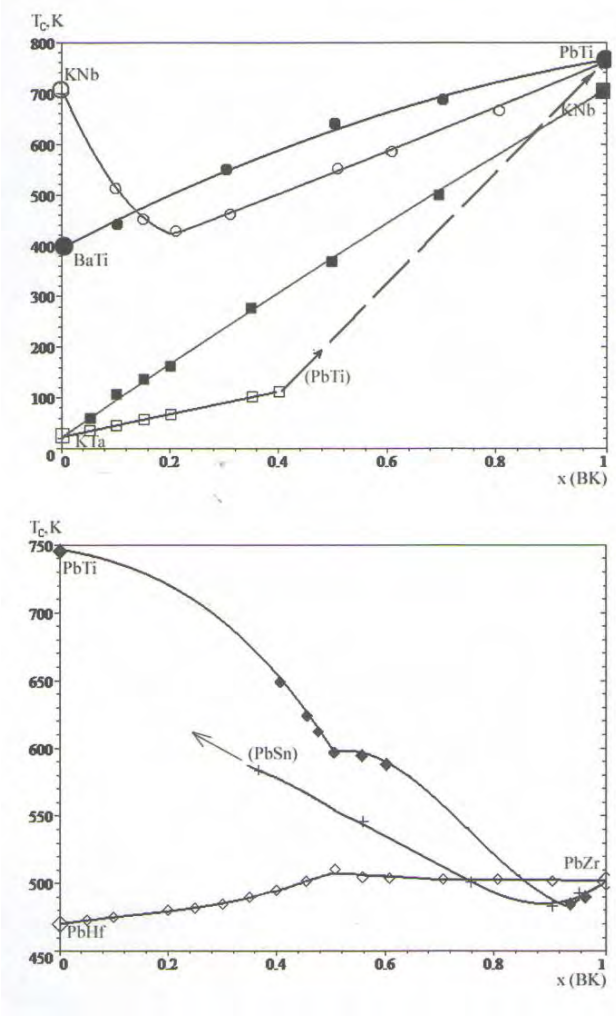



Рисунок 3 – Зависимости температур ФП в различных системах ТР двойных перовскитов: компоненты указаны ближе к осям

Можно попробовать построить необходимые корреляции, используя как рассчитанные величины $\delta_{AO}$, так и определённые из экспериментальных средних параметров перовскитных ячеек самих реальных ТР. При знании этой тенденции изменения температуры ФП различной природы, может быть, станет возможным предсказывать тренд изменения $T_c$ различных ФП ещё неисследованных ТР, используя при этом только расчётные значения их $\delta_{AO}$, которые можно определить *a'priori*.

В рассматриваемых системах реальных ТР $BaTiO_3$-$PbTiO_3$; $PbTiO_3$-$KNbO_3$; $KNbO_3$-$KTaO_3$; $PbHfO_3$-$PbZrO_3$; $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ и других на зависимостях температуры ФП от концентрации второго компонента, построенных по известным экспериментальным данным, температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов изменяются по-разному (рис. 3). Ещё ранее было выяснено, что в системах ТР, в которых крайние компоненты имеют одинаковые типы структуры, общие атомы *A* или *B* и одинаковые валентности замещаемых атомов и схожую природу ФП, часто имеют прямолинейные зависимости $T_c$ от концентрации второго компонента (см. рис. 3). Если хотя бы одно из этих условий отсутствует, то эта зависимость сложнее. Интересно посмотреть, учитывая, что от концентрации второго компонента ТР

изменяется средний параметр перовскитовой ячейки твёрдых растворов, а следовательно, по-своему изменяется и напряженность межатомной связи А-О в ТР, как изменяется $T_C$.

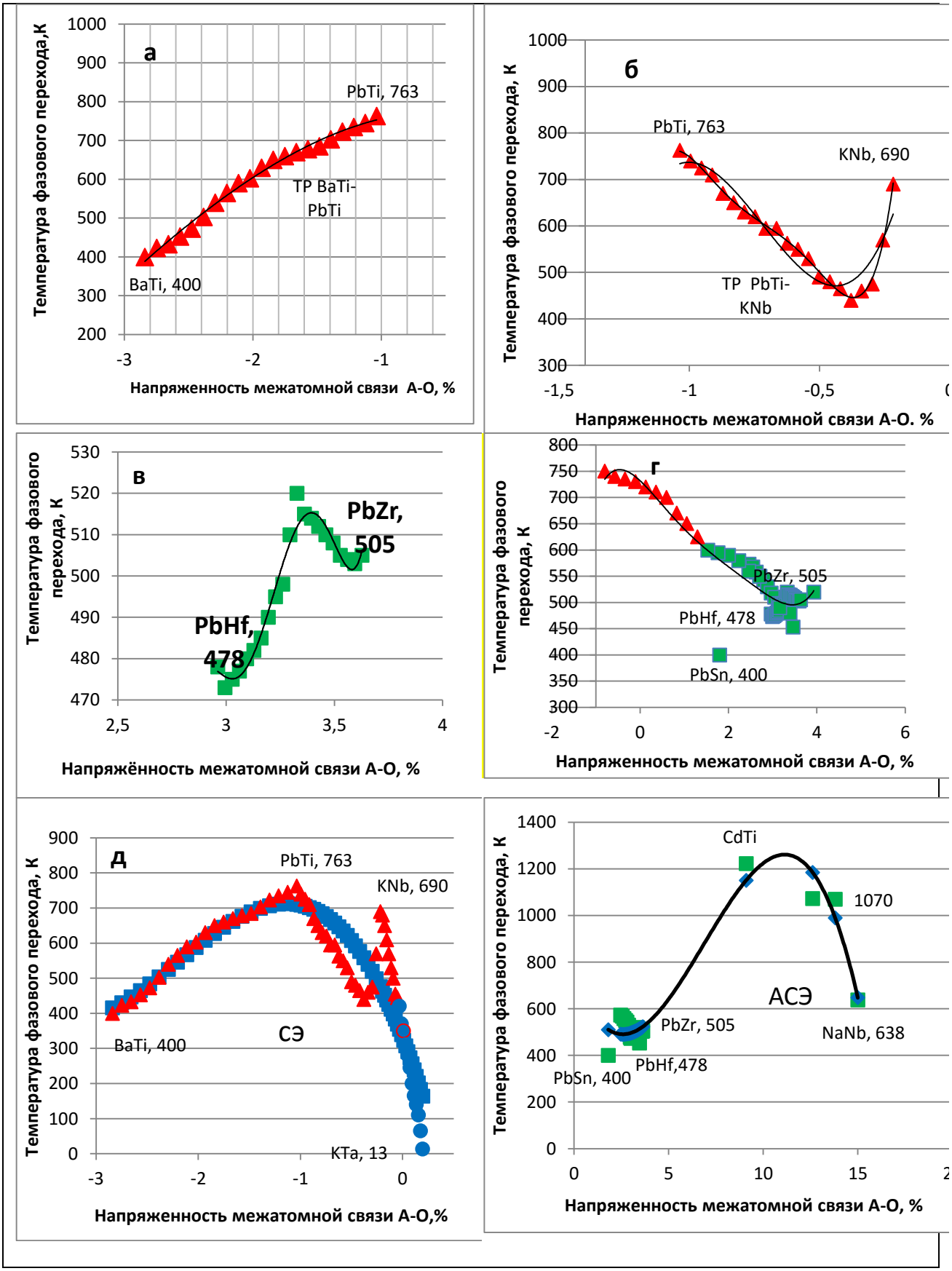


Рисунок 4 – Зависимости температур первых сегнетоэлектрических (а и б, красные треугольники) или антисегнетоэлектрических (в или г, зелёные квадратики) фазовых переходов двойных перовскитов и их двойных твёрдых растворов от напряжённостей межатомных связей A-O в них

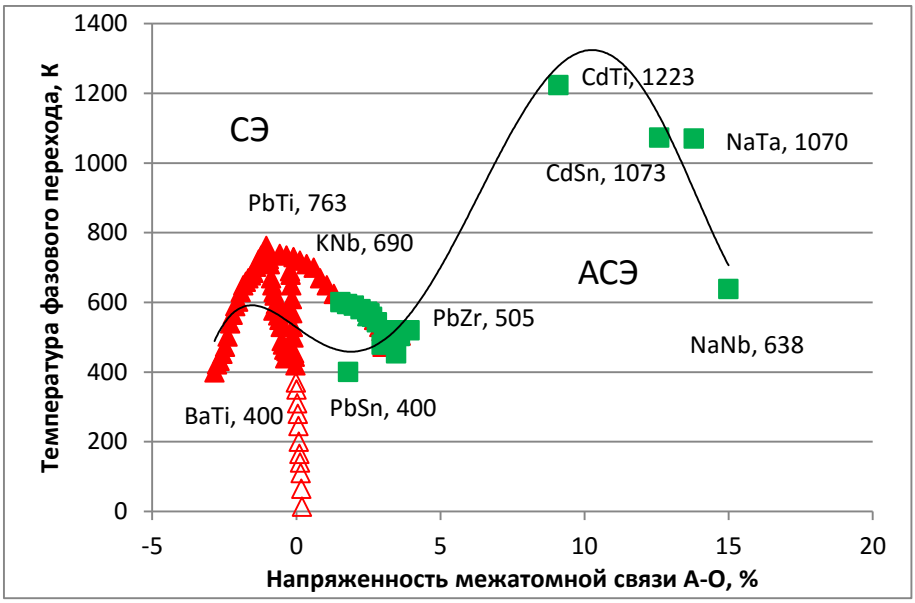



Рисунок 5 - Зависимости температур сегнетоэлектрических (красные треугольники) и антисегнетоэлектрических (зелёные квадраты) фазовых переходов двойных перовскитов и их твёрдых растворов от напряженностей межатомной связи *A*-O в них

Интересно посмотреть, учитывая, что от концентрации второго компонента ТР изменяется средний параметр перовскитовой ячейки твёрдых растворов, а следовательно, по-своему изменяется и напряженность межатомной связи A-O в ТР, как и изменяется $T_C$.

Для этого построены новые корреляции между напряженностями межатомных связей нескольких бинарных систем твёрдых растворов двойных оксидов со структурой перовскита на основе сегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $KNbO_3$ и антисегнетоэлектриков $PbSnO_3$, $PbHfO_3$ и $PbZrO_3$, с одной стороны, и величинами температур первых фазовых переходов в них – с другой. Получено, что точки фазовых переходов рассматриваемых ТР укладываются (рис. 5) в соответствующий тренд изменения температур ФП от первого до второго компонента. Наилучшим образом общая зависимость для сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков вместе с твёрдыми растворами между ними описывается полиномом степени 5, как и зависимость температур первого ФП от напряжённостей межатомных связей для игдивидуальных соединений (см. рис. 2), но с другими коэффициентами.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ И НАПРЯЖЁННОСТИ ИХ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

**Г.А. Гегузина, И.А. Андрюшина**

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194, e-mail:* geguzina@sfedu.ru

Объекты исследования: твёрдые растворы системы ЦТС (PZT), одной из наиболее изученных систем и не только потому, что эти растворы (1-x)$PbZrO_3$ – x$PbTiO_3$ широко используются как основы известных керамических материалов для электроники, но и потому очень подробно изучены. Зависимости температур фазовых переходов от напряженностей межатомных связей A-O в них, рассчитанных с использованием квазиупругой модели перовскитной структуры построены ранее, а такой зависимости, построенной по экспериментальным данным – нет. Здесь такая зависимость построена, и выявлено, что она довольно монотонная.

## PHASE DIAGRAM OF SOLID SOLUTIONS OF SYSTEM $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ AND THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS

**G.A. Geguzina, I.A. Andryushina**

*Research Institute of Physics of South Federal University, Russia, 344090, Rostov-on-Don, Stachki Ave, 194, e-mail:* geguzina@sfedu.ru

Research objects: solid solutions of the system PZT, well-known system because these solid solutions (1-x)$PbZrO_3$ – x$PbTiO_3$ have wide application range by way of the basis of the ceramic materials for electronics and studied in detail. The phase transition temperature dependences on the calculated with using the quasi-elastic perovskite structure model interatomic bond *A*-O strains were constructed, but they were not constructed with using of the experimental data. In the study such dependences are constructed. Now it has constructed, and it is established that it is rather monotonous.

Объектами исследования являются твёрдые растворы системы ЦТС (PZT). Когда мы рассматривали температуры фазовых переходов и их зависимости от напряженностей межатомных связей *A*-O для различных систем эта система особо не выделялась. Тем не менее, она является одной из наиболее изученных систем твёрдых растворов и не только потому, что эти растворы (1-x)$PbZrO_3$ – x$PbTiO_3$ широко используются как основы известных керамических материалов для различных применений, но и потому, что очень подробно изучены. Экспериментальные данные мы брали, в основном, из диссертации Андрюшиной И.А. [1], где изучена реальная фазовая диаграмма этой системы. Напряжённости межатомных связей Pb-O рассчитывались по формуле:

$$\delta_{Pb-O} = (L_{Pb-O} - L^0_{Pb-O})/L^0_{Pb-O},$$

где

$$L_{Pb-O} = \bar{a}_{эксп}/\sqrt{2}$$

$\bar{a}_{эксп} = \sqrt[3]{V_{zx}}$. Атом *A* – общий атом Pb для компонентов этих ТР, поэтому межатомная связь Pb-O и её напряженность изменяется плавно от состава твёрдого раствора. Речь идёт только о зависимости температуры первого сегнетоэлектрического фазового перехода.

Зависимость температуры фазовых переходов твёрдых растворов системы ЦТС от напряженностей межатомных связей, построенная по экспериментальным данным (рис. 1), может быть близка к построенной по расчётным данным (рис. 2), а особенности её морфотропной области (МО) может и проявить. Реальная фазовая диаграмма, в том числе зависимость температуры первого сегнетоэлектрического фазового перехода на ней, сложная, поэтому экспериментальная зависимость от напряженности межатомной связи Pb-O не такая плавная, как рассчитанная зависимость (см. рис 2). Построенная от напряженности

межатомной связи расчетная зависимость тоже, как и экспериментальная, имеет некоторые тенденции к образованию минимума где-то в середине системы, где имеется МО, а затем – и к спаду с дальнейшим небольшим подъёмом температуры ближе к $PbZrO_3$.

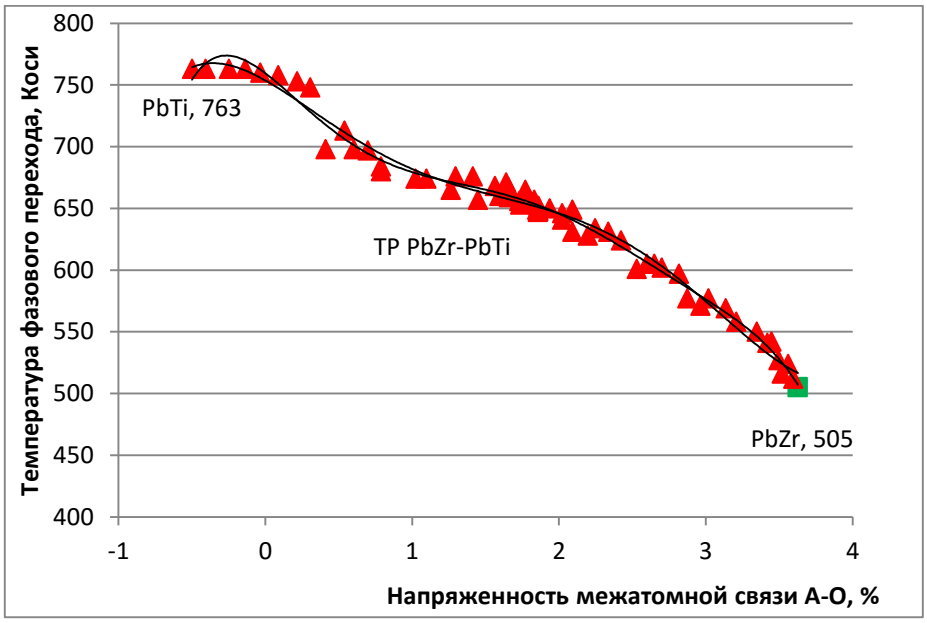



Рисунок 1 – Зависимость температуры фазового перехода твёрдых растворов $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ от экспериментальных напряжённостей межатомных связей *A*-O

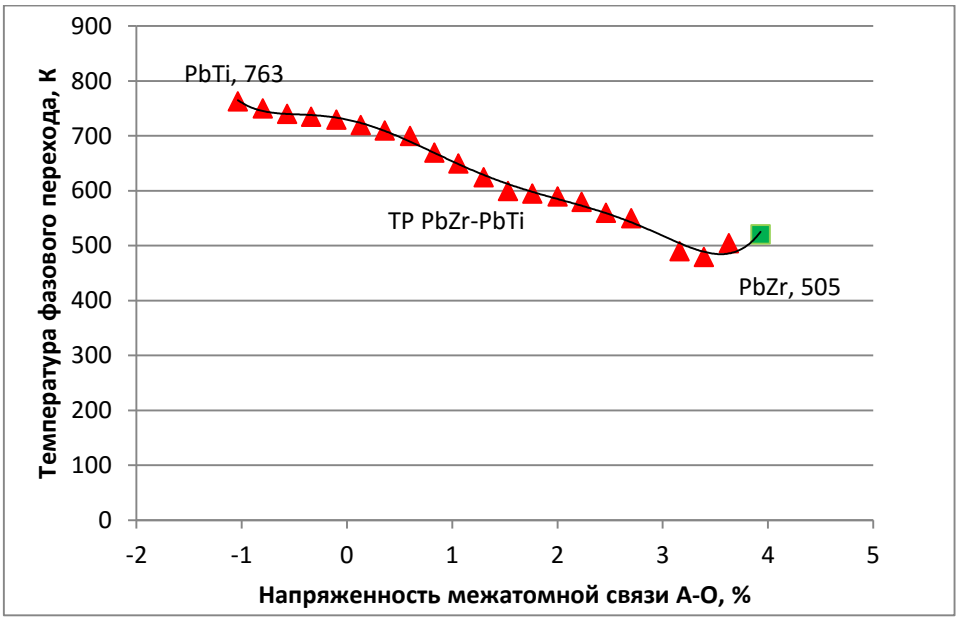



Рисунок 1 – Зависимость температуры фазового перехода твёрдых растворов $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ от расчётных напряжённостей межатомных связей *A*-O

Наилучшим образом обе зависимости $Tc = f(\delta_{AO})$, построенные как по расчётным, так и по экспериментальным данным, аппроксимируются полиномом степени 6, учитывая сложный рельеф реальной фазовой диаграммы, приведенный в работе [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая и проектная части гос. задания).: тема № 1927 «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения

электромагнитных волн СВЧ диапазона, характеризующихся особыми электрическими, магнитными и сегнетоэластическими свойствами (моно-, поликристаллы, низко- и наноразмерные гетеросистемы, фононная керамика, композиты); тема 213.01-2014/012-ВГ «Неупорядоченные системы с ионами 3d-металлов: фазовые состояния твердых растворов, структура кластерных, доменных комплексов и наноразмерных областей, проявляющих пьезоэлектрический и магнитоэлектрический эффекты. Новые материалы для энергонезависимых устройств памяти произвольного доступа»; Задание № 3.1246.2014/К «Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли» – к интеллектуальным материалам».

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

[1] Андрюшина И.А. Система ЦТС: Реальная диаграмма состояний и особенности электрофизических свойств. – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2010 – 247 с.

# ЛОКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ В ИДЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ОКИСЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

**К.Ю. Гуфан[1,2], Ю.М. Гуфан[1,3]**
*[1]Отдел теоретической физики НИИ физики*
*ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», г. Ростов-на-Дону*
*[2]ФГАНУ НИИ Спецвузавтоматика, г. Ростов-на-Дону*
*[3] ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский госуниверситет», г. Нальчик*

*Konstantin.gufan@gmail.com*

Наилучшие электродинамические характеристики проявляют многокомпонентные сложные окислы (соединения) типа $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и / или твердые растворы переменного состава типа $PbZ_{1-x}Ti_xO_3$ . Решена задача распределения ионов $B^{/}$ и $B^{//}$ в частично упорядоченных твердых растворах. Рассматриваются структуры твердых растворов, которые могут быть получены из идеальной структуры перовскита при переходах близких к переходам второго рода.

# THE LOCAL DISTRIBUTION OF DIFFERENT IONS IN IDEAL SOLID SOLUTIONS OXIDES WITH PEROVSKITE–LIKE STRUCTURE

**K.Yu. Gufan[1,2] , Yu.M. Gufan[1,3]**
*[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*

The best multicomponent electromagnetic characteristics exhibit complex oxides (compounds ) type $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ , and / or solid solutions of varying composition such $PbZ_{1-x}Ti_xO_3$. The problem of the ion distribution $B^{/}$ $B^{//}$ and in the partially ordered solid solutions . We consider the structure of the solid solutions , which can be obtained from the ideal perovskite structure during transitions close to second-order transitions .

Электродинамические характеристики сложных окислов и их твердых растворов сильно коррелируют с их локальной структурой [1]. Так, релаксорные характеристики свинецсодержащих перовскитов (в частности $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) объясняются наличием в них химически упорядоченных (по типу 1:1) наноразмерных регионов и полярных кластеров [2-4].

Экспериментальное доказательство существования упорядоченных нанорегионов и полярных кластеров нельзя признать безупречным. В настоящее время даже неясно являются ли «полярные кластеры» и нестехиометрически упорядоченные нанорегионы одним и тем же объектом, или полярные области локализованы в неупорядоченной матрице.

В [5] был предложен механизм, согласно которому, за счет деформационных взаимодействий между ячейками твердого раствора разной симметрии, могут образовываться, как упорядоченные наноразмерные регионы, так и сегнетоэлектрически упорядоченные кластеры. Основой для построений [5] явилось доказательство того, что хаотическое распределение в твердом растворе (или соединении) ионов $B^{/}$ и $B^{//}$ при химическом составе $AB^{/}_xB^{//}_{1-x}O_3$ и усредненной симметрии монокристалла $G_0$, приводит к тому, что подавляющее большинство элементарных ячеек, составляющих кристалл, имеет симметрию $G_i$, более низкую, чем симметрия усреднённого кристалла: $G_i \subset G_0$.

Идеальный перовскит с химическим составом $ABC_3$ характеризуется симметрией $O_h^1$. Введём в рассмотрение декартову систему координат, начало которой разместим в центре равновесного положения иона B, а оси координат направим вдоль осей четвертого порядка группы симметрии кристаллического класса $O_h$. Тогда окажется, что ионы A заполняют правильную систему точек (ПСТ) 1(b) с координатами $[\tau,\tau,\tau]$, где $\tau = a/2$ и a – размер ребра кубической элементарной ячейки. Ионы B распределены по ПСТ 1(a) [0,0,0], а ионы C по ПСТ

3(c) {[0,τ,τ]; [τ,0, τ]; [τ,τ, 0]}. Здесь приняты обозначения ПСТ, совпадающие с обозначениями [6]. В твердом растворе (или не стехиометрическом соединении) состава $AB'_x B''_{1-x}C_3$ ионы $B'$ и $B''$ упорядоченно или неупорядоченно распределены по ПСТ 1(a). В силу того, что взаимодействие между ионами A и $B'$ отличается от взаимодействия между ионами A и $B''$, кристаллическое поле в центре каждой элементарной ячейки может иметь симметрию более низкую, чем кубическая симметрия $O_h$ , характерная для поля в ячейке идеального перовскита. Это приводит: i) к спонтанным смещениям ионов A; ii) к деформациям усредненной элементарной ячейки, совместимым с ее реальной симметрией, определяемой химическим составом, iii) к жёстко определённым ("сильным") кинематическим корреляциям состава и симметрии соседних ячеек[1].

Минимизация энергии деформации ячеек, составляющих кристалл, приводит к тому, что в истинно равновесном состоянии ячейки, имеющие совместимые деформации и конфигурации в расположении атомов, должны группироваться в отдельные домены. Поскольку деформации в такой модели (модели первого приближения по [5,7]) обусловлены локальным распределением ионов $B'$ и $B''$ по узлам решетки, то деформации одновременно являются причиной возникновения диффузии химических элементов $B'$ и $B''$, приводящей к распределению ионов по узлам решетки, минимизирующем значение свободной энергии с учетом деформационных и кулоновских взаимодействий. На диффузию и локальные деформации существенное влияние оказывают, раннее не учитывавшиеся кинематические корреляции. В свою очередь локальные деформации элементарных ячеек и спонтанные смещения ионов A являются предметом тщательного исследования в рентгеноструктурном анализе сложных окислов со структурой перовскита [8-13]. Таким образом, локальное распределение ионов $B'$ и $B''$ по ПСТ 1(a) в группе симметрии идеального перовскита является ключем к раскрытию природы сразу нескольких эффектов, проявляющихся в рентгенодифрактограммах [2-5, 7-13]. Поэтому мы продолжили детализацию модели [5] в работах, посвященных как вычислению фактора Дебая – Валлера [14], так и приложению модели к интерпретации имеющихся у нас монокристальных экспериментальных данных [7,15][2]. Данная работа является продолжением исследований [5,7,14-15]. Если в рамках модели первого приближения в [5,14-15] исследовались в основном локальные структуры неупорядоченных твердых растворов окислов со структурой перовскита, то в этой работе приведены формулы, позволяющие вычислять особенности картины рентгеноструктурных рефлексов, обусловленные частично упорядоченным распределением ионов $B'$ и $B''$. Так же приведены иллюстрации размещения доменов разного состава.

Ниже приведены некоторые результаты вычислений вероятностей распределения ионов $B'$ и $B''$ в частично упорядоченных твердых растворах, тип упорядочения которых может быть получен в результате фазовых переходов второго рода или переходов, близких ко второму роду, с понижением симметрии идеального перовскита [16]. К таким упорядочениям могут быть отнесены только те, для которых ведущий (собственный) параметр порядка преобразуется по представлениям $R_4$, $M_7$ и $X_6$ группы $O_h^1$. Здесь приняты следующие обозначения представлений. Заглавные буквы X, M, R обозначают соответствующие точки в зоне Бриллюэна $O_h^1$ [6], т.е. определяют звезду вектора $\vec{k}$ [17-18]. Индекс 4,7,6 это номер малого представления звезды вектора $\vec{k}$ по [6]. Рассмотрим расширенную элементарную ячейку [18] группы $O_h^1$, позволяющую описать все фазовые переходы, при которых ведущие первичные [19] или иначе собственные [20] параметры порядка характеризуются звездами векторов $\vec{k}$, заканчивающимися в Г, R, M и X точках зоны Бриллюэна. В эту ячейку попадает восемь позиций, принадлежащих ПСТ 1(a) $O_h^1$ [21]:

---

[1] Поясним примером. Если все вершины ячейки заняты ионами $B'$, то ячейки, имеющие с этой ячейкой общую грань, содержат как минимум четыре иона $B'$ на одной из граней, и могут иметь 5структур из 22, возможных в общем случае, независимо от характера межатомных взаимодействий.

[2] В теории, развитой в [7], было учтено то, что модель имеет ограниченную точность. Поэтому учитывать следует только те утверждения теории, надежность которых превышает ошибку, заложенную в постулатах модели. Учет этого, тривиального утверждения, значительно улучшил сходимость теоретической интерпретации рентгеноструктурных данных.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | (0,0,0) | 3. (0,a,0) | 5. (0,0,a) | 7.(0,a, a) | |
| 2. | (a,0,0) | 4. (a,a,0) | 6. (a,0,a) | 8. (a,a,a) | (1) |

С одномерным представлением $R_4$ связан единственный вариант упорядоченного расположения ионов типа B т.е. $B^{/}$ и $B^{//}$. Рассмотрим кристаллическую решетку перовскита с полностью упорядоченным по типу $R_4$ расположением ионов $B^{/}$ и $B^{//}$ по ПСТ 1(a) группы $O_h^1$. Для того, чтобы такое полное упорядочение могло быть достигнуто, состав твердого раствора или соединения должен быть $AB^{/}_{1/2}\,B^{//}_{1/2}O_3$. При полном упорядочении по типу $R_4$ ПСТ 1(a) группы $O_h^1$ расслаивается на две ПСТ группы $O_h^5$: 4(a) (000) и 4(b) (τ,τ,τ), локальная симметрия которых $O_h$ (рис. 1a)). Симметрия поля на ионе A, очевидно, снижена до $T_d$ .

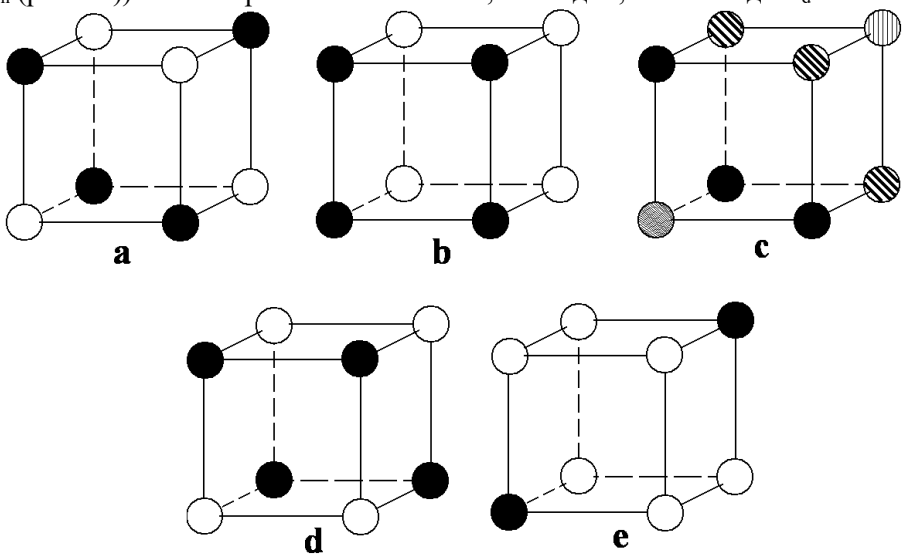



**Рис.1.** Возможное взаимное расположение ионов $B^{/}$ и $B^{//}$, установившееся после перехода 2-го рода типа упорядочения в твёрдых растворах ОСП стехиометрического состава.

На рис.1a характер распределения $B^{/}$ и $B^{//}$ по узлам кристаллической решетки, принадлежащим ПСТ 1(a) группы $O_h^1$ условно обозначен расположением пустых и зачерненных сфер по восьми углам кубических элементарных ячеек.

Поскольку в моделях первого приближения корреляции в расположении ионов $B^{/}$ и $B^{//}$ в соседних ячейках не учитываются, то получаем следующие значения для вероятностей реализации различных симметрий кристаллического поля в центре кубического (или слегка искаженного при более точном описании) объема:

$$\mathrm{P}(\mathrm{O}_h) = (4c^4 - 8c^3 + 20c^2 - 8c^2\sqrt{2} - 4c^2R^2 - 16c + 8c\sqrt{2} + 4cR^2 + 4 - 2\sqrt{2}$$
$$- 2R^2 + R^4)\,(R^4 - 2R^2 + 4 + 2\sqrt{2} - 16c - 8c\sqrt{2} + 4cR^2 + 20c^2 + 8c^2\sqrt{2}$$
$$- 4c^2R^2 - 8c^3 + 4c^4)/8$$

$$\mathrm{P}(T_d) = (4c^4 - 8c^3 + 4c^2 - 4c^2R^2 + 4cR^2 + 6R^2 + 4R^2\sqrt{2} + R^4)$$
$$(R^4 + 6R^2 - 4R^2\sqrt{2} + 4cR^2 - 4c^2R^2 + 4c^2 - 8c^3 + 4c^4)/8$$

$$\mathrm{P}(\mathrm{D}_{3,d}) = (4c^4 - 8c^3 + 12c^2 - 4c^2R^2 - 8c + 4cR^2 + R^4 - 2R^2 + 2)\,(2c + \sqrt{2}R)$$
$$(2c - \sqrt{2}R)\,(2c - 2 + \sqrt{2}R)\,(2c - 2 - \sqrt{2}R)/8$$

$$\mathrm{P}(\mathrm{D}_{2,h}) = \frac{3\,(2c + \sqrt{2}R)^2\,(2c - 2 - \sqrt{2}R)^2\,(2c - \sqrt{2}R)^2\,(2c - 2 + \sqrt{2}R)^2}{128}$$

$$P(C_{3,v}) = 8c - 56c^2 + 176c^3 - 312c^4 + 336c^5 - 224c^6 + 96c^7 - 24c^8 - 24cR^2$$
$$+ 96c^2R^2 + 4R^2 - 2R^4 - 192c^3R^2 + 12cR^4 + 216c^4R^2 - 48c^2R^4 - 144c^5R^2$$
$$+ 72c^3R^4 + 48c^6R^2 - 36c^4R^4 - 12cR^6 + 12c^2R^6 - 2R^6 - \frac{3}{2}R^8$$
$$P(C_{2,v}) =$$
$$3(4c^4 - 8c^3 + 12c^2 - 4c^2R^2 - 8c + 4cR^2 + R^4 - 2R^2 + 2)(-2c + 2c^2 - \eta^2)^2$$
$$P(C_s) = -3(12c^4 - 24c^3 - 12c^2R^2 + 20c^2 + 12cR^2 - 8c + 3R^4 - 6R^2)$$
$$(2c + \sqrt{2}R)(2c - \sqrt{2}R)(2c - 2 + \sqrt{2}R)(2c - 2 - \sqrt{2}R)/8$$
$$P(C_{4,v}) = \frac{3(2c + \sqrt{2}R)^2(2c - 2 - \sqrt{2}R)^2(2c - \sqrt{2}R)^2(2c - 2 + \sqrt{2}R)^2}{128}$$
$$P(C_2) = \frac{3(2c + \sqrt{2}R)^2(2c - 2 - \sqrt{2}R)^2(2c - \sqrt{2}R)^2(2c - 2 + \sqrt{2}R)^2}{32} \qquad (2)$$

При записи (2) учтено, что узлы с номерами 1, 4, 6, 7 характеризуются вероятностью заполнения ионами $B'$ $P_1(B') = c + R/\sqrt{2}$, а узлы номер 2, 3, 5, 8 характеризуются

$P_2(B') = c - R/\sqrt{2}$. Здесь R - величина параметра порядка, характеризующего степень упорядочения по типу $R_4$. В связи с условиями $1 \geq P_i \geq 0$ получаем, что достижимая степень упорядоченности не распадающихся твердых растворов определяется концентрацией ионов$c$:если $c < 0{,}5$, то $-c < R/\sqrt{2} < 1 - c$ и $c - 1 < R/\sqrt{2} < c$, еслис>0,5.

Следующие по простоте упорядочения в распределении ионов $B'$ и $B''$ соответствуют звезде вектора $\vec{k}$, заканчивающегося в точке X зоны Бриллюэна. Одно из двух возможных упорядочений, которые могут быть получены в результате перехода 2-го рода, соответствует тому, что упорядоченное состояние описывается одним лучом звезды вектора $\vec{k}$, принадлежащим точке X зоны Бриллюэна. В этой структуре, условно изображенной на рис.1b, $P_1 = P_2 = P_5 = P_6 = c + X_3/\sqrt{8}; P_3 = P_4 = P_7 = P_8 = c - X_3/\sqrt{8}$. Заметим, что это упорядочение соответствует удвоению периода кристаллической решетки вдоль одной из осей координат. В связи с этим, несмотря на то, что (глобальная) группа симметрии кристалла при этом содержит инверсию координат ($G_1 = D_{4h}^1$), симметрия каждой элементарной ячейки исходной (неупорядоченной) структуры - $C_{4V}$, что очевидно из рис. 1(b).

Несмотря на достаточно низкую «среднюю» симметрию, полностью упорядоченного кристалла ($D_{4h}^1$) и на то, что упорядоченный кристалл принадлежит тетрагональному классу, в частично упорядоченных твердых растворах $AB'_x$ $B''_{1-x}C_3$ и в нестехиометрических соединениях, остается определенная вероятность обнаружить перовскитную ячейку, собственная симметрия которой $O_h$, $T_d$, $C_{3V}$, $C_3$. Приведём выражения для вероятностей встретить в кристалле ячейку с той или иной симметрией:

$$P(O_h) = \frac{1}{2048}(X_3^4 + 16cX_3^2 - 16c^2X_3^2 - 8X_3^2 + 64 + 32\sqrt{2} + 320c^2 + 128c^2\sqrt{2}$$
$$+ 64c^4 - 128c^3 - 256c - 128c\sqrt{2})(X_3^4 - 8X_3^2 + 64 - 32\sqrt{2} - 256c + 128c\sqrt{2}$$
$$+ 16cX_3^2 - 16c^2X_3^2 + 320c^2 - 128c^2\sqrt{2} - 128c^3 + 64c^4)$$
$$P(T_d) = \frac{1}{2048}$$
$$(-2\sqrt{2} + 2c\sqrt{2} + X_3)^2(-2c\sqrt{2} + X_3)^2(2\sqrt{2} - 2c\sqrt{2} + X_3)^2(2c\sqrt{2} + X_3)^2$$

$$P(D_{3,d}) = \frac{1}{512}(X_3^4 + 16\,c\,X_3^2 - 16\,c^2\,X_3^2 - 8\,X_3^2 - 128\,c - 128\,c^3 + 64\,c^4 + 192\,c^2 + 32)$$
$$(-2\,c\sqrt{2} + X_3)(2\,c\sqrt{2} + X_3)(-2\sqrt{2} + 2\,c\sqrt{2} + X_3)(2\sqrt{2} - 2\,c\sqrt{2} + X_3)$$
$$P(D_{2,h}) = \frac{3}{2048}$$
$$(-2\sqrt{2} + 2\,c\sqrt{2} + X_3)^2(-2\,c\sqrt{2} + X_3)^2(2\sqrt{2} - 2\,c\sqrt{2} + X_3)^2(2\,c\sqrt{2} + X_3)^2$$
$$P(C_{3,v}) = 36\,c^2\,X_3^2 - \frac{5}{8}X_3^4 + X_3^2 - 10\,c\,X_3^2 - \frac{3}{512}X_3^8 - \frac{3}{16}X_3^6\,c - 5\,X_3^4\,c^2 + 62\,X_3^2\,c^4$$
$$- 64\,X_3^2\,c^3 - \frac{9}{4}c^4\,X_3^4 + \frac{3}{16}c^2\,X_3^6 + \frac{9}{2}c^3\,X_3^4 + 12\,c^6\,X_3^2 - 36\,c^5\,X_3^2 + \frac{11}{4}X_3^4\,c$$
$$+ \frac{3}{32}X_3^6 - 24\,c^8 + 336\,c^5 - 224\,c^6 + 96\,c^7 - 312\,c^4 + 176\,c^3 + 8\,c - 56\,c^2$$
$$P(C_{2,v}) = \frac{3}{256}(X_3^4 + 16\,c\,X_3^2 - 16\,c^2\,X_3^2 - 8\,X_3^2 - 128\,c - 128\,c^3 + 64\,c^4 + 192\,c^2 + 32)$$
$$(X_3^2 + 8\,c - 8\,c^2)^2$$
$$P(C_s) = -\frac{1}{512}(3\,X_3^4 - 8\,X_3^2 + 48\,c\,X_3^2 - 48\,c^2\,X_3^2 + 192\,c^2 - 384\,c^3 + 192\,c^4)$$
$$(3\,X_3^4 - 8\,X_3^2 + 48\,c\,X_3^2 - 128\,c - 48\,c^2\,X_3^2 + 320\,c^2 - 384\,c^3 + 192\,c^4)$$
$$P(C_{4,v}) = \frac{1}{2}c^2\,X_3^2 + \frac{3}{32}X_3^4 + \frac{3}{2048}X_3^8 + \frac{3}{64}X_3^6\,c + \frac{7}{16}X_3^4\,c^2 - \frac{17}{2}X_3^2\,c^4 + 2\,X_3^2\,c^3$$
$$+ \frac{9}{16}c^4\,X_3^4 - \frac{3}{64}c^2\,X_3^6 - \frac{9}{8}c^3\,X_3^4 - 3\,c^6\,X_3^2 + 9\,c^5\,X_3^2 + \frac{1}{8}X_3^4\,c + \frac{1}{128}X_3^6 + 6\,c^8$$
$$- 24\,c^5 + 36\,c^6 - 24\,c^7 + 6\,c^4$$
$$P(C_2) = \frac{1}{512}(3\,X_3^4 - 48\,c^2\,X_3^2 + 48\,c\,X_3^2 + 8\,X_3^2 - 384\,c^3 + 192\,c^4 + 192\,c^2)$$
$$(-2\,c\sqrt{2} + X_3)(2\,c\sqrt{2} + X_3)(-2\sqrt{2} + 2\,c\sqrt{2} + X_3)(2\sqrt{2} - 2\,c\sqrt{2} + X_3) \quad (3)$$

Следующий тип упорядочения, описываемый звездой вектора $\vec{k}$, принадлежащей точке X зоны Бриллюэна, который может быть достигнут путем перехода второго рода, характеризуется тем, что все три компоненты параметра порядка, соответствующего звезде вектора X равны друг другу. Описать соответствующее распределение вероятностей заселения ПСТ 1(a) группы $O_h^1$ с помощью только одного первичного (собственного) параметра порядка нельзя. Это упорядочение изображено на рис. 1c. Аналитическая запись вероятностей заполнения позиций ионами B/ имеет вид:

$$P_1 = c + (R + 3M + 3X)/\sqrt{8} \qquad P_5 = c + (-R - M + X)/\sqrt{8}$$
$$P_2 = c + (-R - M + X)/\sqrt{8} \qquad P_6 = c + (R - M - X)/\sqrt{8}$$
$$P_3 = c + (-R - M + X)/\sqrt{8} \qquad P_7 = c + (R - M - X)/\sqrt{8} \quad (4)$$
$$P_4 = c + (R - M - X)/\sqrt{8} \qquad P_8 = c + (-R + 3M - 3X)/\sqrt{8}$$

Здесь R, M и X степени упорядоченности, соответствующие R (рис.1a); X (рис.1b, 1c) и M (рис. 1d, 1e) зоны Бриллюэна.

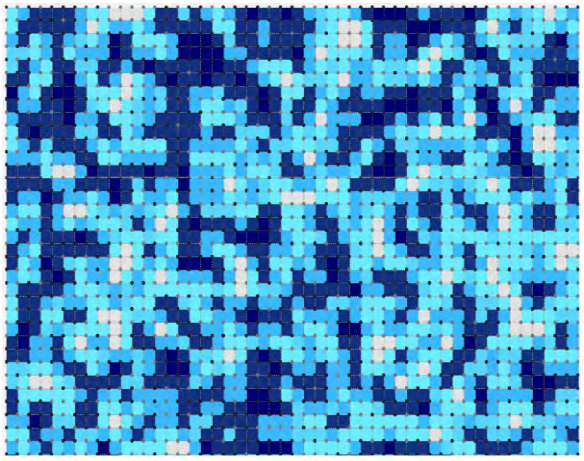


Рис. 2a

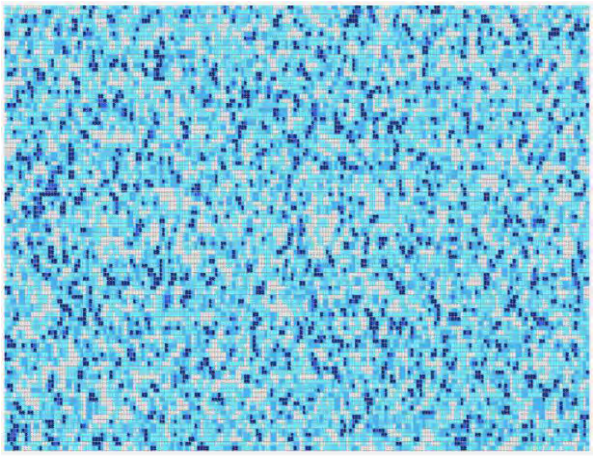


Рис. 2b

Интересно проиллюстрировать, как влияют кинематические корреляции в распределении ионов $B^{/}$ и $B^{//}$ на относительное расположение ячеек с разной концентрацией ионов $B^{/}$ в объёме кристалла. Чтобы иллюстрация была наглядной, ограничимся только изображением плоских сечений, перпендикулярных оси 4-го порядка группы симметрии кристаллического класса $O_h$, описывающего структуры неупорядоченных твёрдых растворов ОСП состава $AB^{/}_{1/3}B^{//}_{2/3}O_3$.

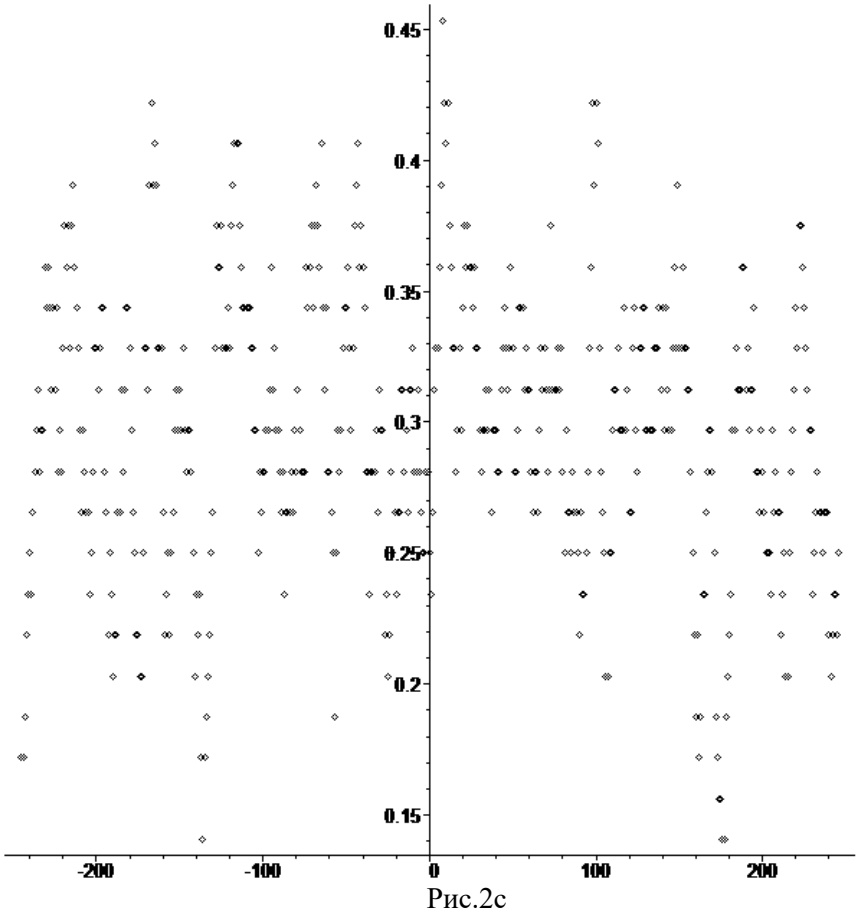



Рис.2c

На рис 2a изображён фрагмент такого сечения, содержащий сечения 2500 кубических элементарных ячеек. Разная степень затенённости соответствует разному числу ионов $B^{/}$,

расположенных на четырёх узлах сечения ячейки. Самый тёмный тон соответствует тому, что все узлы, ограничивающие ячейку, заселены ионами $B^{/}$. Иными словами концентрация ионов $B^{/}$ в этой ячейке x=1. Не заштрихованный квадратик соответствует тому, что все узлы соответствующей ячейки заселены ионами $B^{//}$, то есть x=0. На рис. 2b изображён аналогичный фрагмент, содержащий 250 000 сечений ячеек неупорядоченного твёрдого раствора на узлах решётки идеального кубического перовскита состава $AB^{/}_{1/3}B^{//}_{2/3}O_3$. На обоих изображениях видно, что одних кинематических корреляций в твёрдом растворе, даже без учёта взаимодействий между деформированными элементарными ячейками, достаточно для формирования областей со значительно различающейся концентрацией ионов. Эти области расположены достаточно густо и, учитывая характерную длину ребра ячейки перовскитов, имеют размер порядка нескольких нанометров.

Приведём типичные параметры, характеризующие плотность распределения областей, размер которых превышает 2nm, а концентрация x>1/3 в неупорядоченном твёрдом растворе ОСП состава $AB^{/}_{1/3}B^{//}_{2/3}O_3$. Для этого мысленно проведём одномерный разрез двумерного сечения структуры твёрдого раствора изображённого на рис.2b. Вдоль полученной линии расположены 500 элементарных ячеек, которые характеризуются средне арифметической концентрацией ионов $B^{/}$: $x(B^{/})=1/3$. На рис. 2c изображёна гистограмма зависимости x(l), где l это номер рассекаемой ячейки: $|l|\leq 250$. Как можно подсчитать 35% ячеек имеют повышенную концентрацию ионов x>1/3. Эти ячейки распределены так, что в среднем 10% длины произвольно взятых одномерных сечений распределения изображённого на рис2b заняты ячейками с повышенной концентрацией ионов $B^{/}$. Качественно такая картина неравномерного распределения ионов на масштабах 20nm и 2μm видна на рис. 2a и 2b.

**Список литературы.**


1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, Н.С. Шур Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л.: Наука, 1971. – С.476.
2. Q.M. Zhang, You Hoydoo, M.L. Mulvihill, S.J. Jang An X-ray Difraction Study of Superlattice ordering in Lead Magnesium Niobat. // Solid State Comm. –1996 – Vol.97 – №8 – P.693-698.
3. S. Vakhrushev, A. Nabereznov, S.K. Sina, Y.P. Feng , T. Egami Synchrotron X-Ray Scattering Study of Lead Magnoniobate Relaxor Ferroelectric Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V.57.№10. P.1517.
4. H. You, Q.M. Zhang Diffuse X-Ray Scattering Study of Lead Magnesium Niobate Single Crystals. // Phys.Rev.Lett. 1997. Vo.79.№20. P. 3950-3953.
5. К.Ю. Гуфан ФТТ 2005, т.47(3), с.445.
6. О.В. Ковалев Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. – М: Наука,1986. - 367с.
7. К.Ю. Гуфан, Р.В. Колесова, Е.Н. Климова, М.Ф. Куприянов, Е.Г. Рудашевский. Теоретико-вероятностный анализ моделей локальной структуры твердых растворов перовскитов. Труды международного симпозиума ODPO-2005, сентябрь, Сочи, Россия., с.90-93.
8. М.Ф. Куприянов, В.С. Филипьев Кристаллография. 1963. Т.8. В.3. С.356-362.
9. A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross, S. Nomura // J.of Solid State Chemistry 1980. V.35. P.267-271.
10. P.Bonneau, P. Garnier, G.L. Calvarin // J.of Solid State Chemistry. 1991. V.91. P.350.
11. P.Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morel // Mat.Res.Bull. 1989. Vol.24. P.201-206.
12. A. Verbaere, Y. Piffard , Z.G. Ye , E. Husson // Mat.Res.Bull. 1992. Vol.27. P.1227-1234.
13. S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov The high-temperature structure of lead magnoniobate. // J.Phys. Condens.Matter. 1994. V.6. P.4021.
14. К.Ю. Гуфан Теория моделей, применимых для интерпретации дифрактограмм твердых растворов и многокомпонентных окислов со структурой перовскита. Труды международного симпозиума ОМА-2004, Сочи, Россия, с.100-104.

15. К.Ю. Гуфан, Е.Н. Климова, Р.В. Колесова, М.Ф. Куприянов. Известия РАН, серия физическая, т.68(8), с.1220-1224, 2003.
16. Э.Б. Винберг, Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко, Ю.И. Сиротин // Кристаллография. – 1974. - Т. 19(1). – С.21-26.
17. Г.Я. Любарский Теория групп и ее применение в физике, - М : Физматгиз, 1958. – 388 с.
18. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Статистическая Физика. - М:Наука, 1964. - 567 с.
19. Ж.-К. Толедано, П. Толедано Теория Ландау фазовых переходов.- М.:Мир, 1994. – 462с.
20. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Электродинамика сплошных сред. - М:Наука, 1964. - 567 с.
21. А.Ю. Гуфан // ФТТ, 2005, т.47(3), с.445.
22. А.Ю. Гуфан, Ю.В. Прус // ФТТ 42(7), 1176-1179, 2000; А.Ю. Гуфан, Е.Н. Климова, М.Б. Стрюков Известия Академии Наук РФ .Серия физическая, том.65,№ 6 , с.788-792,2001.

## ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ОКСИДА ЦИНКА С АКСИАЛЬНЫМ ТЕКСТУРИРОВАНИЕМ НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ

**С.П. Зинченко, Н.В. Лянгузов**

*Южный научный цент РАН, Ростов-на-Дону*
*344006, пр. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, Россия*
*e-mail: tres-3@mail.ru*
*n.lianguzov@mail.ru*

Изучены вольт-амперные характеристики аксиально текстурированных пленок оксида цинка, синтезированных на подложках кремния в атмосфере кислорода в тлеющем разряде постоянного тока с полым металлическим катодом цинка. Обнаружена зависимость величины дифференциального электричоского сопротивления от величины внешнего электрического смещения. Предложено, что такое поведение сопротивление обусловлено изменением концентрации электронов в пленке оксида цинка за счет их связывание акцепторными состояниями, активируемыми проникающим в подложку потенциалом.

## RESISTIVE SWITCHING IN AXIAL TEXTURED ZINK OXIDE THIN FILMS ON SILICON SUBSTRATES

**S.P. Zinchenko, N.V. Lyanguzov**

*Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science, Rostov-on-Don*
*344006, Chechova av. 41, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail: tres-3@mail.ru*
*n.lianguzov@mail.ru*

The I-V characteristics of axial textured ZnO films on Si substrates were studied. The films were prepared by glow DC-discharge technique in oxygen atmosphere using tubular Zn-metal cathode. The dependence of differential resistance on the bias voltage was found. It was suggested, that the behavior of resistance caused by alteration of the electron concentration in ZnO film due to the electron binding to the activated acceptors. The activation of the acceptors is related with electric field penetration to the substrate.

В монокристаллическом состоянии с высоким структурным совершенством оксид цинка является невырожденным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 3.37 эВ. Внесение точечных дефектов формирует, как правило, n-тип проводимости в этом материале. Однако, p-тип проводимости также возможен при достижении достаточно низкой энергии активации акцепторных состояний типа кислородных вакансий. В гетероструктурах на основе оксида цинка встроенное электрическое поле границы раздела может вызывать ионизацию локализованных состояний, а дополнительное внешнее смещение – усиливать этот процесс. При этом, синтезируемые для применения в микроэлектронике, такие гетероструктуры изначально имеют широкий диапазон варьирования электрофизических свойств, что обуславливается особенностями их кристаллического строения, определяемыми спецификой применяемых методов синтеза.

Для представленного исследования тонкопленочные образцы оксида цинка синтезировались на кремниевых подложках в тлеющем разряде постоянного тока в атмосфере кислорода с использованием полого катода металлического цинка [1]. Микрофотография скола образца, зарегистрированная на растровом электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 приведена на рис. 1. Из изображения очевидно ярко выраженное аксиальное текстурирование пленки ZnO.

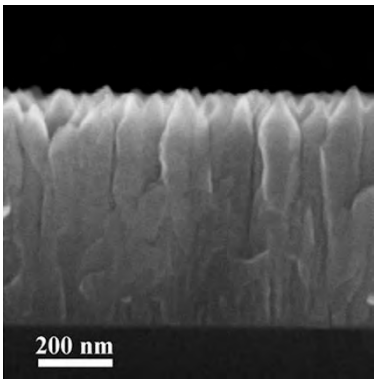



Рис.1 - Микрофотография скола аксиально текстурированной пленки оксида цинка на кремнии.

Для синтезированных гетероструктур регистрировались вольт-амперные характеристики (ВАХ) при приложении электрического смещения в плоскости пленки, между двумя серебряными электродами, нанесенными на ее поверхность. Амплитуда смещения составляла 7,7 В при знакопеременном внешнем напряжении пилообразной формы с периодом изменения $10^{-2}$ Гц. Синхронно измерялись значения напряжения смещения и силы электрического тока, протекающего через образец. Вычислялись значения дифференциального сопротивления по соотношению: R=dU/dI.

Характерная ВАХ гетероструктуры представлена на рис. 2. В характеристике присутствует ярко выраженный участок N-типа зависимости тока от смещения при прямом ходе для положительных смещений, соответствующий аномалии отрицательного дифференциального сопротивления. Обратный ход не демонстрирует аномалии. Прямой ход для отрицательных смещений также имеет участок с N-типом, однако не так явно выраженным. В конце прямого хода, здесь наблюдается уже участок S-типа, а обратных ход не сопровождается аномалиями.

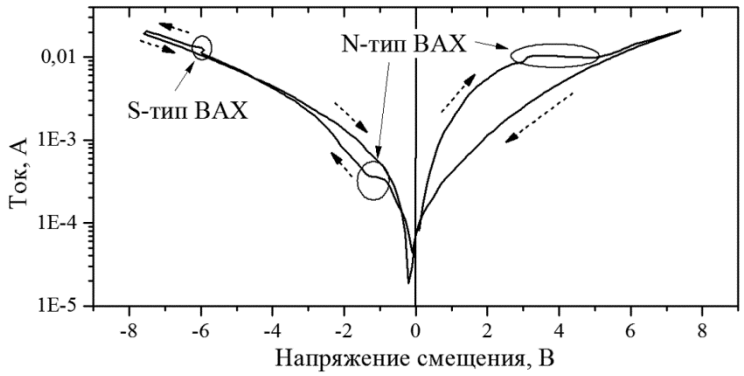



Рис.2 - ВАХ тонкопленочной структуры оксида цинка на кремнии.

Для наглядного представления корреляции напряжения смещения, тока и дифференциального сопротивления на рис. 3 приведена осциллограмма соответствующих значений. Участок прямого хода N-типа соответствует отрицательному дифференциальному сопротивлению. Ему предшествует сперва уменьшение, а затем, увеличение значений сопротивления. Участок N-типа прямого хода для отрицательных смещений сопровождается не отрицательными значениями а выраженными пиком значений дифференциального сопротивления. В конце прямого хода для отрицательных смещений заметны нестабильности дифференциального сопротивления, сопровождающиеся слабо проявляемым S-типом ВАХ. Нестабильности заметны также вблизи нулевых значений смещения.

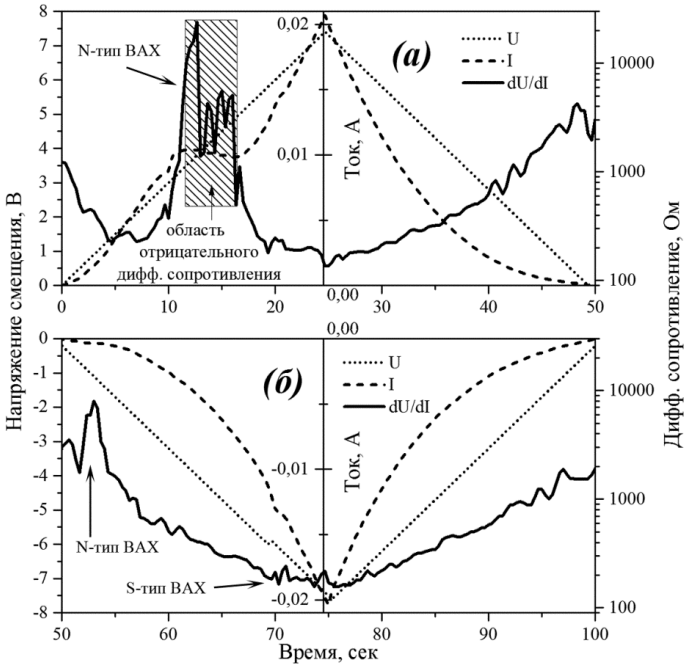



Рис.3 – Осциллограммы значений электрического смещения, электрического тока и дифференциального сопротивления гетероструктуры оксида цинка на кремнии для положительных (а) и отрицательных(б) значений смещения.

Подобное поведение ВАХ гетероструктуры мы обуславливаем изменением концентрации носителей заряда в пленке при приложении внешнего электрического смещения. В пленке оксида цинка, имеющей изначально n-тип проводимости при прямом ходе и положительных значениях смещения активируются акцепторные состояния, которые захватывают электроны. Следовательно, наблюдается сперва увеличение дифференциального сопротивления, а затем – аномалия его отрицательных значений ввиду резкого уменьшения концентрации электронов [2]. После захвата электронов, происходит дальнейшая активация акцепторных состояний, приводящая к последующему уменьшению сопротивления. На обратном ходе гетероструктура проявляет уже большее сопротивление при тех же значениях смещения, ввиду уменьшившейся концентрации электронов, связанных акцепторными состояниями. Далее, при отрицательных смещениях на прямом ходе наблюдается сперва дисактивация акцепторных состояний – слабый S-тип ВАХ, а затем, отрыв электронов с этих состояний – Т-тип ВАХ. После этого, для отрицательных смещений на обратном ходе гетероструктура проявляет меньшее сопротивление, нежели на прямом, что обусловлено возросшей концентрацией электронов.

Учитывая выраженное аксиальное текстурирование тонкой пленки ZnO, правомочно предположить, что вертикальные границы между кристаллитами аккумулируют наибольшее количество акцепторных состояний, выталкиваемых из их объема. Активация или дисактивация этих состояний обуславливается, соответственно положительным или отрицательным электрическим потенциалом, проникающим в подложку кремния. При положительных значения потенциала акцепторные состояния «выдавливаются» в объем пленки, связывают электроны, и сопротивление возрастает, а при отрицательных – концентрируются вблизи границы раздела, переставая связывать электроны, и сопротивление вновь уменьшается.

**Список цитируемой литературы**

1. *Зинченко С.П., Лянгузов Н.В., Захарченко И.Н., Ратушный В.И., Широков В.Б.* Синтез пленок оксида цинка в тлеющем разряде различной конфигурации // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 22. С. 69-75.
2. *Razumnaya A., Gagou Y., Bouyanfif H., Carcan B., Allouche B., Wolfman J., Autret-Lambert C., El Marssi M., Mezzane D., Luk'yanchuk I.* Resistive Switching Hysteresis in Thin Films of Bismuth Ferrite // Ferroelectrics. 2013. V. 444. P. 183-189.

# АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

**А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко**
*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, г. Ростов-на-Дону, 344090, пр. Стачки 194*

*Email: anyuto4ka2006@rambler.ru*

Аннотация. Атомное и электронное строение наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ (x=0.1, 0.12, 0.2), стабилизированных в полиэтилене, исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Атомы марганца и железа в наночастицах имеют степень окисления ≈ +3. Наночастицы x>0.1 имеют строение «ядро-оболочка» и содержат в ядре фазу α-Fe (≈25 %).

# ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF Fe-Mn NANOPARTICLES STABILIZED IN A POLYETHYLENE

**A.V. Maksimova, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko**

*Southern federal university, physics Research institute, Rostov-on-Don, 344090, Stachki Ave. 194*

Abstract. The atomic and electronic structure of nanoparticles of $Fe_{1-x}Mn_x$ (x=0.1, 0.12, 0.2), stabilized in a polyethylene, has been investigated by X-ray diffraction, X-ray emission and absorption spectroscopy techniques. The oxidation state of Mn and Fe ions in the nanoparticles is ≈ +3. The nanoparticles with x>0.1 have a structure “core-shell” and contain α-Fe phase (≈25%) in the “core”.

На рис.1 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов наночастиц составов $Fe_{0.9}Mn_{0.1}$, $Fe_{0.88}Mn_{0.12}$, $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$. Все дифрактограммы содержат только пики характерные для дифракции рентгеновского излучения в полиэтилене. Дифракционных пиков, соответствующих каким-либо другим фазам, содержащим Fe и Mn, не наблюдается, что указывает на отсутствие дальнего атомного порядка в фазах железа и марганца исследуемых наночастиц.

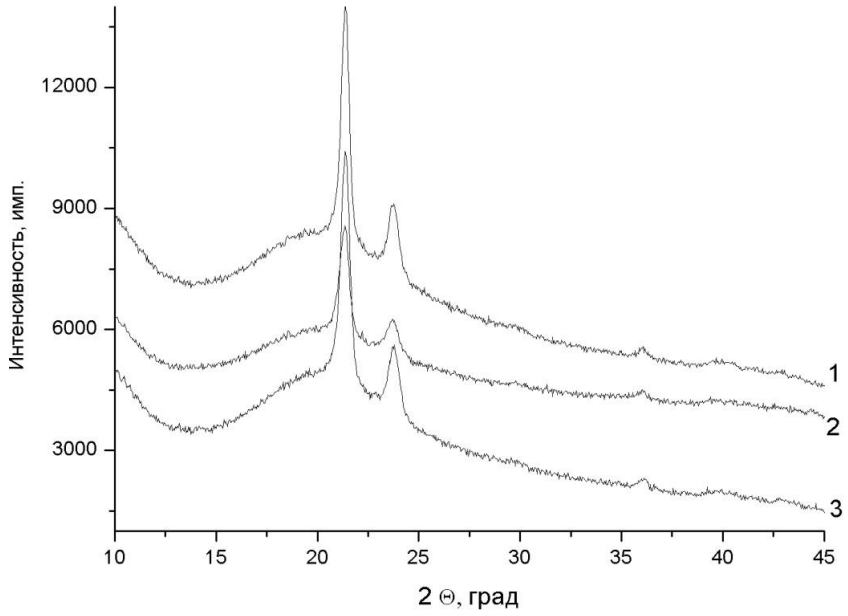



**Рисунок 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 - $Fe_{0.9}Mn_{0.1}$; 2- $Fe_{0.88}Mn_{0.12}$; 3 - $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$.

При отсутствии структурного упорядочения исследование состава и строения фаз железа и марганца, которые могли образоваться в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_{x,,}$ возможно методом рентгеновской спектроскопии поглощения [1]. На рис.2 приведены нормированные XANES Mn *K*- краев ряда соединений-стандартов: MnO, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $KMnO_4$ и исследованных наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$.

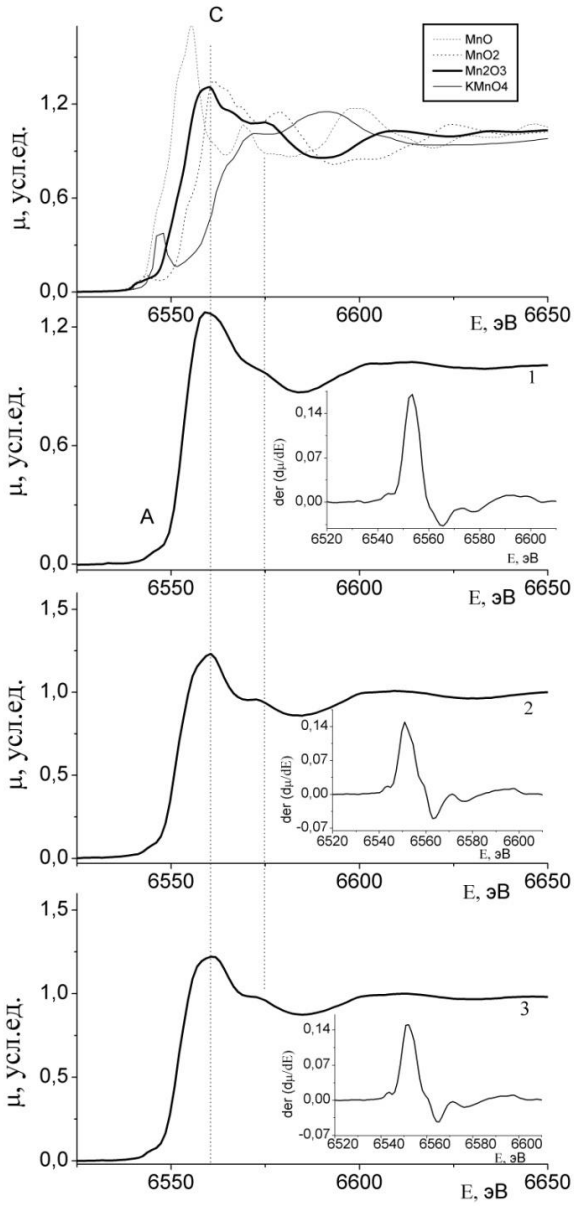



**Рисунок 2.** Нормированные XANES Mn *K*- краев поглощения соединений: MnO, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $KMnO_4$ и образцов наночастиц 1 - $Fe_{0.9}Mn_{0.1}$; 2- $Fe_{0.88}Mn_{0.12}$; 3 - $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$. На вставке к XANES образцов 1, 2, 3 показаны первые производные *K*- краев.

Энергетическое положение рентгеновских краев поглощения (определяемое по положению максимума первой производной края) зависит от заряда поглощающего иона за счет изменения степени экранировки остовных электронных уровней. Как видно из рис.2 при изменении степени окисления марганца от 2+ в (MnO) до 7+ в ($KMnO_4$) происходит сдвиг Mn *K*- края примерно на 14 эВ, причем указанный сдвиг имеет практически линейный характер в зависимости от степени окисления иона марганца, как это показано на рис.3.

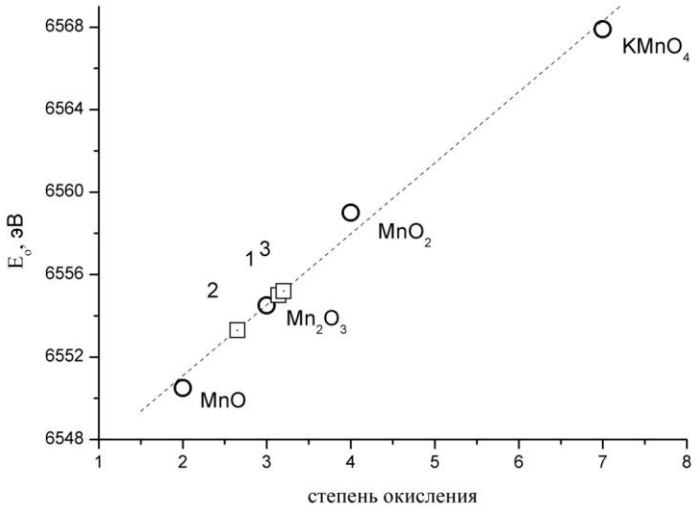



**Рисунок 3.** Зависимость энергетического положения Mn *K*- края от формальной степени окисления для стандартных соединений MnO, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $KMnO_4$. Квадратами на график нанесены энергетические положения Mn *K*- краев исследованных образцов 1, 2, 3.

Энергетическое положение Mn *K*- краев образцов $Fe_{1-x}Mn_x$ практически одинаково и близко к положению Mn *K*- края $Mn_2O_3$, указывая, что ион Mn в исследуемых наночастицах имеет степень окисления ≈ +3. Немного отличается образец 2, для которого формальная степень окисления равна ≈ + 2.6.

Отношение $IK\beta'/IK\beta_1$ позволяет оценить число неспаренных 3d – электронов, локализованных на атомах Mn. Нами установлено, что для образцов 1 и 3 величине $n_e \approx 4$, как и для $Mn_2O_3$. Отличается образец 2, для которого $n_e \approx 4.4$, что хорошо согласуется с оценкой формальной степени окисления марганца в этом образце по рис.3.

В работе [2] показано, что в бинарных сочетаниях на поверхность наночастиц выходят атомы, теплота образования которых меньше, что хорошо согласуется, например, с нашими исследованиями наночастиц Pt-Fe [3], где ядро образуют атомы платины, а окисленные атомы железа образуют поверхностный слой. Поскольку марганец имеет теплоту образования меньшую чем у железа, то следует ожидать, что в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$ на поверхность будут выходить атомы марганца, которые полностью окисляются. Наночастицы $Fe_{1-x}Mn_x$ образуют структуру «ядро - оболочка», в ядре которого присутствуют атомы железа. Поверхностный слой окисленных атомов марганца дополнительно предохраняет ядро железа от диффузии кислорода и, с повышением содержания марганца (x>0.1), препятствуют его полному окислению даже за длительное время, поэтому в образцах 2 и 3 ($Fe_{0.88}Mn_{0.12}$ и $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$) в ядре присутствует около 25% α-Fe.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

Литература.

1. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука. Сиб.отд., 1988г., С. 306.

2. Козаков А.Т., Яресько С.И., Сидашов А.В. Модификация и анализ поверхности сталей и сплавов / Монография. Ростов-на-Дону. 2015. С. 377.

3. Юрков Г.Ю., Бирюкова М.А., Кокшаров Ю.А., Панкратов Д.А., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Овченков Е.А., Чурсова Л.В., Бузник В.М. Синтез и структура композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц состава $Pt@Fe_2O_3$ // Перспективные материалы. 2013. №6. С. 51-62.

# АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОГРАНУЛ ОКСИДА КРЕМНИЯ

**Максимова А.В., Козинкин А.В., ВласенкоВ.Г.**
*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, г. Ростов-на-Дону, 344090, пр. Стачки 194*

*Email: anyuto4ka2006@rambler.ru*

Аннотация. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения кобальтосодержащих наночастиц стабилизированных на поверхности микрогранул оксида кремния. Для образца, полученного из ацетата кобальта установлено образование наночастиц оксида кобальта, для образца, полученного из формиата кобальта – наночастиц металлического кобальта.

# ATOMIC STRUCTURE OF COBALT NANOPARTICLES STABILIZED ON THE SURFACE OF THE SILICON OXIDE MICROGRANULES

**A.V. Maksimova, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko**
*Southern federal university, physics Research institute, Rostov-on-Don, 344090, Stachki Ave. 194*

Abstract., The local atomic structure of cobalt nanoparticles stabilized on the surface of the silicon oxide micro granules, has been studied by X-ray absorption spectroscopy. The cobalt oxide nanoparticles have been revealed in the sample prepared from cobalt acetate. The metallic cobalt nanoparticles have been revealed in the sample prepared from cobalt formate.

Исследовано атомное строение наночастиц кобальта стабилизированных на поверхности микрогранул оксида кремния, полученных методом высокотемпературного разложения различных кобальтсодержащих металлсодержащих соединений [1]. В качестве прекурсоров были использованы ацетат или формиат кобальта (далее образцы 1 и 2). Образец №3 получен путем прокаливания части образца №2 на воздухе при температуре 300°С.

EXAFS-спектры *Co K*-края рентгеновского поглощения образцов получены в режиме на прохождение на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра (г. Новосибирск). Рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом, работающем при энергиях электронного пучка 2 ГэВ и токе 80 мА и разлагалось в спектр двухкристальным монохроматором Si (111). Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировали ионизационными камерами, наполненными аргоном. Обработка EXAFS-спектров выполнялась по стандартной методике с использованием программного комплекса IFEFFIT [2].

Таблица Локальная атомная структура наноматериалов, полученная из наилучшей подгонки EXAFS-данных CoK-краев образцов №1-3. (R - межатомные расстояния, N - координационное число, $\sigma^2$ - фактор Дебая-Валлера, Q - функция невязки).

| Образец | N | R, Å | $\sigma^2$, Å$^2$ | Связи | Q, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5.4<br>1.5 | 2.08<br>3.16 | 0.0095<br>0.0095 | Co-O<br>Co-Co (оксид) | 1.0 |
| 2 | 10<br>4<br>8<br>12 | 2.51<br>3.54<br>4.35<br>4.90 | 0.0087<br>0.0087<br>0.0095<br>0.0095 | Co-Co<br>Co-Co<br>Co-Co<br>Co-Co | 2.3 |
| 3 | 2<br>4<br>1.8<br>8 | 1.85<br>2.11<br>2.53<br>3.04 | 0.0095<br>0.0095<br>0.010<br>0.010 | Co-O<br>Co-O<br>Co-Co (мет)<br>Co-Co (оксид) | 2.8 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 8 | 4.29 | 0.010 | Co-Co | |
| | 16 | 5.17 | 0.010 | Co-Co | |

Из анализа МФП *EXAFS*- функций образца №1, полученного из ацетата кобальта, установлено образование только наночастиц оксида кобальта. Результаты нелинейной подгонки дают хорошее соответствие со структурными характеристиками для двух координационных сфер (КС) CoO (см. таблицу), что согласуется с нашими исследованиями наночастиц кобальта, также полученных из ацетата кобальта, но стабилизированных на поверхности микрогранул политетрафторэтилена [3].

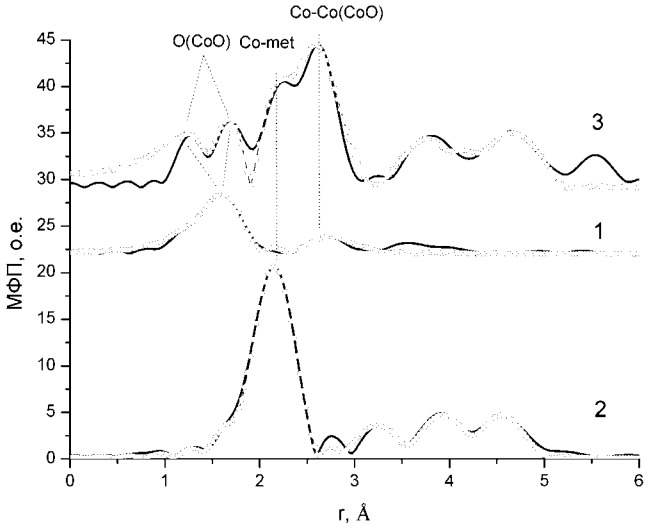



**Рисунок**. Экспериментальные (сплошная линия) и рассчитанные (кружки) МФП EXAFS-функций образцов №1-3

Спектры поглощения *K*-края кобальта в наночастицах образца №2 по своим особенностям тонкой структуры практически совпадает со спектром фольги кобальта. В МФП EXAFS образца №2 (рис.) проявляются до 5 координационных сфер, соответствующих проявлению Co - Co расстояний, подтверждая образование металлических наночастиц, что находится в хорошем соответствии с дифракционными данными для этого образца. Так как в металлическом кобальте первая КС со средним радиусом $\boldsymbol{R}$ = 2.50 Å состоит из 12 атомов кобальта, то уменьшение координационных чисел (КЧ) от 12 до 10 для первой КС в образце №2 (табл.) можно объяснить наличием доли поверхностных атомов кобальта, имеющих пониженные КЧ. Можно отметить, что согласно нашей работе [3], такие КЧ характерны для наночастиц размером ≈5 нм.

При получении образца №3 (прокаливании образца №2 на воздухе), часть металлической фазы в наночастицах образца №2 окисляется, что видно из МФП EXAFS-функции образца №3, в котором появляются пики, соответствующие расстояниям Co - O и Co…Co, с параметрами, характерными для CoO.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

Литература

1. Юрков Г.Ю., Попков О.В., Кокшаров Ю.А., Баранов Д.А., Губин С.П. Железосодержащие наночастицы на поверхности микрогранул оксида кремния. Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 970-975.

2. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. J.Synchrotron Rad. 2001 8(2), P.322-324

3. 14. Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.В. Козинкин, Ю.А. Кокшаров, Т.И. Недосейкина, О.В. Швачко, С.П. Губин. Кобальтсодержащие наночастицы со структурой ядро-оболочка на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Неорганические материалы, 2006, Т. 42, N9, с.1112-1119.

## АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

**Максимова А.В., ВласенкоВ.Г., Козинкин А.В.**
*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,*
*г. Ростов-на-Дону, 344090, пр. Стачки 194*
*Email: anyuto4ka2006@rambler.ru*

Аннотация. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения наночастиц сульфида кадмия стабилизированных в полимерных матрицах и определены расстояния, координационные числа и тип окружающих атомов вокруг поглощающего атома кадмия. Координационное число атомов серы в наночастицах в два раза меньше чем в кристалле сульфида кадмия.

## ATOMIC STRUCTURES OF NANOPARTICLES

**A.V. Maksimova, V.G. Vlasenko, A.V. Kozinkin**
*Southern federal university, physics Research institute,*
*Rostov-on-Don, 344090, Stachki Ave. 194*

Abstract., The local atomic structure of cadmium sulfide nanoparticles stabilized in polymer matrices has been studied by X-ray absorption spectroscopy. Distances, coordination numbers and type of surrounding atoms around the absorbing cadmium atom have been defined. The coordination number of sulfur atoms in nanoparticles is two times less than in the crystal of cadmium sulfide.

Наночастицы сульфида кадмия синтезированы по методике нанометаллизации полимерных матриц [1,2]. На первом этапе получали наночастицы хлорида кадмия, на втором этапе наночастицы хлорида кадмия преобразовывались в наночастицы сульфида кадмия в результате их взаимодействия с сероводородом.

Рентгеновские Cd- K-края поглощения получены нами в режиме поглощения на EXAFS – спектрометре (г. Новосибирск) Сибирского синхротронного центра. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2 ГэВ при токе 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Интенсивность падающего и прошедшего излучения регистрировалось ионизационными камерами, наполненными аргоном.

На рис. 1 приведены спектры поглощения (левая панель) и модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS спектров двух образцов CdS 01 и CdS 02(правая панель). Основные характеристики локальной атомной структуры получены путем подгонки и сведены в таблицу.

Как видно из рисунка, спектры поглощения и МФТ EXAFS спектров двух образцов CdS 01 и CdS 02 практически идентичны. Совпадение ближней тонкой структуры спектров поглощения (левая панель) как по форме, так и по энергетическому положению, свидетельствует о том, что локальное атомное окружение, зарядовое состояние атомов кадмия в исследованных наночастицах CdS 01 и CdS 02 практически одинаково. В МФТ проявляется только одна сфера взаимодействия атомов кадмия с атомами серы, что свидетельствует о небольших размерах наночастиц CdS. Последнее согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследуемых наночастиц. Незначительное различие наблюдается в увеличении амплитуды пика в МФТ для образца CdS 02 по сравнению с CdS 01,

что свидетельствует о небольшом увеличении координационного числа в наночастицах CdS 02 (табл.).

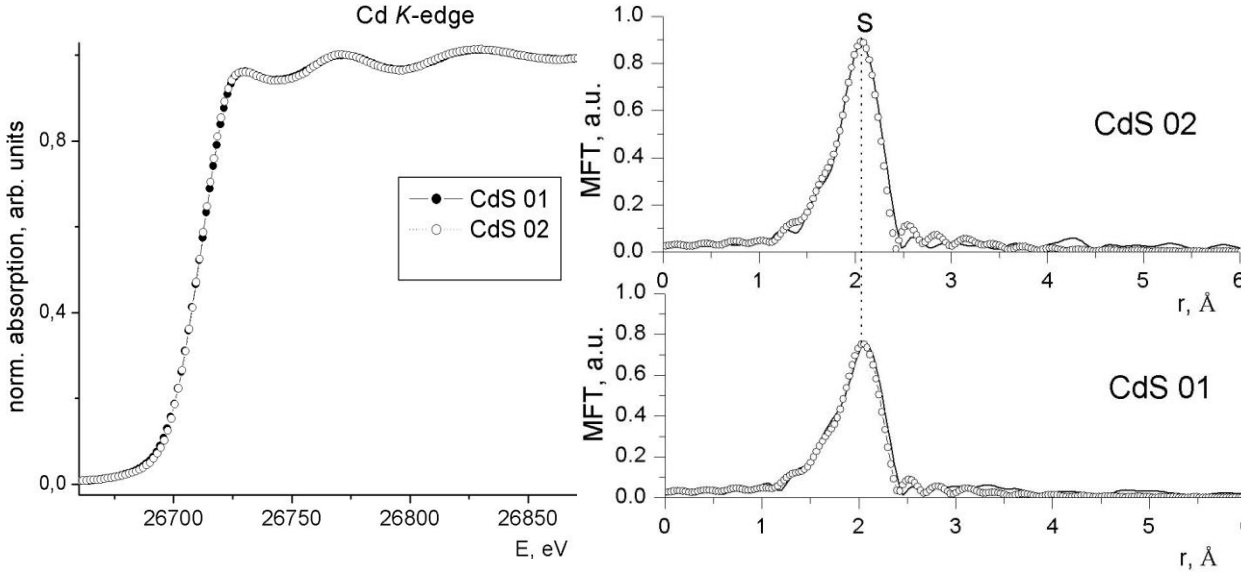



**Рисунок.** Спектры поглощения образцов наночастиц CdS 01 и CdS 02 (левая панель), Модули Фурье трансформант EXAFS-спектров образцов наночастиц CdS 01 и CdS 02(правая панель).

**Таблица.** Структурные характеристики ближайшего окружения атома кадмия в исследуемых образцах и стандартном соединении.

| *Образец* | *N* | R, Å | $\sigma^2$, Å$^2$ | Q*, % |
|---|---|---|---|---|
| *CdS 01* | *2.2* | *2.54* | *0.0042* | *4.4* |
| *CdS 02* | *2.5* | *2.54* | *0.0042* | *6.2* |
| *CdS кристалл* | *4* | *2.52* | - | - |

Наилучшая подгонка на рисунке (обозначена кружками) получается с использованием структурных параметров кристаллического CdS. Первая координационная сфера для обоих образцов, соответствует атомам серы, расположенным на одинаковом расстоянии 2.54 Å, от атомов кадмия, что немного больше чем в кристаллическом образце. Для первого и второго образцов координационные числа соответственно равны 2,2 и 2.5 и практически в два раза меньше, чем в кристаллическом образце. Такие различия в расстояниях и координационных числах наночастиц по сравнению с кристаллом свидетельствуют о наноразмерности исследуемых наночастиц сульфида кадмия.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

Литература

1. К.Ю.Пономарева, И.Д.Кособудский, Е.В.Третьяченко, Г.Ю.Юрков. *Неорганические материалы.* **43**, 1295 (2007)

2. Н.М.Ушаков, Г.Ю.Юрков, К.В.Запсис, Д.А.Баранов, Н.А.Катаева, И.Д.Кособудский, С.П.Губин. *Оптика и спектроскопия*. **100**(3), 459 (2006)

## СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕССВИНЦОВОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ТБК-3

**А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв, А.Е. Панич**
*Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10, email: anatoliy.malykhin@gmail.com*

Работа посвящена исследованию и разработке способов повышения прочностных характеристик элементов из бессвинцового сегнетоэлектрического материала ТБК-3, широко применяемого в гидроакустике. Актуальность исследования заключается в пополнении базы научных знаний о природе явлений, возникающих в пьезокерамических элементах, подверженных сильным деформациям, а также в разработке способов повышения механической прочности пьезоэлементов при сохранении заданных электрофизических параметров.
В ходе выполнения работы задействовано оборудование ЦКП «Высокие технологии» и НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ.

## WAYS TO IMPROVE THE STRENGTH OF LEAD-FREE FERROELECTRIC MATERIAL TBC-3

**Malykhin A. Yu., A. V. Skrylev**
*Scientific Design and Technological Bureau "Piezopribor" of Southern Federal University 344090, Russia, Rostov-on-Don, Milchakova 10 st., email: anatoliy.malykhin@gmail.com*

The work is devoted to research and develop ways to improve the strength characteristics of lead-free ferroelectric material, TBC-3, widely applied in many industries. The relevance of the work lies in updating scientific knowledge about the nature of the phenomena occurring in the piezoceramic elements are subject to strong deformations, and to develop ways to increase the mechanical strength of the piezoelectric elements while maintaining the electrical parameters.
During performance of the work involved equipment of CCU "High tech" and SDTB "Piezopribor" SFEDU.

В современной прикладной науке большое внимание уделяется проблемам, связанным с практическим применением сегнетоэлектрических и пьезокерамических материалов. Немаловажное место занимают вопросы прочностных характеристик пьезокерамических элементов и изделий, изготовленных на их основе.
В настоящей работе проведены исследования по определению зависимости изменения прочностных характеристик пьезокерамических материалов от различных факторов.
Для достижения цели были поставлены следующие задачи:
1. Провести оценку возможных пределов изменения прочностных характеристик бессвинцового сегнетоэлектрического материала ТБК-3.
2. Разработать новые способы повышения предела механической прочности при статическом сжатии и растяжении;
3. Собрать стенд, позволяющий определять в режиме реального времени зависимость ёмкости пьезоэлемента от приложенной к нему силы.

Пьезоэлектрический материал ТБК-3 нашёл широкое применение в гидроакустических преобразователях, работающих на больших глубинах и, как следствие, подверженных сильным механическим деформациям. Таким условиям работы несомненно должны отвечать высокие требования к запасу механической прочности пьезоэлементов, из которых собирается преобразователь. Другим значимым примером использования являются искровые устройства, способные генерировать электрическое поле, достаточное для проскакивания искры между обкладками пьезоэлемента. Основное требование к подобного рода конструкциям – это

соотношение механической нагрузки, при которой возникает искра(Qи) к нагрузке, при которой пьезоэлемент разрушается(Qр). Очевидно, что если Qр > Qи, то система будет работать стабильно. В противном случае (Qр < Qи), разрушение произойдёт раньше возникновения искры.

Пьезокерамический материал ТБК-3 основан на классическом сегнетоэлектрике – титанате бария. Титанат бария $BaTiO_3$ имеет несколько модификаций.

Кристалл титаната бария может существовать в виде одной из четырёх стабильных фаз[1,2]:

а) кубическая, стабильная выше 120ºС

б) тетрагональная, стабильна между 120ºС и 5ºС

в) ромбическая, стабильна между 5ºС и -90ºС

г) ромбоэдрическая, стабильна ниже -90ºС.

В реальных условиях работы используют кристаллы, находящиеся в тетрагональной фазе. Согласно данным В.П. Зацаринногопрочность пьезокерамики можно повысить путём так называемой «закалки» - процесса, при котором пьезоэлемент нагревается до температуры, значительно превышающей температуру фазового перехода между тетрагональной и кубической фазой с последующим охлаждением. В имеющихся работах[1,2] отмечается, что более эффективным является способ закалки, при котором пьезоэлемент остывает плавно вместе с объёмом печи.

Для реализации поставленных задач были изготовлены пьезокерамические образцы. двух типоразмеров: циллиндры диаметром 30 мм и высотой 10 мм(Тип 1), циллиндры высотой 10 мм и диаметром 10 мм (Тип 2). Элементы Типа 1 предназначены для проведения испытаний по определению предела механической прочности при статическом растяжении. Элементы Типа 2 предназначены для проведения испытаний по определению предела механической прочности при статическом сжатии. На Рисунке 1 представлены пьезокерамические элементы обоих типов. Изготовленные образцы были разделены на партии; каждая партия подвергалась температурной обработке по различным режимам: термоциклирование с постоянной выдержкой и единовременный нагрев до определённой температуры. В соответствии с количеством циклов нагрева, партии были пронумерованы цифрами от 0 до 5. Образцы партии 6 были единовременно нагреты до высокой температуры. В таблице 1 представлены данные о видах температурной обработки каждой партии.

| Название партии | Вид температурной обработки |
|---|---|
| Партия 0 | Контрольные образцы (без воздействия температуры) |
| Партия 1 | 1 цикл нагрева |
| Партия 2 | 2 цикла нагрева |
| Партия 3 | 3 цикла нагрева |
| Партия 4 | 4 цикла нагрева |
| Партия 5 | 5 циклов нагрева |
| Партия 6 | Единовременный нагрев до высокой температуры |

Таблица 1 – виды температурной обработки экспериментальных образцов

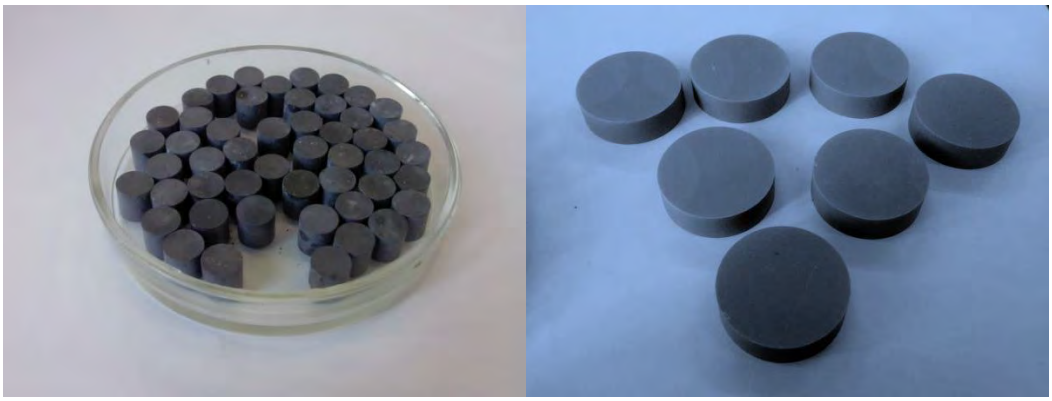


Рис.1 – Пьезокерамические элементы для проведения испытаний по определению предела механической прочности на сжатие (слева) и на разрыв(справа).

Для выполнения испытаний по определению предела механической прочности на сжатие использовалась машина для испытания конструкционных материалов «TestSystems УТС 101-501-У», которая представляет собой универсальную испытательную электромеханическую машину напольного исполнения с номинальной нагрузкой 50 кН с точностью измерения 1% от измеряемой нагрузки. На Рисунке 2 представлены снимки пьезоэлементов во время испытаний на сжатие: слева – в начале испытания, справа – в окончании.

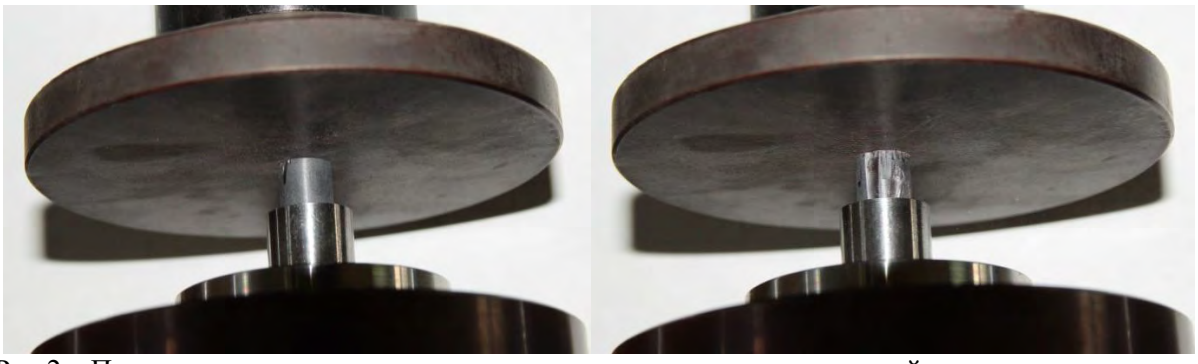


Рис.2 – Проведение эксперимента по определению предела механической прочности на сжатие

По результатам проведения испытаний была составлена таблица, характеризующая зависимость предела механической прочности на сжатие от количества циклов и способа температурной обработки. В таблице 2 приведены средние по партии значения предела механической прочности на сжатие и растяжение материала ТБК-3.

| Партия | Предел механической прочности на сжатие, $\sigma_{сж} \cdot 10^6$ Па | Предел механической прочности на разрыв, $\sigma_р \cdot 10^6$ Па |
|---|---|---|
| Партия 0 | 368 | 18,4 |
| Партия 1 | 477 | 19,67 |
| Партия 2 | 407 | 20,09 |
| Партия 3 | 517 | 23,35 |
| Партия 4 | 296 | 24,21 |
| Партия 5 | 625 | 24,75 |
| Партия 6 | 666 | 26,8 |

Таблица 2 – средние значения предела механической прочности материала ТБК-3

С целью определения электрофизических параметров испытуемого пьезоэлемента разработан стенд, показывающий значения ёмкости в режиме реального времени, состоящий из:

1. Машины для испытания конструкционных материалов «TestSystems УТС 101-501-У»
2. Измерителя LCR GW Instek LCR-819
3. Видеокамеры Canon 60D, закреплённой на штативе

Несмотря на то, что абсолютные значения ёмкости лежат в рамках одного порядка, были сделаны пересчёты на относительные процентные уходы. За точку отсчёта взята величина ёмкости пьезоэлемента, не подверженного нагрузке. На рисунке 3 представлен сводный график ухода ёмкости нагружаемого образца в зависимости от силы нагружения. На графике отображены зависимости партий 0, 1 и 6. Остальные партии не отображены, т.к. имеют сходный с партией 1 характер кривой.

Из представленного графика видно, что пьезоэлементы не подвергшиеся температурному воздействию, при нагружении практически сразу начинают терять ёмкость. Более интересная зависимость вырисовывается с образцами остальных партий, которые при нагружении сначала увеличивают свою электрическую ёмкость, а затем значение ёмкости плавно снижается либо до разрушения пьезоэлемента, либо до снятия нагрузки.

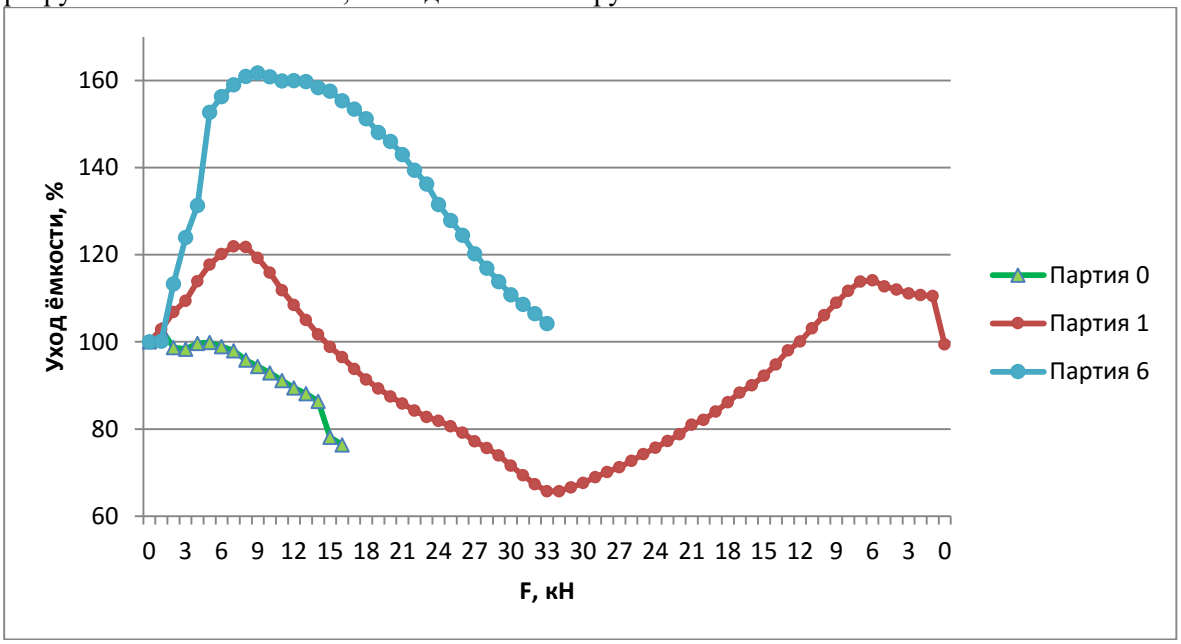



Рис. 3 – График зависимости ёмкости испытуемого пьезоэлемента от приложенной силы

На основании проведённых экспериментов получены следующие результаты:

- Исследованы факторы влияния на прочность пьезоэлементов
- Разработан способ, позволяющий значительно повысить прочностные характеристики пьезоэлементов
- Изготовлен стенд, способный в реальном времени отображать зависимость ЭФП от приложенной силы

Таким образом, выявлены зависимости прочностных характеристик от различных режимов закалки пьезокерамических образцов. Установлено, что закалка пьезокерамических элементов, изготовленных из материала ТБК-3, ведёт к значительному увеличению предела механической прочности на сжатие (до 70%) и разрыв (до 45%). Подобран оптимальный режим температурной обработки, ведущий к таким результатам. Получены зависимости в реальном времени ёмкости от приложенной силы.

По результатам дальнейших исследований можно составить прогноз поведения конкретных изделий при заданных условиях.

**Список используемых источников**

1. В.П. Зацаринный – Прочность пьезокерамики, Издательство Ростовского университета, 1978., 208с.
2. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков, пер. с япон., М., 1976.
3. B. JAFFE, W. Jr. COOK and H. JAFFE, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York, 1971.
4. Свирская С.Н. Пьезокерамическое материаловедение учебное пособие, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2009
5. Панич А.Е., Пьезокерамические актюаторы учебное пособие, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2008

# MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF LEAD-FREE $A(Fe_{0.5}M_{0.5})O_3$ (A = Ba, Cd, Sr; M = Sb, Nb) PEROVSKITES

**M. Maryško[1], V.V. Laguta[1,2], P. Novák[1], N.M. Olekhnovich[3] , A.V. Pushkarev[3], Yu.V. Radyush[3], I.P. Raevski[4], S.I. Raevskaya[4], V.V. Titov[4]**

*[1] Institute of Physics of ASCR, Na Slovance 2, 18200 Prague, Czech Republic*
*[2]Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Krjijanovskogo 3, 03142 Kyiv, Ukraine*
*[3]Scientific–Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki 19, 220072 Minsk, Belarus*
*[4]Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Stachki Ave. 194, 344090, Rostov-on-Don, Russia. igorraevsky@gmail.com*

For ternary perovskite compounds $A(Fe_{0.5}M_{0.5})O_3$ (A = Ba, Cd, Sr and M = Sb, Nb) the magnetic properties were studied between 2 and 380 K. In the low temperature region the maximum of the susceptibility corresponds to the transition to the state with spontaneous magnetization (long and short range antiferromagnetic arrangement) exhibiting spin-glass properties. In contrast to compounds with M = Nb, for perovskites with M = Sb the inverse of the susceptibility is a linear function of the temperature which reflects the high degree of ordering of the $Fe^{3+}$ and $M^{5+}$ ions in the octahedral sites, proved by X ray diffraction.

This work was partially supported by Southern Federal University (Grant N 213.01-2014/012-VG), Russian Foundation for Basic Research (grant 16-52-00072 Bel_a) and Belarusian Republican Foundation for Fundamental Researches (grant T16R-079).

In the past [1-5] and especially recently e.g. [6-10] with regard to the study of the multiferroic compounds attention has been payed to the perovskite oxides $AFe_{0.5}M_{0.5}O_3 = A_2FeMO_6$ with a nonmagnetic cation A (Pb, Ca, Ba, Sr) in the A sites of the perovskite structure and magnetic $Fe^{3+}$ and nonmagnetic $M^{5+}$ ions (Nb, Sb) in the octahedral sites. The most studied compound of this type is $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (PFN). For perovskites with M = Nb, X ray diffraction show that in the B sites $Fe^{3+}$ and $M^{5+}$ ions are distributed randomly whereas for M = Sb a high degree of compositional (chemical) ordering characterized by parameter *s* was revealed [4,7] ( $s = 0$ and $s = 1$ corresponds to the random and perfect ordering respectively). In the present study devoted to the magnetic properties we shall concern two perovskites containing Nb, namely $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (BFN) and $Cd(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (CDN), and the samples of $Sr(Fe_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ (SRS) prepared by two methods. We focus on the temperature dependence of the susceptibility and its relation to the magnetic arrangement.

Polycrystalline samples used in experiments were obtained by the routine solid state reactions route from the mixture of high-purity oxides and carbonates. Final sintering was carried out at 1050 °C for CDN, 1400 °C for BFN and 1550 °C for SRS. The material CDN was synthesized and sintered in a closed alumina crucible filled with $CdZrO_3$ powder to prevent CdO evaporation. The sample SRS denoted by SRS-W was obtained by a high-pressure (6 GPa) synthesis under conditions similar to those described in Ref. [10]. The parameter s was determined using the X ray diffraction data (the ratio of the intensities of the fundamental and superstructural reflections) [7]. Magnetic measurements were carried out using the SQUID magnetometers MPMS-5S and MPMS-XL (Quantum Design). For $H$= 500 Oe the ZFC and FC susceptibilities were recorded between 2 and 300 K (the low temperature region see in Figs 1a-1d) and for $H$ = 10 kOe the FC measurement was performed by cooling the sample from $T$= 380 K. The corresponding inverse of the molar susceptibility is shown in Fig.2. The magnetization curves $m(H)$ were measured at $T$ = 2 K and subsequently the temperature dependence of the remanent magnetization was recorded. For all samples the hysteresis curves are similar but the diference between samples SRS and SRS-W can be seen in the temperature dependence of the remanent magnetization (see Fig. 3). In addition to it we measured the hysteresis curves at $T$= 200 K in order to check the possible ferromagnetic contribution $m_{imp}$ caused by impurities. For samples SRS, SRS-W, BFN and CDN we found $m_{imp}$ to be smaller than 0.0002 emu/g and 0.001 emu/g respectively. Its influence on the susceptibility measured under an applied field 10 kOe was found to be totally negligible.

In Fig.1 a maximum in the ZFC and FC susceptibility corresponds to Néel temperature $T_N$ (Table 1) below which a spontaneous magnetic moment is manifested by a nonzero remanent magnetization (see Fig. 3). In this region the neutron experiments proved the presence of a long range antiferromagnetic phase but the divergence of the ZFC and FC susceptibility points also to the occurrence of the spin-glass phase. Notice small kinks on the ZFC temperature dependence of the susceptibility suggesting a two step spin-glass transition. In the case of SRS sample we observe a rapid increase of the susceptibility towards the lowest temperatures, which suggests that a part of the $Fe^{3+}$ions remain free i.e. without an exchange interaction (see e.g., Ref. [6]).

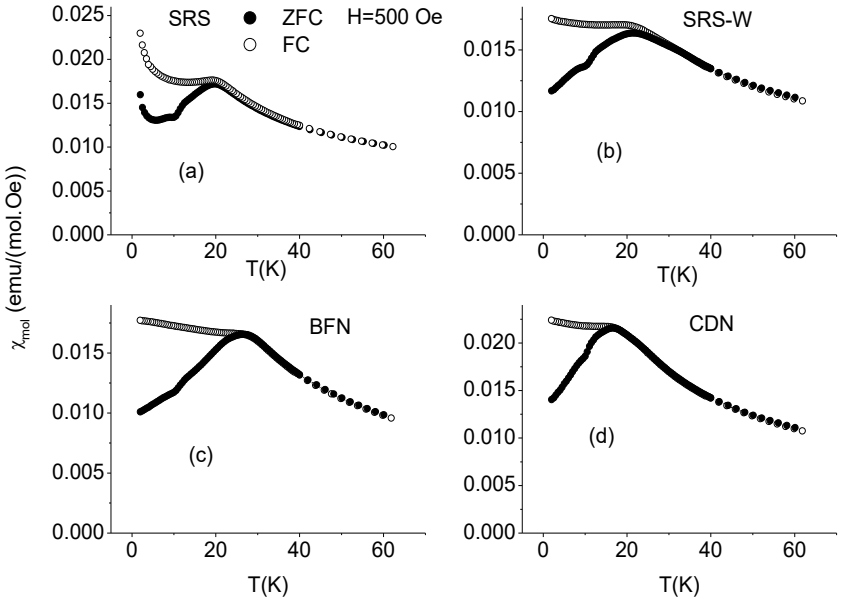



Figure 1. The low temperature ZFC and FC molar susceptibilities of the SRS(a), SRS-W(b), BFN(c), and CDN(d) samples measured under an applied field 500 Oe.

For BFN $T_N$ = 26 K is almost the same as was reported e.g. in [5,8]. In the case of CDN the evaluated temperature $T_N$ = 16 K seems to represent a refinement of the value $T_N \approx 48$ K [2] determined by the extrapolation from the temperature region above 90 K. For SRS and SRS-W samples the evaluated Néel temperature is around 20 K and corresponds to the temperature, where the moment determined by the neutron diffraction only starts to decrease (see Fig. 5 in Ref.[4]). The

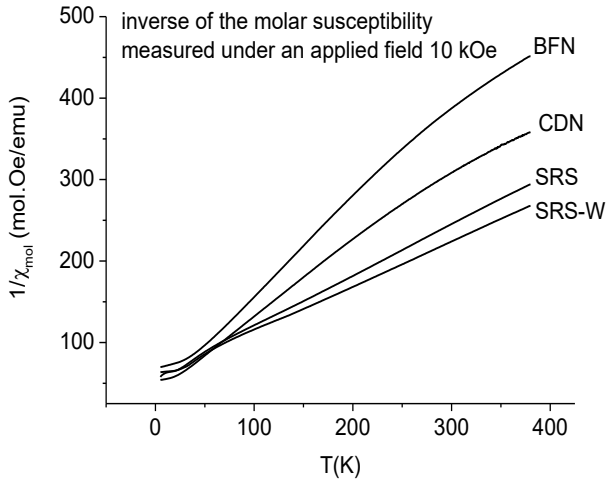



Figure 2. The inverse of the molar susceptibility measured under an applied field 10 kOe.

maximum of susceptibility reported in Ref. [3] lies above 30 K. In this connection it is important to notice that for the sample SRS-W the remanent magnetization remains finite up to nearly 35 K.

We take for the main result the temperature dependence of the inverse susceptibility measured up to $T$= 380 K (Fig. 2) and its comparison with the Curie-Weiss (C-W) law. For the SRS and SRS-W samples the $1/\chi$ vs $T$ plot is linear so that we may evaluate the effective number of Bohr magnetons $\mu_{eff}$ per $Fe^{3+}$ ion and a negative Weiss temperature $\theta$ corresponding to antiferromagnetic interactions (Table 1). The value of $\mu_{eff}$ is in a good agreement with the value 5.4 determined for PFN [1] and with the theoretical value 5.31 determined taking into account a reduction of the $Fe^{3+}$ moment due to covalency [11]. For BFN and CDN samples this plot is, at the first glance, nonlinear and from the $1/\chi$ vs $T$ above 350 K we may only specify an inequality for a rough estimate of $\mu_{eff}$ and $\theta$ (denoted by the brackets in the Table 1). For all the samples the $1/\chi$ vs $T$ plot can be formally approximated by the function $1/\chi = aT^2 + bT + c$ and the degree of the nonlinearity can be expressed by the ratio $R_n = |a|/b$ (Table1).

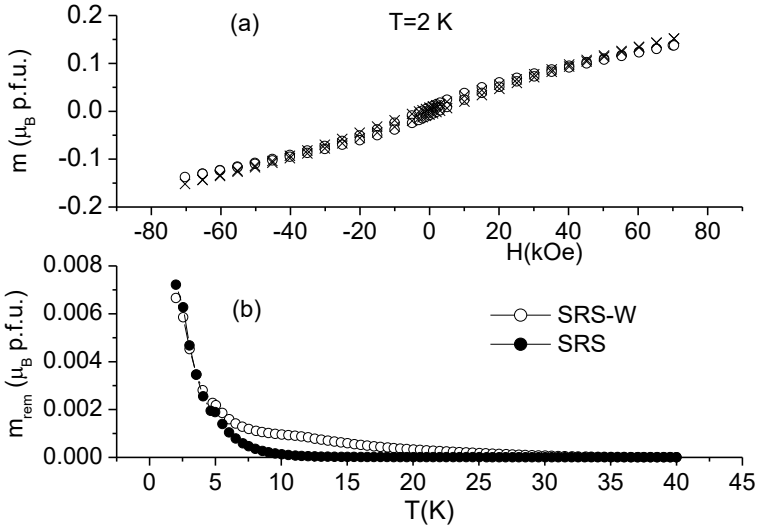



Fig.3. (a) hysteresis loops measured at $T$ =2 K, (b) temperature dependence of the remanent magnetization for the samples SRS (closed circles) and SRS-W (open circles).

Table 1. Values of Néel temperature $T_N$, Weiss temperature $\Theta$, effective magnetic moment $\mu_{eff}$ of $Fe^{3+}$ ion and degree of the nonlinearity R of the $1/\chi$ vs $T$ plot (see text for details) for the samples studied.

| Sample | $R_n$ ($10^{-4}$) | $T_N \approx T_{max}$ (K) | $\Theta$ (K) | $\mu_{eff}$ $Fe^{3+}$ ($\mu_B$) |
|---|---|---|---|---|
| BFN | 7.9 | 26 | (< -230) | (>4.6) |
| CDN | 7.4 | 16 | (<-270) | (>5.4) |
| SRS | 0.6 | 19.5 | -89 | 5.04 |
| SRS-W | 0.38 | 21.5 | -103 | 5.36 |

The values of $R_n$ for both SRS and SRS-W are by more than one order of magnitude smaller than those for BFN and CDN. The lowest value of $R_n$ corresponding to the highest degree of the linearity of the $1/\chi$ vs $T$ plot corresponds to the almost perfectly ordered (s = 0.96) sample SRS-W prepared by a high

pressure method. We assume that the curvature of the $1/\chi$ vs $T$ plot reflects the presence of different exchange interactions between the $Fe^{3+}$ ions or, in other words, - the presence of a short range antiferromagnetic ordering. An alternative explanation could be given if we admit the occurrence of a local ferrimagnetic [9] or weak ferromagnetic arrangement. Similarity to the susceptibility of weak ferromagnets was already mentioned in Ref. [1].

Thus, magnetic properties of the ternary perovskites $A(Fe_{0.5}M_{0.5})O_3$, A = Sr, Cd, Ba ; M = Nb, Sb characterized by a different degree of the chemical ordering $s$ were measured between 2 and 380 K. For the $Sr(Fe_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ sample with the highest degree of the ordering we obtained a perfect linear dependence of the inverse susceptibility on temperature. Quite different situation occurs for $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ and $Cd(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ where the curvature of $1/\chi$ vs $T$ plot reflects a short range character of the antiferromagnetic ordering. For $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, $Cd(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ and $Sr(Fe_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ the Néel and spin-glass temperatures were found to be 26, 16 and ≈20 K respectively.

**References**


1. *Bokov V.A., Mylnikova I.E., Smolenskii G.A .// Sov. Phys. JETP.* 1962. V. 15. P.447.
2 *Venevtsev Yu.N., Ivanova V.V., Golovnin V.A., Kashlinskii A.I., Kozlova L.A., Kuzmin P.N.* // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys*. 1971. V.35. P. 1829.
3 *Battle P.D., Gibb T.C., Herold A.J., Kim S.-H., Munns P.H..*// *J.Mater.Chem*. 1995. V.5. P. 865.
4. *Cussen E.J., Vente J.F., Battle P.D., Gibb T.C.* // *J. Mater. Chem*. 1997. V.7. P. 459.
5. *Tezuka K.T., Henmi K., Hinatsu Y.* // *Sol.State.Chem*. .2000.V.4. P. 591.
6. *Kleeman W., Shvartsman V.V., Borisov P.* // *Phys.Rev.Lett*. 2010. V. 105. P. 257202.
7. *Raevski I.P., Olekhnovich N.M., Pushkarev A.V., Radyush Y.V., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Malitskaya M.A., Titov V.V., Stashenko V.V.* // *Ferroelectrics* 2013. V. 444. P. 47.
8. *Laguta V.V., Glinchuk M.D., Maryško M., Kuzian R.O., Prosamdeev S.A., Raevskaya S.I., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Raevski I.P.* // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 064403.
9. *Kuzian R.O., Laguta V.V., Richter J.* // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 134415.
10. *Laguta V.V., Stephanovich V.A., Savinov M., Maryško M., Kuzian R.O., Kondakova I.V., Olekhnovich N.M., Pushkarev A.V., Radyush Yu.V., Raevski I.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A.* // *New J. Phys.* 2014. V.16. P. 113041.
11. *Tofield B.C., Fender B.E.F.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1970. V. 31. P. 2741.

# СРАВНЕНИЕ АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАСТЕНИЯМИ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*TANACETUM VULGARE* L.). И ЦИКОРИЯ ОБЫКНОВЕННОГО (*CICHORIUM INTYBUS* L.) ПРИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

**Л.Ю. Маштыкова, В.А. Чаплыгин, С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Н.В., Громакова, С.Н. Сушкова**

*Академия биологии и биотехнологии им. Д. И. Ивановского Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1,*
*e-mail:* lmashtykova@mail.ru

Изучено содержание Mn, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni и Cd в травянистых растениях цикория обыкновенного (*Cichorium intybus* L.) и пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.). Установлено загрязнение изучаемых растений Pb, Cd, Ni. Наибольшее содержание элементов наблюдается на расстоянии 1,2 км от источника техногенной нагрузки. Тяжелые металлы накапливаются преимущественно в надземной части растений. Цикорий обыкновенный аккумулирует большие концентрации тяжелых металлов, чем пижма.

# COMPARISON OF HEAVY METALS ACCUMULATION OF TANACETUM VULGARE L. AND CICHORIUM INTYBUS L. PLANTS AT POLYMETALLIC POLLUTION

**L.Yu. Mashtykova, V.A. Chaplygin, S.S. Mandzhiyeva, T.M. Minkina, N.V. Gromakova, S.N. Suchkova**

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

The content of Mn, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni and Cd in grassy plants of Cichorium intybus L. and Tanacetum vulgare L. is studied. Pollution of the studied plants by Pb, Cd, Ni is established. The largest content of elements is observed at distance of 1,2 km from a source of technogenic loading. Heavy metals accumulating mainly in elevated part of plants. Cichorium intybus L. accumulates big concentration of heavy metals, than a Tanacetum vulgare L.

Введение. Среди экологических проблем защиты окружающей среды от техногенного загрязнения все большее внимание уделяется агроэкосистемам – основным факторам обеспечения продовольственной безопасности государств. Избыточное накопление тяжелых металлов (ТМ) в растениеводческой продукции, которая используется для кормовых и продовольственных целей, представляет серьезную угрозу здоровью человека и животных. Известно негативное влияние ТМ на обменные процессы в организме человека и животных, приводящие к токсикозам, соматическим и генетическим заболеваниям, а зачастую и к полной гибели организма.

За последние 10-15 лет достигнут значительный прогресс в изучении проблем устойчивости и адаптации растений к загрязнению окружающей среды ТМ. Однако актуальность проблемы ТМ не исчерпана. Важно расширение знаний об экологических адаптациях растений. Эти знания необходимы для фиторемедиации, биомониторинга и рационального использования природных ресурсов [2]. Слабая изученность особенностей накопления ТМ различными видами естественной травянистой растительности [5; 6] послужили основанием для проведения настоящего исследования.

Целью данной работы являлось изучение накопления и распределения металлов по органам доминирующих видов травянистых растений Ростовской области.

Объекты и методы. Объектами исследования были травянистые растения территории, прилегающей к Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС), крупнейшему предприятию энергетической промышленности Ростовской области.

Мониторинговые площадки были заложены в 2000 году на расстоянии 1 - 20 км от НчГРЭС и приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха, который производился

при разработке проекта по организации и обустройстве санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркасска.

В соответствии с розой ветров по линии преобладающего направления ветра отбирались образцы почв и растений мониторинговых площадок расположенных в 1,2, 2,0, 15,0, и 20,0 км от НчГРЭС. Растения, изучаемые в текущем исследовании представлены цикорием обыкновенным (*Cichorium intybus* L.) и пижмой обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.). Образцы растений отбирались ежегодно в течение 15 лет во второй декаде июня в фазу массового цветения к которой приурочено максимальное поступление химических элементов в надземную фитомассу растений [3].

Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления по ГОСТ 26657-85. Кислотная экстракция ТМ из золы осуществлялась растворением в 20%-ном растворе HCl с последующим определением на атомно-абсорбционном спектрофотометре [4].

Результаты. По величине абсолютного содержания в травянистой растительности ТМ располагаются в следующем порядке: Zn>Mn>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd. Наблюдается зависимость поглощения элементов растениями от степени техногенной нагрузки. Превышение максимального допустимого уровня (МДУ) Pb, Cd и Ni для растительных кормов обнаруживается в растениях, на площадках, распложенных в 1,2 и в 15 км от предприятия (табл. 1) по линии преобладающего направления ветра. По абсолютному содержанию в надземной части пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.) в условиях максимальной техногенной нагрузки ТМ можно представить в виде следующего убывающего ряда: Mn (107) > Zn (41) > Cr (18) > Cu (10) > Ni (7) > Pb (1) $\geq$ Cd (1)

Для цикория обыкновенного (*Cichorium intybus* L.) убывающий ряд аккумуляции элементов выглядит следующим образом: Mn (42) > Zn (33) > Pb (27) > Cr (26) > Ni (10) > Cu (8) > Cd (2,4)

Содержание Cd в растениях мониторинговой площадки в 1,2 км от НчГРЭС более чем в 3 раза превышает МДУ у пижмы и в 8 раз у цикория. По мере удаления от источника выбросов содержание ТМ в растениях постепенно уменьшается (табл. 1).

Таблица 1. Среднее содержание различных элементов в корнях и надземной части пижмы и цикория, мг/кг (2000-2015 гг.)

| Пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare* L.) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Ni | Cd |
| 1,2 СЗ | 107/30 | 41/27 | 18/16 | 10/7 | 1/1 | **7**/3 | **1,0**/0,1 |
| 2,0 ССЗ | 31/19 | 22/23 | 24/14 | 4/6 | 1/1 | 2/4 | 0,1/0,4 |
| 15,0 СЗ | 43/50 | 16/21 | 37/32 | 1/5 | 4/1 | **4**/4 | **0,8**/1,1 |
| 20,0 СЗ | 79/36 | 33/17 | 65/76 | 8/15 | **22**/26 | 1/4 | 0,2/0,3 |
| Цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) | | | | | | | |
| 1,2 СЗ | 42/14 | 33/30 | 26/11 | 8/17 | **27**/26 | **10**/4 | **2,4**/0,1 |
| 2,0 ССЗ | 24/15 | 31/31 | 24/14 | 11/11 | 1/1 | 2/3 | 0,1/0,1 |
| 15,0 СЗ | 32/11 | 27/14 | 10/13 | 14/13 | **26**/10 | **6**/1 | 0,1/0,1 |
| 20,0 СЗ | 31/12 | 43/18 | 17/26 | 10/10 | **6**/15 | 2/3 | 0,1/0,1 |
| МДУ для кормовых трав [1] | - | 50 | - | 30 | 5 | 3 | 0,3 |

Примечание: числитель - в надземной части, знаменатель - в корневой части, полужирным шрифтом выделено превышение МДУ для кормовых трав

Наблюдается превышение МДУ Pb (от 1,2 и до 5,4 раза) в растениях цикория на большинстве мониторинговых площадок, в то время как для пижмы превышение МДУ (в 4,4 раза) установлено только на расстоянии 20 км от источника выбросов. Содержание элемента в растениях цикория снижается по мере удаления от НчГРЭС, в растениях пижмы – увеличивается (табл. 1). В переделах 15 км от НчГРЭС цикорий по линии СЗ направления цикорий аккумулирует Pb в десятки раз сильнее, чем пижма. В 20 км от предприятия, где

дополнительным источником внесения Pb в окружающую среду является автострада, отмечается загрязнение ТМ обоих видов растений.

Следует отметить, что превышение МДУ для Cd у цикория присутствует только в условиях максимальной техногенной нагрузки, в то время как у пижмы загрязнение отмечается также на расстоянии 15 км от источника выбросов.

Высокое содержание Ni установлено во всех изучаемых видах растений на расстоянии 1,2 и 15 км от предприятия. Наблюдается преимущественное накопление всех изучаемых элементов в надземной части растений в пределах 15 км от НчГРЭС.

Таким образом, установлено, что цикорий обыкновенный и пижма обыкновенная, несмотря на принадлежность к одному семейству по-разному аккумулируют ТМ из различных источников его поступления. Цикорий аккумулирует в надземной части больше Zn, Cu, Pb, Ni и Cd, чем пижма.

*Работа поддержана грантом РФФИ 16-35-60055 мол_а_дк и при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-7285.2016.5.*

Литература:

1. Временный максимально-допустимый уровень (МДУ) содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках 123-4/281-8-87 / Государственный агропромышленный комитет СССР; Главное управление ветеринарии. - М., 1987.
2. Головко Т., Гармаш Е., Скугорева С. Тяжелые металлы в окружающей среде и растительных организмах // Вестник ИБ Коми. 2008. №7. С. 2-7.
3. Ильин В.Б., Сысо А.И. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение / РАН, Сибирское отделение, ин-т. Почвоведение и агрохимии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.
4. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
5. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Мирошниченко Н.Н., Фатеев А.И., Манджиева С.С., Чаплыгин В.А. Накопление и распределение тяжелых металлов в растениях зоны техногенеза // Агрохимия. 2013. № 9. С. 78-88.
6. Чаплыгин В.А., Манджиева С.С., Сушкова С.Н., Маштыкова Л.Ю. Влияние техногенного загрязнения на распределение тяжёлых металлов в травянистых растениях // Миссия молодежи в науке. Сборник материалов научно-практической конференции: в 2 т. Том 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. С. 486-490.

# АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОЙДИДА СУРЬМЫ. ОПТИМИЗАЦИЯ ВОДНОГО СИНТЕЗА

***Е.С. Медведева, Т.Г. Лупейко, Свирская С.Н., И.А. Лукишина***

*Южный Федеральный университет,*
*химический факультет, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42*
*katerina325a@rambler.ru*

Пьезоактивные соединения типа $A^{V}B^{VI}C^{VII}$ – объекты исследования настоящей работы, привлекают большой интерес, так как они не содержат свинца и обладают свойствами, которые делают их перспективными для применения в самых различных областях. Среди них особое место занимает сульфоиодид сурьмы (SbSI), который характеризуется рекордными значениями объемных пьезосвойств и их высокой временной стабильностью. Однако серьезным препятствием для широкого использования SbSI был и остается способ его получения.

# AN ANALYSIS OF THE KNOWN METHODS TO OBTAIN ANTIMONY SULFOIODIDE AND THE WATER SYNTHESIS OPTIMIZATION

**E.S. Medvedeva, T.G. Lupeiko, S.N. Svirskaya, I.A. Lukishina**

The piezo-active compounds $A^{V}B^{V1}C^{VII}$, which are the objective of this study, attract considerable interest, since this lead-free materials exhibit the promising properties in a large variety of fields. Among the compounds of this type, antimony sulfoiodideSbSI occupies a special position due to its record high hydrostatic piezoelectric properties and timing stability. However, the way to obtain SbSI has been and remains an obstacle to its wide use.

К настоящему времени известны следующие способы получения сульфоиодида сурьмы.

*1. Взаимодействие простых веществ [1].* Исходная шихта, представляющая собой стехиометрическую смесь сурьмы, серы и йода, нагревается в вакуумированной ампуле со скоростью 50 град/ч до температуры 200 – 250 $^{o}$C и выдерживается при этой температуре 4 - 5 часов. При этом йод вступает во взаимодействие с сурьмой, что приводит к снижению давления в ампуле и делает возможным дальнейшее повышение температуры до 550 – 600 $^{o}$C со скоростью 100 град/ч и на этом этапе происходит образование SbSI. Для гомогенизации расплав выдерживают при 550 – 600 $^{o}$C в течение 20 - 24 часов. Охлаждение расплава до комнатной температуры проводят со скоростью 10 - 50 град/ч. Для перевода сульфоиодида сурьмы в мелкодисперсное состояние после синтеза проводят сухой помол слитков в фарфоровых барабанах в течение 24 часов. Описанный способ синтеза SbSI характеризуется целым рядом недостатков. К ним следует отнести:

- длительность и взрывоопасность процесса синтеза;
- относительно высокие температуры синтеза и сложный температурный режим;
- необходимость проведения синтеза в вакуумированных тугоплавких ампулах;
- использование исходного сырья высокой степени чистоты (марки не ниже ос.ч.);
- необходимость точного взвешивания исходных компонентов, в том числе кристаллического йода, что требует специально оборудованного места с вытяжной вентиляцией ввиду чрезвычайной коррозионной активности йода;
- необходимость последующего помола сульфоиодида сурьмы.

Следует отметить, что малейшие нарушения температурного режима приводят к неуправляемому росту давления паров в ампуле и, как следствие этого, к ее взрыву.

*2. Сплавление сульфида сурьмы (III) с йодидом сурьмы (III) или йодом* [2]. Синтез также проводят в вакуумированных ампулах при температуре 350 $^{o}$C и постоянном перемешивании в течение 5 - 6 часов. Способ обладает теми же недостатками, что и предыдущий.

*3. Пропускание паров сероводорода над нагретым йодидом сурьмы (III)* [3]. Способ очень сложен в техническом отношении и связан с использованием токсичного сероводорода.

*4. Гидротермальный синтез* может осуществляться различным образом [4]. Впервые сульфоиодид сурьмы (III) таким путем был получен при взаимодействии 10 г сульфида сурьмы (III) с концентрированной 10 М йодистоводородной кислотой при температуре порядка 250 °С в течение 10 суток. В другом способе с водным раствором йодистоводородной кислоты, насыщенной сероводородом, взаимодействовали простые вещества (сурьма, сера, йод) [5]. Автоклав нагревался до 250 - 300 °С, одновременно по высоте создавался градиент температур в 20 - 30 °С. Давление поддерживалось на уровне 20 – 60 МПа. В верхней, более холодной зоне автоклава кристаллизовался сульфоиодид сурьмы.За счет некоторого изменения условий этого синтеза (90 % наполнения объема ампулы, температура 200 °С, продолжительность синтеза 20 - 40 часов, охлаждение в течение 20 - 30 часов) также были получены игольчатые кристаллы, но с наросшими на их поверхности пирамидками сульфоиодида сурьмы [6].

Полученные результаты свидетельствуют о возможности формирования кристаллов сульфоиодида сурьмы различной морфологии при изменении условий кристаллизации.

Все варианты гидротермального способа сложны в техническом отношении из-за использования высоких давлений при повышенных температурах и необходимости поддержания температурного градиента. К их недостаткам относятся также малый объем, позволяющий получить не более 1,5 г сульфоиодида сурьмы, длительность синтеза, а также большие энергозатраты при малом количестве конечного продукта.

*5. Синтез сульфоиодида сурьмы в геле [7]*. В одном из первых вариантов данного способа синтеза равные объемы 0,275 М раствора йодида калия и 0,275 М раствора соляной кислоты смешивают с раствором силиката натрия ($\rho$ = 1,04 г/см$^3$) в отношении 1:1. Раствор перемешивают и разливают в трубки длиной 12 см и диаметром 1,5 см. Период желатинизации - 20 часов. На застывший гель наливают насыщенный раствор сульфида сурьмы (III) в концентрированной соляной кислоте. Через 27 дней образуются сферические кристаллы SbSI, представляющие собой друзу крошечных иголок. Выход продукта составляет 30%. Недостатками данного способа синтеза является малая скорость процесса и загрязнение целевого продукта включениями геля, а также низкий выход продукта. Достоинство – реакция протекает при комнатной температуре.

Этому методу присущи те же недостатки, что и гидротермальным способам синтеза. Несомненное его достоинство– безотходность, недостаток – низкая производительность при достаточно серьезных энергозатратах на поддержание температуры.

*6. Синтез сульфоиодида сурьмы в водном растворе* осуществляется при взаимодействии йодсодержащего соединения сурьмы с сероводородом в присутствии йодноводородной кислоты [8]. Процесс проводят при избыточной концентрации HI 2 - 6 моль/л и скорости пропускания сероводорода 3 - 5 л/ч. Температура синтеза составляет 100°С. Образуется мелкокристаллический сульфоиодид сурьмы. Способ обладает теми же недостатками, что и способ, представленный в п.3.

Следует отметить, что способы, приведенные в п.п. 4 – 6, показывают принципиальную возможность синтеза сульфоиодида сурьмы в водных растворах.

Все перечисленные способы синтеза сульфоиодида сурьмы не нашли широкого распространения, т.к. они длительны, трудоемки, как правило, сопряжены с высокими температурами (в ряде случаев – давлениями), требуют строгого соблюдения температурных режимов синтеза, высокой чистоты исходных веществ. Кроме того, для перевода SbSI в порошкообразное состояние после синтеза (кроме способа, описанного в п. 6) требуется дополнительная операция помола.

7. На кафедре общей и неорганической химии РГУ (ныне ЮФУ) был разработан способ получения сульфоиодида сурьмы в водных растворах. В отличие от предыдущих методов он имеет серьезные преимущества [9]:

- синтез проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении и не требует специального сложного и дорогостоящего оборудования;
- синтез длится 15 - 20 минут;
- высокий выход продукта;
- нет необходимости работать с высокотоксичными и агрессивными веществами;
- вместо высокочистых исходных компонентов (сурьма, сера и йод) используются доступные, неагрессивные соединения (сульфиды, хлориды, иодиды);

- в результате синтеза получается высокодисперсный порошок SbSI, что исключает стадию измельчения продукта синтеза;

- появляется возможность легирования сульфоиодида сурьмы в водных растворах уже на стадии синтеза.

Синтез SbSI в водном растворе включает следующие основные операции:

- приготовление солянокислого раствора хлорида сурьмы (III);
- приготовление смешанного водного раствора сульфида натрия и иодида калия;
- синтез происходит при смешивании приготовленных растворов и выражается следующим суммарным уравнением:

$SbCl_3 + Na_2S + KI \rightarrow SbSI + KCl + 2NaCl$ ,

Судя по полученным данным, высока вероятность, что синтез проходит через образование промежуточного соединения, о чем, в частности, свидетельствует первичное образование осадка оранжевого цвета, который постепенно переходит в характерный для SbSI темно-вишневый цвет.

- Отмывка сульфоиодида сурьмы от хлоридов калия и натрия;
- Высушивание синтезированного целевого продукта.

Предварительные исследования показали, что синтез сульфоиодида сурьмы в водном растворе зависит от многих факторов. Одним из таких факторов является кислотность реакционной среды. Для выяснения ее влияния на результаты синтеза были приготовлены исходные растворы хлорида сурьмы с использованием соляной кислоты различной процентной концентрации: 9, 18 и 36 (концентрированная). Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии концентрации HCl, на результаты синтеза. А именно: явно изменяется скорость процесса, размеры частиц (рис.1), что, в частности, сказывается на окраске синтезируемых порошков. Более крупные и лучше окристаллизованные частицы получаются при использовании концентрированной соляной кислоты. Этим, по-видимому, объясняется и более насыщенная в этом случае окраска синтезированного порошка.

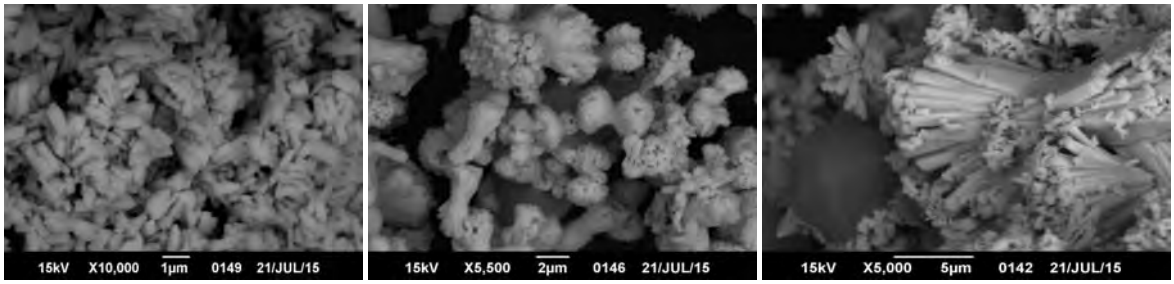



Рисунок 1 - Микроструктура порошка сульфоиодида сурьмы, синтезированного из растворов соляной кислоты с концентрацией 9, 18 и 36 масс.%

Кислотность среды влияет также на выход продукта (таблица 1). Возможной причиной этого влияния является то, что условия кристаллизации частиц и различный выход целевого продукта обусловлены изменением кинетики процесса, которая определяется составом комплексов $H[SbCl_4]$ и $H_3[SbCl_6]$ и степенью их гидролиза в исходном растворе в зависимости от его кислотности.

Однако, согласно данным РФА, при использовании соляной кислоты в изученном интервале ее концентраций, синтезированный порошок является сульфоиодидом сурьмы.

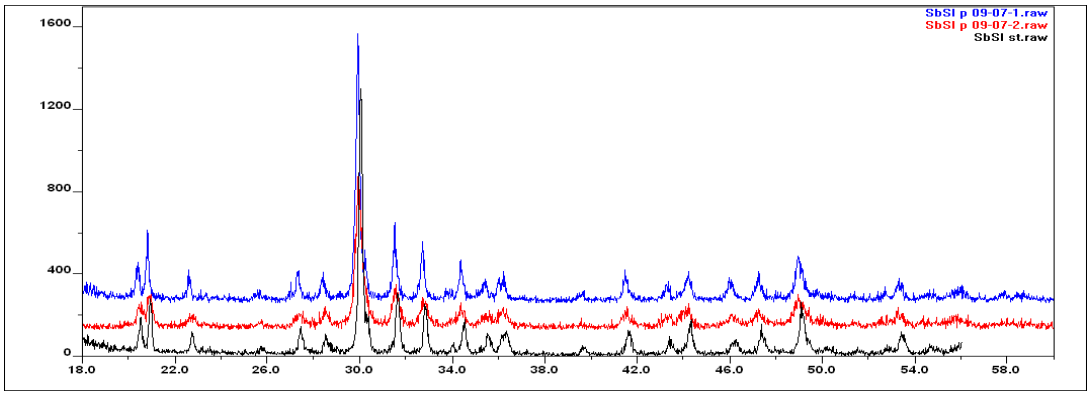



Рисунок 2 - Данные РФА порошка SbSI, синтезированного из водных растворов различной кислотности: SbSI, синтезированный с применением соляной кислоты процентной концентрации 9 (эталон) - черная, 18 - красная и 36 - синяя линии.

Для оптимизации синтеза было необходимо выяснить также зависимость выхода сульфоиодида сурьмы от содержания в системе сульфида натрия. С этой целью в исходный раствор с оптимальным содержанием соляной кислоты были поочередно введены избыточные количества $Na_2S$. Как оказалось, максимальный выход целевого продукта наблюдается при 1,5 избытке $Na_2S$ по сравнению со стехиометрией.

Таблица 1 Влияние избыточного сульфида натрия на выход сульфоиодида сурьмы

| Избыток $Na_2S$ | 1,05 | 1,2 | 1,5 | 1,7 |
|---|---|---|---|---|
| Выход продукта, % | 45 | 55 | 72 | 72 |

Таким образом, оптимальным для получения сульфоиодида сурьмы является полуторный по сравнению со стехиометрией избыток сульфида натрия и использование концентрированной соляной кислоты для приготовления исходных растворов хлорида сурьмы.

**Список литературы**

1 Ляховицкая, В.А. Выращивание кристаллов сульфоиодида сурьмы и влияние состава на его диэлектрические и фотоэлектрические свойства / В.А. Ляховицкая // Автореф. Дис. …канд. физ.-мат. наук. М. – 1967. – 18с

2 Беляев, Л.М. Синтез и кристаллизация сульфоиодида сурьмы / Л.М. Беляев, В.А. Ляховицкая, Г.В.Нетесов, М.В.Мохосоев, С.М.Алейкина // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1965. – Т. 1 - №12. – С. 2178 – 2181

3 Donges, E. Uber Thiohalogenide des Dreiwertigen Antimons und Wismuts / E.Donges // Z. anorg. allgem. Chem. - 1950. - B. 263. - №1 - 2. - C. 112 – 132

4 Wold, A. Inorganic syntheses. / A. Wold, J.K. Ruff. – New York.: McGRAW-HILL BOOK COMPANY. - 1973. – 348 с

5 Пополитов, В.И. Синтез монокристаллов тройных халькогенидов $A^{V}B^{V}C^{VII}$ / В.И.Пополитов // Кристаллография. – 1969. – Т. 4. - № 2. – С. 375 - 376

6 Yang, Q. The synthesis of SbSI rodlike crystals with studded pyramids / Q. Yang, K. Tang, B. Hai, G. Shen, C. An, C.Zhang, Y. Qian // J. Crysn. Growth. – 2001 - V. 233. – P. 774 – 778

7 Raman, G. Growth of antimony sulphoiodide in gel / G.Raman, F.D.Gnanam, P.Ramasamy // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 69. – № 2 - 3. – P. 404 – 406

8 Каменцев, Я.С. Получение SbSI из водных растворов в виде порошка / Я.С.Каменцев, Э.И.Короткова // Ав.св. СССР 409958 от 19.07.72 C 01 G 30/00

9 Свирская, С. Н. Способ получения порошкообразного сульфида сурьмы / С.Н. Свирская, Т.Г. Лупейко, А.А. Нестеров, И.Н. Рыбина, Н.А. Кирьянова // Ав.св. СССР № 1630224, МКИ C 01 G 30/00. – Заявл. 24.10.88. – Опубл. 22.10.90

## СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГИПОТИОФОСФАТА ОЛОВА $Sn_2P_2S_6$

***Е.С. Медведева,*** ***Т.Г. Лупейко, А.Н. Панасенко***

*Южный Федеральный университет,*
*химический факультет, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42*
*katerina325a@rambler.ru*

Одну из перспективных групп бессвинцовых пьезоэлектриков составляют серусодержащие активные материалы, к числу которых относится гипотиофосфат олова $Sn_2P_2S_6$. Благодаря высокой чувствительности монокристаллов $Sn_2P_2S_6$ к объемному возбуждению и высоким значениям пироэлектрических параметров этот материал является перспективным для применения в пьезо – и пироэлектрических преобразователях [1]. Таким образом, гипотиофосфат олова отвечает современным требованиям к пьезоматериалам, так как имеет перед свинецсодержащими аналогами экологические преимущества и не уступают им по ряду своих электрофизических характеристик.

## STRUCTURED FILMS BASED ON TIN HYPOTHIOPHOSPHATE $Sn_2P_2S_6$

**E.S. Medvedeva, T.G. Lupeiko, A.N. Panasenko**

Tin hypothiophosphate $Sn_2P_2S_6$ is a representative of sulfur-containing active materials, which are promising lead-free piezoelectrics. The high sensitivity of $Sn_2P_2S_6$monocrystals to volume actuation and prominent piezoelectric properties make this material promising for applications in piezoelectric and pyroelectric transducers [1]. Thus, tin hypothiophosphate meets all modern requirements for piezoelectric materials, since it has environmental benefit and exhibits a number of physical characteristics not inferior to those of lead-containing analogs.

В настоящем сообщении приведены результаты работы, связанные с исследованием возможности получения гипотиофосфата олова твердофазными реакциями и использования продуктов реакции для получения пленочных структур $Sn_2P_2S_6$. Для получения гипотиофосфата олова готовили стехиометрические навески сульфидов олова и фосфора ($P_4S_7$ + $P_4S_9$) и тщательно их перемешивали до получения однородной смеси. Дальнейший синтез проводили в квазизамкнутых ампулах для предотвращения химического взаимодействия исходных реагентов с водой и кислородом. Для этого полученную смесь помещали в ампулу, пропускали ток углекислого газа, ампулу запаивали с небольшим отверстием для выхода паров. Заполненную ампулу помещали в тигель и засыпали оксидом алюминия для равномерного нагрева по всему объему. Ампулу выдерживали в течение 2 часов при температуре 550 ºС. Продукты синтеза измельчали и использовали для получения пленок $Sn_2P_2S_6$ методом вакуумного термического испарения исходных порошков и последующей конденсации $Sn_2P_2S_6$ на алюминиевые и стеклянные подложки. Суть метода заключается в непрерывной подаче в раскаленный испаритель малых порций вещества, каждая из которых мгновенно полностью испаряется [2] с последующей конденсацией паров в «холодной» зоне на соответствующей подложке. Изучение морфологии, структурных параметров и электрофизических свойств пленок $Sn_2P_2S_6$, полученных этим методом на алюминиевых и стеклянных подложках, показало, что они являются поликристаллическими со структурой кристаллитов, аналогичной структуре монокристалла $Sn_2P_2S_6$.

Микроструктура напыленных пленок из монокристалла и порошка $Sn_2P_2S_6$ показывает очевидное сходство. Во втором случае пирамиды несколько меньше. При большем увеличении сходство становится еще более очвидным. Не исключено что аморфный порошок требует

индивидуальный режим пылежки. Необходимо следить за температурой в системе и увеличить время выдержки.

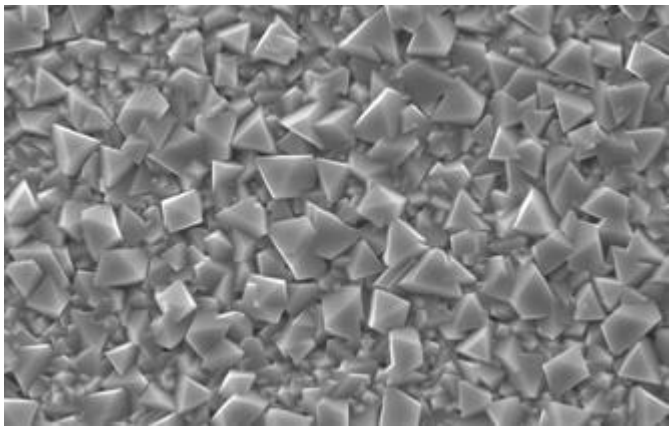


Рисунок 1 – Микроструктура пленок, полученных из монокристаллов $Sn_2P_2S_6$

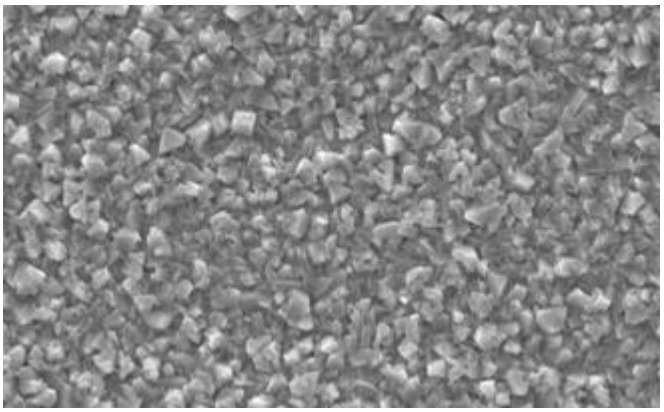


Рисунок 2 – Микроструктура пленок, полученных из синтезированного порошка $Sn_2P_2S_6$

Для проведения электрофизических измерений на поверхность пленок методом магнетронного напыления наносили электроды из алюминия. Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_o$) полученных образцов пьезоэлектрических пленок $Sn_2P_2S_6$ составила 70–90, а их пьезочувствительность ($\gamma$) на низких частотах при объемном возбуждении составила 55 – 57 мкВ/Па. Судя по значениям этих электрофизических параметров, а также на основе данных микроструктурных исследований пленок, можно сделать вывод, что гипотиофосфат олова, синтезированный твердофазным способом по вышеописанной методике, может использоваться в качестве исходного вещества для получения его пленочных структур.

**Литература**

1 Майор М.М., Высочанский Ю.М., Приц И.П., Молнар Ш.Б., Сливка В.Ю. Пьезоэлектрический эффект в монокристаллах $Sn_2P_2S_6$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1991. - Т. 27. - № 3. - С.604 – 606

2 Санджиев Д. Н. и др. Особенности диэлектрических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок Sn2P2S6, полученных методом термического испарения //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 11.

# ЛЕГИРОВАНИЯ СУЛЬФОЙДИДА СУРЬМЫ КАТИОНАМИ ВИСМУТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

***Е.С. Медведева,*** ***Т.Г. Лупейко, С.Н. Свирская, А.Н. Панасенко, И.А. Лукишина***

*Южный Федеральный университет,*
*химический факультет, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42*
*katerina325a@rambler.ru*

Сульфоиодид сурьмы (SbSI) является одним из наиболее интересных представителей семейства соединений общей формулы $A^{V}B^{V1}C^{VII}$. Он относится к классу веществ, сочетающих сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства, и отличается от других сегнетоэлектриков самым большим значением объемного пьезомодуля, величина которого достигает $1*10^{-9}$ Кл/Н при температуре 5°С и столь же высоким значением коэффициента электромеханической связи $К_{33} > 0,88$. Это даёт основание предполагать, что на основе SbSI можно изготовить высокоэффективные пьезоэлементы и электроаккустические приёмники, реагирующие на всестороннее давление, т.е. не требующие трансформации объёмного давления в одноосное [1]. Однако, низкая температура Кюри сульфойодида сурьмы ($T_c$ ~ 19-22°С) исключает, или существенно ограничивает возможность его прикладного использования. В связи с этим в настоящее время актуальной является задача формирования новых пьезоматериалов на основе SbSI путем его легирования и подбора технологий, обеспечивающих повышение температуры Кюри при сохранении высоких электрофизических параметров.

# THE DOPING OF ANTIMONY SULFOIODIDE WITH BISMUTH CATIONS IN A WATER SOLUTION

**E.S. Medvedeva, T.G. Lupeiko, S.N. Svirskaya, A.N. Panasenko, I.A.Lukishina**

Antimony sulfoiodideSbSI is one of the most interesting representatives of compounds with general formula $A^{V}B^{V1}C^{VII}$.SbSI belongs to a class of substances that combine features of ferroelectrics and semiconductors, while it exhibits the highest value of hydrostatic charge coefficient among ferroelectrics that reaches $1*10^{-9}$C/N at 5°Cand high electromechanical coupling coefficient $К_{33} > 0,88$. This suggests that SbSIcan be applied to fabricate highly efficient piezoelectric elements and electro-acoustic receivers that respond to the uniform pressure, i.e., the ones that does not require transformation of the uniform pressure into uniaxial [1]. However, the low Curie temperature of antimony sulfoiodide($T_c$~ 19-22°C) prohibits or seriously restricts its practical application. In this regard, the challenge at present is to develop the new SbSI-based piezoelectric materials via doping and selection of the techniques allowing to increase the Curie temperature of the material without impact on itshigh physical parameters.

Синтез SbSI в водных растворах [2] сделал возможным новый способ его низкотемпературного легирования, включая такие варианты, которые ранее не представлялось возможными. К их числу относится легирование сульфоиодида катионами висмута. Легирование осуществлялось с использованием солянокислых растворов соединений висмута, которые вводилась на этапе водного синтеза SbSI. Из полученных при этом веществ методом Бриджмена-Стокбаргера получали текстурированные пьезоматериалы.

Их результатов эксперимента следует, что относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ и фактор приема $g_v d_v$, получаемых текстур, сильно зависят от вводимой легирующей добавки. Максимальное значение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ при комнатной температуре наблюдается у текстур чистого сульфойодида сурьмы, что вполне объяснимо близостью к этой температуре его точки Кюри.

Кроме того, была выращена текстура на основе ХГС-2 - композиция сульфоиодида сурьмы с ранее достигнутым, максимально высоким значением точки Кюри, но дополнительно легированной висмутом. На пьезоэлементах, полученных из выращенных текстур, была определена температура Кюри (рис. 1).

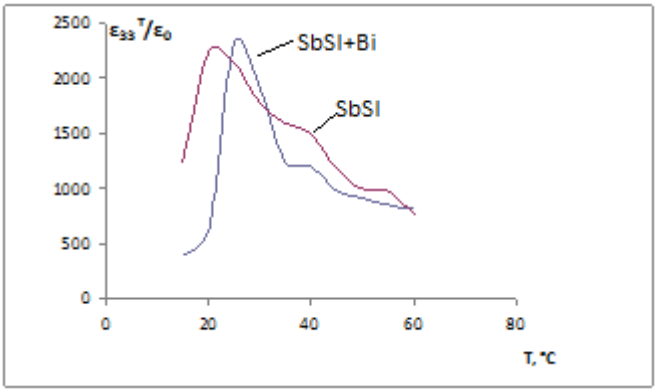



Рисунок 1 - Влияние ионов висмута на точку Кюри чистого SbSI (а) и его легированной висмутом модификации (б).

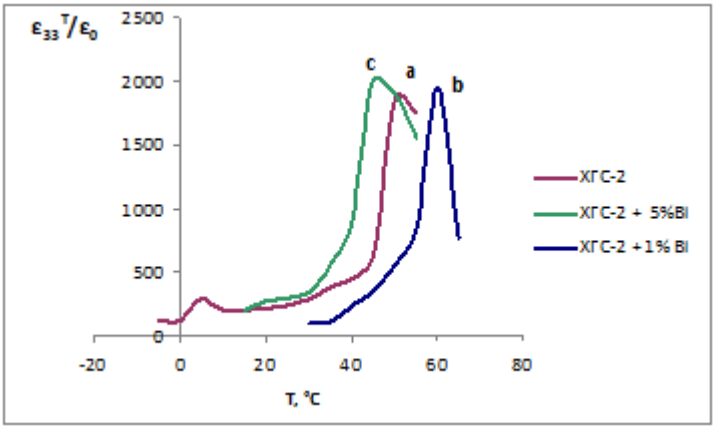



Рисунок 2 - Влияние ионов висмута на точку Кюри материала ХГС-2 (а) и композиций на его основе, легированных 1 (b) и 5 (c) % висмута

Как видно из полученных данных, легирование сульфоиодида сурьмы катионами висмута приводит к небольшому повышению температуры Кюри, что хорошо согласуется с ранее выполненным исследованием [3]. В связи с этим особый интерес вызывает то, что примерно такое же повышение этой температуры достигается при легировании не только чистого сульфоиодида сурьмы, но и его уже модифицированной композиции. Благодаря этому впервые получена текстура на основе сульфоиодида сурьмы с температурой Кюри порядка 60°С, что делает ее перспективной для практических применений.

Интересным моментом при этом является то, что характер влияния висмута кардинально изменяется с изменением его концентрации. Так, из рисунка 2 следует, что при концентрации легирующей добавки 1% достигается повышение, а при 5% уже снижение температуры Кюри. По нашему мнению, это связано с изменение характера легирования сульфоиодида сурьмы при повышении концентрации иона висмута в структуре. Косвенным подтверждением этого может служить то, что как известно из литературы, точка Кюри материалов состава $Sb_{0,95}Bi_{0,05}SI$, полученных различными методами, может изменяться в пределах от 220 до 280 К. Это свидетельствует о возможности ионов висмута занимать различные кристаллографические позиции в структуре SbSI. Предполагается, что при низких концентрациях ионов висмута в системе, например, при его концентрации в 1% (рис.2), они концентрируются в межцепочечном пространстве, интеркалируя исходную структуру SbSI, или модифицированные структуры на

его основе, что вызывает повышение точки Кюри, получаемых при этом легированных материалов. Кроме того расположение ионов висмута в межцепочечном пространстве структуры хорошо объясняет и то, что оно приводит к возрастанию объемных пьезохарактеристик образцов [3]. Действительно при таком расположении ионов висмута уменьшается поперечное взаимодействие между цепочками, которое приводит к снижению поперечного пьезомодуля $d_{31}$ легированных структур.

При б*о*льшем содержании $Bi^{3+}$, например, при его содержании 5% (рис.2), в системе возрастает вероятность замещения ионов сурьмы непосредственно в цепочках самой структуры, что приводит к снижению спонтанной поляризации материалов и, как следствие, к снижению их пьезоактивности и температуры Кюри.

**Список литературы**

1 Фридкин В.М., Герзанич Е.И. Сегнетоэлектрики $A^{V}B^{V}C^{VII}$ // М.: Наука. – 1982. – 228с.

2 Медведева, Е.С. Водный соносинтез сульфоиодида сурьмы и исследование возможностей его легирования катионами d- и f-элементов // Сборник тезисов на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012». - 2012. - С. 94– 96.

3. Lupeiko T. G., Medvedeva E. S, Chirkova D. V. Process of SbSI Synthesis and Its Cation Doping in Aqueous Solution// Ferroelectrics, 2014.-№ 467.-Vol.1.- pp. 110 -114.

# MECHANICAL ACTIVATION EFFECTS ON TECHNOLOGY FERROELECTRIC, RELAXOR AND MULTIFERROIC CERAMIC DIALECTRICS.

**A.I. Miller, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznitchenko, S.A. Mitchenko, Yu.I. Yurasov**

*Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.*
*e-mail: ilich001@yandex.ru*

The work is dedicated to the development of technologies for production of functional materials with ferroelectrics relaxors and multiferroic, the definition of the electrical properties and mechanical activation phenomena in them.

## 1. INTRODUCTION

Intensive investigation of synthesis and agglomeration methods and examination of the characteristics of piezoceramics based on lead zirconate-titanate $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) started in the 60ies of the past century. However, up to now the main problem connected with obtaining agglomerated products is the high volatility of lead oxides, which makes the production very hazardous and brings about immense difficulties for the conservation of the stoichiometric composition of the resulting products.

A new mechanochemical process is successfully used for the synthesis of new ceramic powders during the recent time [1,2]. In this process, solid-phase reactions of oxides are activated through the high mechanical energy and temperature arising during grinding. Such a process decreases high energy consumption for calcination stage, which makes the process simpler than that involving usual thermal synthesis. The method allows one to obtain the powders of materials in the nano-dispersed state, which promotes improvement of the microscopic characteristics of the final materials. In particular, they exhibit better sintering ability than the powders obtained by usual solid-phase synthesis or chemical methods involving solutions.

Mechanical activation lends itself very advantageous for the synthesis of this compound since there is no need of heat treatment and expensive chemical products. The some measures should be taken regarding the introduction of impurities during milling process. This preparation route although practically very simple but is a complex process which depends on many factors, for instance on physical and chemical parameters such as the dynamic conditions, temperature, nature of materials of grinding jars and others. For most of the compounds prepared by this technique various processing conditions such as ball to powder weight ratio, milling type and milling speed to have significant effect on final product formed.

The number of works on the application of this method to the synthesis of piezoelectric materials is rather large; this allows us to systematize them for the purpose of establishing some regularities and formulating some recommendations concerning more optimal application [3].

## 2. DEVICES FOR MECHANOCHEMICAL REACTIONS

The devices most often used by researchers for synthesis purposes are the laboratory mills: planetary mill Fritsch Pulverisette (Germany); shaker mill Model 8000, Spex Industries Edison, NJ (USA) and high-energy planetary mill AGO-2, developed and patented by Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk).

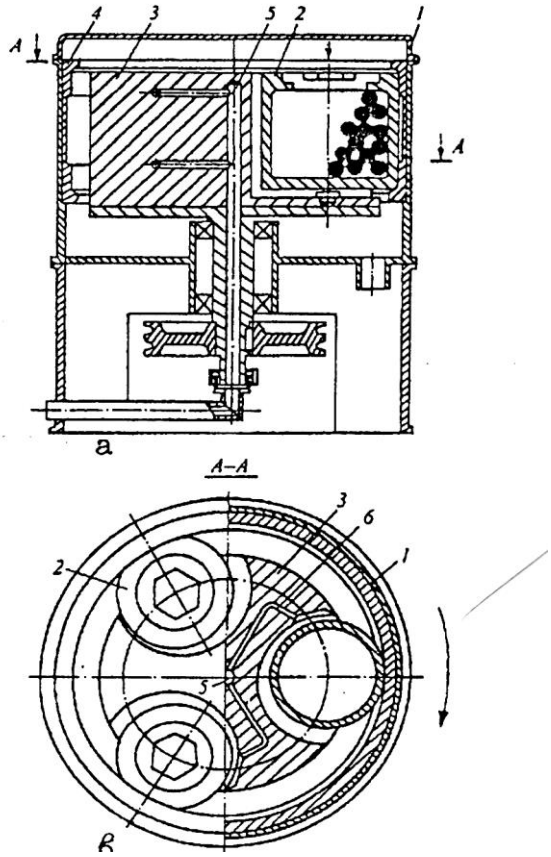


Fig.1. Planetary mill АГО-2.

For Fritsch Pulverisette mill, the rotation frequency of the cylinders with balls is 200-250 r.p.m., so the power input to the substance does not exceed 1W/g. Spex 8000 has a higher power; the frequency of rotation may be settled, so that the power up to 10 W/g may be achieved at the rotation frequency of 900 r.p.m. Hovewer, AGO-2 planetary mill exhibits better characteristics, energy consumption by the present mill changes from 10 to 60 W/g.(Fig.1)

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The work is dedicated to the development of technologies for production of functional materials with ferroelectrics relaxors and multiferroic, the definition of the electrical properties and mechanical activation phenomena in them.

A method based on kolumbit method and mechanoactivation preparation Solid States systems PMN-PNN-PZN-PT, $BiFeO_3$, lead-free materials based on $LiNbO_3$, (1-x) $BiFeO_3$-x$ATiO_3$ (A = Pb, Ba, Cd, Ca, Sr), that It has greatly improved the physical and technical characteristics of new and traditional materials (Fig. 2).

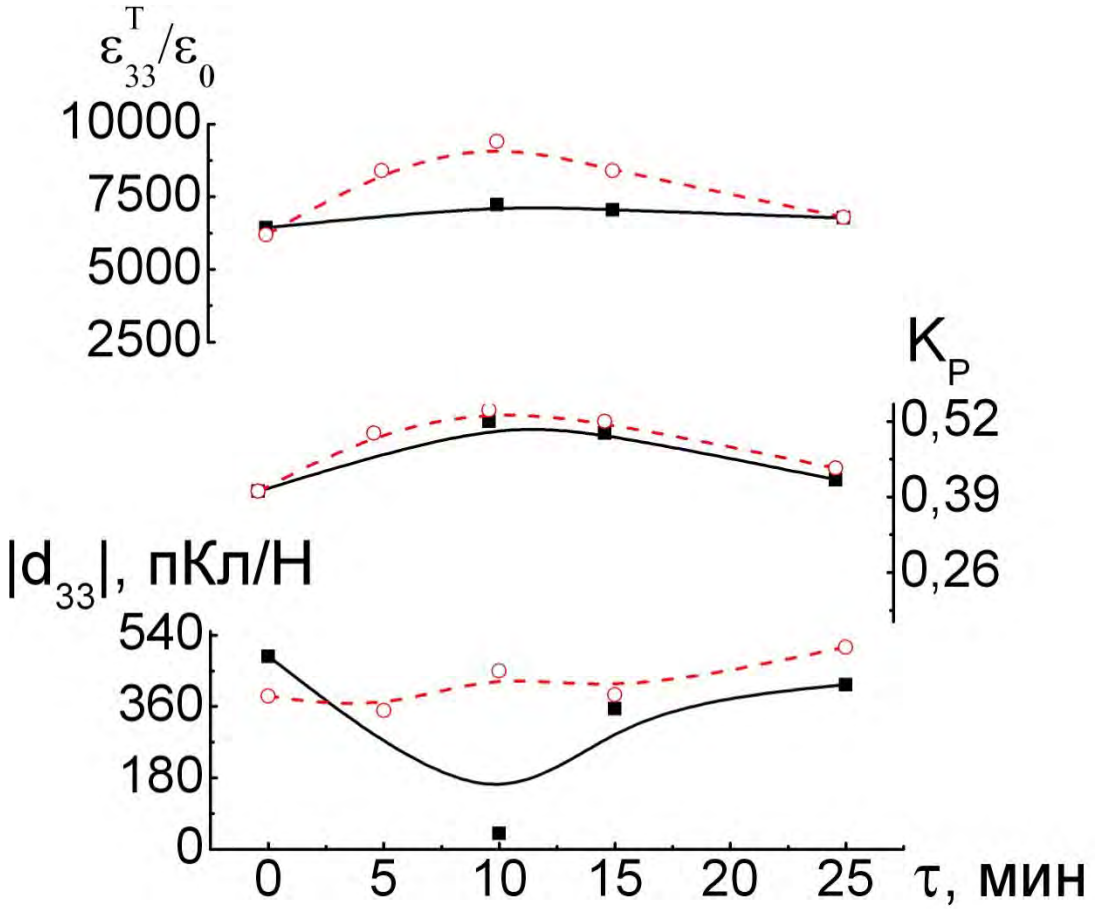



Figure 2 - Relative permittivity ($\varepsilon^T_{11}$ / $\varepsilon_0$), the electromechanical coupling coefficient of a planar fashion (CR) and a piezoelectric unit ($d_{33}$) vs time of mechanical activation τ for solid solutions of PMN-PNN-PZN-PT obtained at Ts = $1180^0$C (solid line) and the $1200^0$C (dotted line).

The role of mechanical activation processes to improve the technological objects (decreasing temperature reduction multiplicities and prolonged heat treatments, increasing the density, improving microstructure) and as a result, strengthen their piezoactivity and increase the dielectric constant.

The correlation was established structure - technology - structure - properties and on this basis identifies areas with the anomalous behavior of the object parameters, allowed to develop the basic principles of choice of optimal production schedules manufacturing facilities. Carried out physico-chemical studies of processes, which showed that something involving titanates, alkaline earth elements and lead a change of thermodynamic parameters of state are experiencing a number of structural transitions forming complex phase pattern systems, while sequentially occurring crystalline state determines the specificity of the macroscopic properties of objects and their area of possible use in devices of electronic equipment. It was found that the compound is a naturally $BiFeO_3$ composite structure on the basis of at least five Bi- and Fe-containing compounds ($BiFeO_3$, $Bi_2FeO_3$, $Fe_2O_3$, $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_2Fe_4O_9$), the bifurcation that finds its echo in the physical properties of multiferroic and hinder its technical application (Fig. 3, 4).

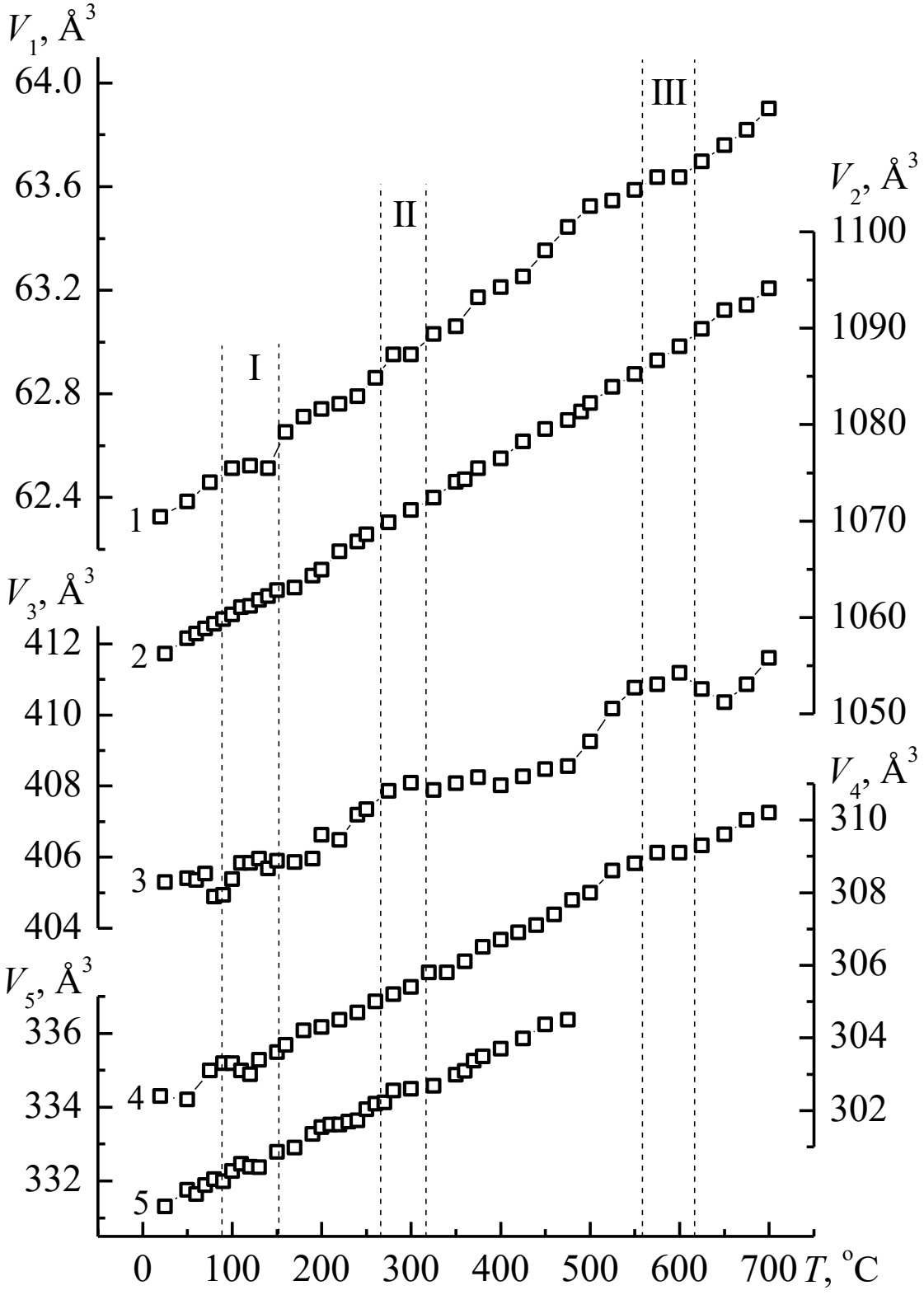



Fig. 3. The structural parameters vs temperature for bismuth ferrite and impurity phases.

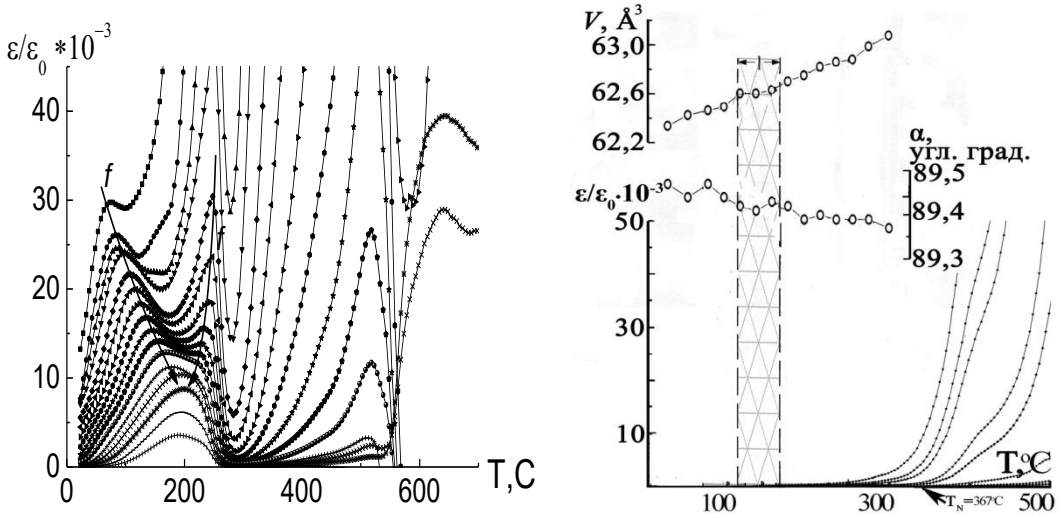



Fig.4. The dielectric permittivity and volume of perovskite unit cell vs temperature for mechanical activated bismuth ferrite (right) and not activated (left).

## 4. Conclusions

On the basis of a comparative analysis of the data obtained in the study of the dielectric properties of bismuth ferrite in a wide range of external influences ($(25\div625)^0$C and $(20\div10^6)$ Hz), the crystal structure of it and connections $BiFeO_3$, $Fe_2O_3$, $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_2Fe_4O_9$ - impurities associated obtaining $BiFeO_3$ in the same temperature range, identified the causes of the dielectric instability multiferroic, consisting of the extreme behavior of the dielectric characteristics of the formation of the maxima of the dielectric constant in the temperature range $(25\div500)^0$C, and the ways of its elimination, allowed to develop a pure multiferroic material based on bismuth ferrite promising for use in spintronics.

## 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/K 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. 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. 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.
3. A.A. Gusev, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.I. Miller, A.V. Cherpakov Mechanochemical Synthesis of Piezoelectrics on the Base of Lead Zirconate Titanate. // *Monograph «Piezoceramic Materials and Devices». Nova Science Publishers.* 2011. Chapter 5. pp. 185-229.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРЕНОСА И НАКОПЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГОРНЫХ РЕЧНЫХ

**П.В. Моисеев, А.А. Заруднев, Р.В. Тройченко, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева.**

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

moiseewpetr@yandex.ru

В данной работе представлены данные по распределению и содержанию естественных и искусственных радионуклидов в донных отложениях горных речных систем на примере гидросистемы руч. Березовый – р. Сюк – р. Белая. Для данного объекта исследования содержание естественных радионуклидов в донных отложениях в среднем составляет 98 Бк/кг для $^{226}$Ra, для $^{232}$Th составляет 29 Бк/кг и для $^{40}$K удельная активность равна 671 Бк/кг. Были представлены оценки особенностей переноса радионуклидов в воде горных речных систем на примере гидросистемы руч. Березовый – р. Сюк – р. Белая (Майкопский район Республики Адыгея).

# INVESTIGATION OF THE FEATURES OF TRANSFER AND ACCUMULATION OF RADIONUCLIDES IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF MOUNTAIN RIVER SYSTEMS

**P.V. Moiseev, A.A. Zarudnev, R.V. Troichenko, 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 and maintenance of natural and artificial radionuclides in the bottom sediments of mountain river systems on the example of hydraulic Creek. Birch - r. Syuk - r. White. For a given object of research content of natural radionuclides in sediments on average 98 Bq/kg $^{226}$Ra, $^{232}$Th for is 29 Bq/kg for $^{40}$K specific activity is 671 Bq/kg. The evaluated features transfer of radionuclides in the bottom sediments of mountain river systems on the example of hydraulic Creek. Birch - r. Syuk - r. White (Republic of Adygea Maikop district).

При экологической оценке гидроэкосистем, одним из наиболее информативных объектов изучения являются донные отложения. Донные отложения являются неотъемлемой частью водных экосистем. Благодаря своим сорбционным свойствам они могут накапливать радиоактивные элементы.

Радионуклиды в донных отложениях можно использовать как индикаторы загрязненности водоемов, по их удельной активности определять возраст донных отложений и их накопление, в дальнейшем влияние на гидробиоту. Результаты исследования речных донных отложений позволяют установить неблагополучные участки реки, узнать состав, обнаружить и нейтрализовать, если возможно, источник загрязнения. По радионуклидному составу донных отложений можно определить направление распространения загрязнения от какого-либо источника [1]. Так же присутствие искусственных радионуклидов в пробах воды и донных отложений свидетельствует о человеческом вмешательстве [2].

Настоящая работа посвящена исследование особенностей переноса и накопления естественных и искусственных радионуклидов в донных отложениях горных речных систем на примере гидросистемы руч. Березовый – р. Сюк – р. Белая (Майкопский район Республики Адыгея). Данная гидросистема руч. Березовым связана с урановой штольней, разработка которой прекратилась около 40 лет назад. Радионуклидный состав донных отложений определяли инструментальным, гамма–спектрометрическим методом анализа с использованием сцинтилляционного гамма–спектрометра «Прогресс–гамма».

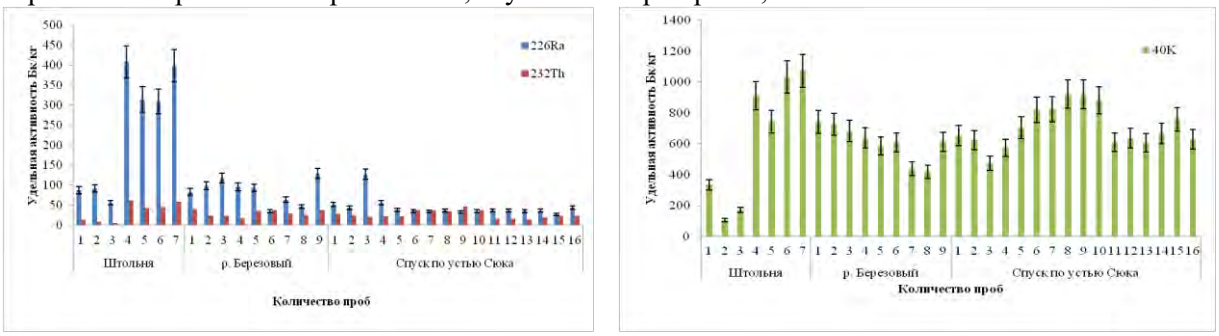
В таблице 1 представлены данные по содержанию естественных радионуклидов в донных отложениях.

Таблица 1 – Содержание радионуклидов в донных отложениях

| Радионуклид | Ауд, Бк/кг | |
|---|---|---|
| | Минимум | Максимум |
| $^{226}$Ra | 26,9±2,6 | 407,9±36 |
| $^{232}$Th | 5,8±0,6 | 61,8±5 |
| $^{40}$K | 106±10 | 1073,2±96 |

Удельная активность $^{226}$Ra в донных отложениях варьирует в пределах от 26,7 до 407 Бк/кг среднее содержание равно 98,2. Данные значения превышает результат полученный при оценке концентрации $^{226}$Ra [3-5]. Источниками поступления $^{226}$Ra в донные отложения могут быть выбросы топливной энергетики. Большинство значений удельной активности $^{232}$Th в донных отложениях составляет примерно 5,8-61,8 Бк/кг. Среднее значение удельной активности данного радионуклида равно 29,3. Данные результаты сопоставимы с результатами исследований [3, 5, 6]. Среднее содержание естественного радионуклида $^{40}$Кв донных отложениях исследуемого объекта варьирует в пределах 106-1073,2 Бк/кг. Среднее содержание $^{40}$K составляет 671 Бк/кг, что в целом это значение в два раза превышает концентрацию данного радионуклида в результатах исследования [7, 8].

На рисунке 1 представлены профили распределения удельной активности радионуклидов $^{226}$Ra, $^{232}$Th и $^{40}$K в донных отложениях, отобранных на различных участках гидросистемы ручей Березовый — река Сюк— река Белая, глубина отбора проб 0,5 см.




а) б)

Рисунок 1. Профиль распределения удельной активности радионуклидов $^{226}$Ra, $^{232}$Th (а) и $^{40}$K (б) в донных отложениях

Распределение $^{226}$Ra представленное на рисунке 1а в основном равномерное, без значительных вариаций, за исключением нескольких проб отобранных на контрольным участке Штольня. Так как Штольня является дополнительным источником $^{238}$U, в свою очередь $^{226}$Ra является продуктом распада $^{238}$U.

Распределение $^{232}$Th представленное на рисунке 1а примерно одинаковое и практически не изменяется.

Профиль распределения удельной активности $^{40}$K представленный на рисунке 1б примерно одинаковый и практически не изменяется. Максимум наблюдается на контрольном участке Штольня.

Для расчета миграции радионуклидов в гидросистеме ручей Березовый – река Сюк применялась модель поршневого вытеснения [9].

Уравнение поршневого вытеснения зависимость объемной активности радионуклида в воде от расстояния вниз по течению реки имеет вид

$$C(x) = C_0 \exp(-kx/V) \quad (5)$$

где $C$ – объемная активность радионуклида в воде, Бк/м$^3$, $x$ – продольная координата вдоль по течению, м; $k$ – коэффициент, учитывающий механизмы взаимодействия между водной массой и дном реки, а также распад, сут:$^{-1}$;$V$ – средняя скорость течения, м/сут.

Значение коэффициента $k$ в стационарных условиях определяется по формуле:

$$k = \lambda_1 - \frac{\lambda_{12}\lambda_{21}}{\lambda_2}, \quad (6)$$

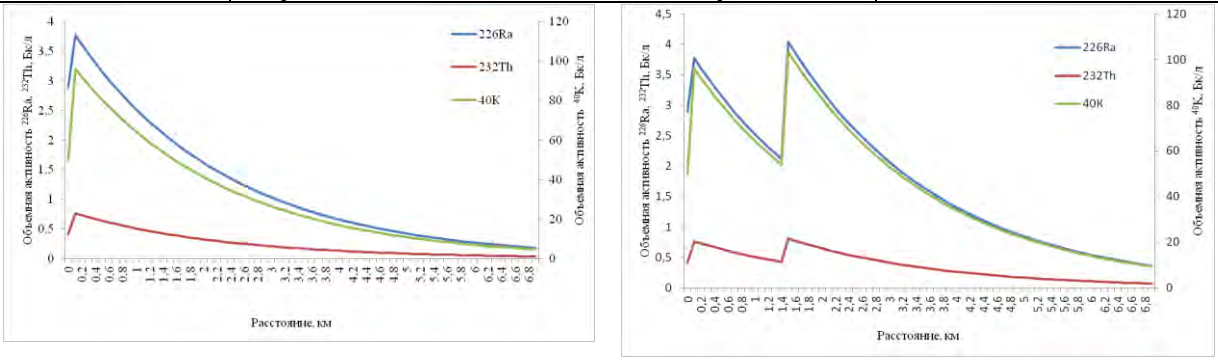
в которой $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_{12}$ *и* $\lambda_{21}$ – константы переноса, определяющие процессы взаимодействия в системе водная масса – дно реки с учетом распада

$$\lambda_1 = \lambda + \frac{Q}{V} + \frac{U\alpha_{T1}}{H} + \frac{\beta\alpha_{p1}}{H};\ \lambda_2 = \lambda + \frac{\alpha_{T2}\vartheta}{h} + \frac{\beta\alpha_{p2}}{h};\ \lambda_{21} = \frac{\beta\alpha_{p1}}{h} - \frac{U\alpha_{T1}}{h},$$

где $\lambda$ – постоянная радиоактивного распада, 1/сут; $U$ – средняя скорость осаждения взвешенных частиц рассматриваемого размера, м/сут; $H$ – средняя глубина реки на рассматриваемом участке, м; $\beta$ – коэффициент массопереноса радионуклидов при взмучивании загрязненных донных отложений, м/сут; $\beta$ – коэффициент диффузионного массопереноса радионуклидов между водой и донными отложениями, м/сут; $\alpha_{T1}$ – доля радионуклида, сорбированного взвешенными частицами; $\alpha_{T2}$– доля радионуклида, сорбированного твердой фазой эффективного слоя донных отложений;$\alpha_{p1}$ и $\alpha_{p2}$ – доля радионуклида, находящегося в растворенной форме в воде и эффективном слое донных отложений соответственно.

Таблица 4 – Параметры для модели

| Параметр | Название | Значение |
|---|---|---|
| $\lambda$ | Постоянная радиоактивного распада, 1/сут | $^{226}$Ra: 1,19·10$^{-6}$ |
| | | $^{232}$Th: 1,35·10$^{-9}$ |
| | | $^{40}$K: 1,51·10$^{-8}$ |
| $Q$ | Средний расход реки в воде, м$^3$/сут | 1814 |
| $V$ | Средняя скорость течения, м/сут | 2016 |
| $U$ | Средняя скорость осаждения взвешенных частиц, м/сут | 10$^{-3}$ |
| $H$ | Средняя глубина реки на рассматриваемом участке, м | 0,3 |
| $\alpha_{T1}$ | Доля радионуклида, сорбированного взвешенными частицами | $^{226}$Ra: 0,12 |
| | | $^{232}$Th: 0,14 |
| | | $^{40}$K: 0,07 |
| $\alpha_{T2}$ | Доля радионуклида, сорбированного твердой фазой эффективного слоя донных отложений | $^{226}$Ra: 0,13 |
| | | $^{232}$Th: 0,15 |
| | | $^{40}$K: 0,09 |
| $\alpha_{p1}$ | Доля радионуклида, находящегося в растворенной форме в воде | $^{226}$Ra: 0,08 |
| | | $^{232}$Th: 0,08 |
| | | $^{40}$K: 0,20 |
| $\alpha_{p2}$ | Доля радионуклида, находящегося в эффективном слое донных отложений | $^{226}$Ra: 0,14 |
| | | $^{232}$Th: 0,16 |
| | | $^{40}$K: 0,10 |
| $\beta$ | Коэффициент диффузионного массопереноса радионуклидов между водой и донными отложениями, м/сут | 1,6·10$^{-3}$ |
| $\upsilon$ | Коэффициент массопереноса радионуклидов при взмучивании загрязненных донных отложений, м/сут | 7·10$^{-2}$ |




а) б)

Рисунок 3. Модель миграции $^{226}$Ra $^{232}$Th $^{40}$K в воде, без учета выноса радионуклидов из р. Сюк (а) и с учетом выноса радионуклидов из р. Сюк (б)

Выше, на рисунке 3 представлены результаты моделирования миграции радионуклидов в воде горной речной системы на примере гидросистемы руч. Березовый – р. Сюк – р. Белая. Модель поршневого вытеснения позволяет нам оценить вклад точечного источника радиоактивного загрязнения на речных гидросистемах.

**Список литературы:**


*1. Мизандронцев, И.Б.* Химические процессы в донных отложениях водоемов. / И.Б Мизандронцев. //– Новосибирск: Наука, 1990. – 176 с.

*2. Билявский, Г.О.* Основы экологии теория: Начальный курс. / Г.О Билявский, Л.М Бутченко, В.М Навроцький. // –Либра, 2002. 351 с.

*3. Khater, A., Ebaid, Y.Y., El-Mongy, S.A.* Distribution pattern of natural radionuclides in Lake Nasser bottom sediments. // International Congress Series. – 2005. - №. 1276. – P. 405-406.

*4. Dekun, H. Jinzhou Du.* Distribution patterns of particle-reactive radionuclides in sediments off eastern Hainan Island, China: Implications for source and transport pathways // Journal of Environmental Radioactivity. – 2013. – Vol. 101 – P. 10-17.

*5. Nagaoka, H., Yokoyama, M.* Spatial distribution of radionuclides in seabed sediments off Ibaraki coast after the Fukushima Daiichi NuclearPower Plant accident // Journal of Radioanalitycal Nuclear Chemistry. – 2014. – Vol. 363. – P. 36-43.

*6. Bolsunovsky, A., Bondareva, L.* Actinides and other radionuclides in sediments and submerged plants of the Yenisei River // Journal of Alloys and Compounds – 2007 Vol 445. – P.495-499.

*7. Yutaka, K., Tripathi, M.* Characterization of $^{210}$Pb and $^{137}$Cs radionuclides in sediment from Lake Shinji, Shimane Prefecture, western Japan // Applied Radiation and Isotopes. – 2011. – Vol. 69. – P. 455-462.

*8. Hutri, K.-L., Jukka, M.* Artificial radionuclides $^{90}$Sr and $^{241}$Am in the sediments of the Baltic Sea: Total and spatial inventories and some temporal trends // Elsevier – 2013 – Vol. 70 – P. 210–218.

*9. Носов, А.В., Крылов, А.Л., Кисилев, В.П.* Модели миграции радионуклидов в поверхностных водах. / М.: Наука, 2010. – 253 с.

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОКУСИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЕЙ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЛЯ ВЫБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

**М.О. Мойса[1], И.И. Лукьянов[1], П. А. Астафьев[1], А.Н. Рыбянец[2]**
*[1]Южный федеральный университет, Физический факультет,*
*344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия*
*e-mail: maksim.moysa@mail.ru*
*[2] Научно-исследовательский институт физик, Южного федерального университета,*
*Россия, 344090,г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194*
*e-mail: arybyanets@gmail.com*

В данной работе было проведено численное моделирование фокусированных ультразвуковых полей высокой интенсивности. Расчёты нелинейных полей и тепловых источников при фокусировке ультразвука проводились в среде MATLAB с интерактивным интерфейсом на основе развитого нелинейного алгоритма (метод Хохлова-Заболотской-Кузнецова). Результаты анализа двумерного пространственного распределения акустического поля излучателя показывают, что при уменьшении радиуса кривизны фокусирующего преобразователя на фиксированной частоте размер фокального пятна фокусирующего излучателя уменьшается, при этом акустическое давление, интенсивность и мощность тепловых источников в фокусе увеличивается.

# NUMERICAL SIMULATION OF FOCUSED ULTRASOUND FIELDS WITH HIGH INTENSITY FOR SELECTING AND OPTIMIZING PARAMETERS OF ULTRASONIC EMITTERS

**M.O.Moysa[1], I.I. Lukyanov[1], P.A. Astafyev[1], A.N. Rybyanets[2]**
*[1]Southern Federal University, Department of Physics,*
*344090, Rostov-on-Don, Zorge street, 5, Russia*
*e-mail: maksim.moysa@mail.ru*
*[2]Southern Federal University, Institute of Physics,*
*Stachki Ave., 194, 344090, Rostov on Don, Russia*
*e-mail: arybyanets@gmail.com*

In this paper we present a numerical simulation of the focused ultrasonic field of high intensity. Calculations of the nonlinear fields and heat sources when focused ultrasound was carried out in MATLAB with an interactive interface based on the developed nonlinear algorithm (the method of Khokhlov-Zabolotskaya-Kuznetsov). The results of the analysis of two-dimensional spatial distribution of the acoustic field emitter show that with decreasing radius of curvature of the focusing of the transducer at a fixed frequency, the focal spot size of a focusing radiator is reduced, thus the acoustic pressure, intensity and power of heat sources in the focus increases.

**Введение**

Ультразвуковая терапия, основанная на принципах локального нагрева биологических тканей под действием мощного ультразвукового излучения, успешно применяется для удаления твердых опухолей в различных областях тела. По сравнению со стандартными методами лечения рака, такими как открытая хирургия, радиочастотная абляция и химиотерпия, ультразвуковая хирургия имеет преимущества неинвазивности, неионизации и приводит к меньшим осложнениям после лечения. Однако, несмотря на большее внимание специалистов, проблемы локального ультразвукового нагрева сосудов и коагуляции крови находятся в начальной стадии исследования.

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. Поэтому задачи моделирования акустических полей

медицинских ультразвуковых устройств в общем случае не могут быть решены аналитически, то есть единственно возможным подходом является численное моделирование.

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

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 используется эволюционное уравнение для квазиплоских волн. Соответствующее уравнение в нелинейной акустике известно как уравнение Хохлова-Заболотской-Кузнецова [4]. Модели, основанные на нелинейных уравнениях типа ХЗК, применяются для исследования полей литотриптеров, фокусированных импульсных излучателей и HIFU-источников.

Уравнение ХЗК записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial p}{\partial z}-\frac{\beta}{\rho_0 c_0^3}p\frac{\partial p}{\partial\tau}-\hat{L}[p]\right)=\frac{c_0}{2}\Delta_\perp p \qquad (1)$$

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, $\beta$ параметр акустической нелинейности среды, $\rho_0$ 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: $\Delta_\perp=\partial^2/\partial r^2+r^{-1}\partial/\partial r$.

**Тепловыделение при поглощении ультразвуковых волн**

Рассмотрим сначала произвольный случай, без ограничений типа параболического приближения, но для классической термовязкой жидкости. Выведем нужное выражение исходя из уравнения Навье-Стокса. Заметим, что поскольку энергетические характеристики являются квадратичными по акустическим возмущениям, достаточно рассмотреть уравнение Навье-Стокса в линеаризованной форме:

$$\rho_0\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}=-\nabla p+\left(\varsigma+\frac{\eta}{3}\right)\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v})+\eta(\nabla\cdot\nabla)\mathbf{v}. \qquad (2)$$

Здесь $\mathbf{v}$ колебательная скорость, $p$ акустическое давление, $\eta$ и $\varsigma$ коэффициенты сдвиговой и объёмной вязкости. Используем векторное тождество $[\nabla\times[\nabla\times\mathbf{v}]]=\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v})-(\nabla\cdot\nabla)\mathbf{v}$, откуда для потенциального движения среды, обусловленного акустической волной (когда $\nabla\times\mathbf{v}=0$) получим $\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v})=(\nabla\cdot\nabla)\mathbf{v}$. Это даёт:

$$\rho_0\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}=-\nabla p+b\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v}), \qquad (3)$$

где $b=\varsigma+\frac{4\eta}{3}$ эффективный коэффициент вязкости. Закон сохранения массы (уравнение неразрывности) имеет вид:

$$\frac{1}{\rho_0 c_0^2}\frac{\partial p}{\partial t} + \left(\nabla \cdot \mathbf{v}\right) = 0\,. \qquad (4)$$

Выведем отсюда закон сохранения энергии. Умножим уравнение (3) скалярно на $\mathbf{v}$, а второе уравнение на $p$, и сложим результирующие выражения:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\rho_0 \mathbf{v}^2}{2} + \frac{p^2}{2\rho_0 c_0^2}\right) + \nabla \cdot \left( \left[p - b(\nabla \cdot \mathbf{v})\right]\mathbf{v} \right) = -b\left(\nabla \cdot \mathbf{v}\right)^2 = -\frac{b}{\rho_0^2 c_0^4}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2 \qquad (5)$$

Уравнение (5) имеет вид закона сохранения энергии:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} = H\,, \qquad (6)$$

причём имеются следующие выражения плотности акустической энергии $w$, вектора потока энергии $\mathbf{S}$ и объёмной плотности мощности подводимой к среде энергии $H$:

$$w = \frac{\rho_0 \mathbf{v}^2}{2} + \frac{p^2}{2\rho_0 c_0^2} \qquad (7)$$

$$\mathbf{S} = \left[p - b(\nabla \cdot \mathbf{v})\right]\mathbf{v} \qquad (8)$$

$$H = -\frac{b}{\rho_0^2 c_0^4}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2 \qquad (9)$$

Нас интересует источник тепла $Q = -\langle H \rangle$, где $\langle ... \rangle$ означает усреднение по периоду волны. Как видно, он имеет слудующее выражение:

$$Q = \frac{b}{\rho_0^2 c_0^4}\left\langle \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2 \right\rangle \qquad (10)$$

Поглощение определяется не столько интенсивностью волны, сколько крутизной профиля: при нелинейном укручении профиля волны и образовании ударных фронтов мощность тепловых источников заметно возрастает по сравнению с линейным случаем.

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 $\rho = 1000$ кг/м$^3$, скорость звука $c = 1500$ м/с.

Жир - плотность $\rho = 920$ кг/м$^3$, скорость звука $c = 1450$ м/с, коэффициент поглощения $\alpha(f)=0.065 \cdot f^1$ дБ/см/МГц.

Параметры излучателя: общая мощность ($W_0$) 50 Вт; внешний диаметр (D) 60 мм; внутренний диаметр (d) 35 мм; частота (f) 1 МГц.

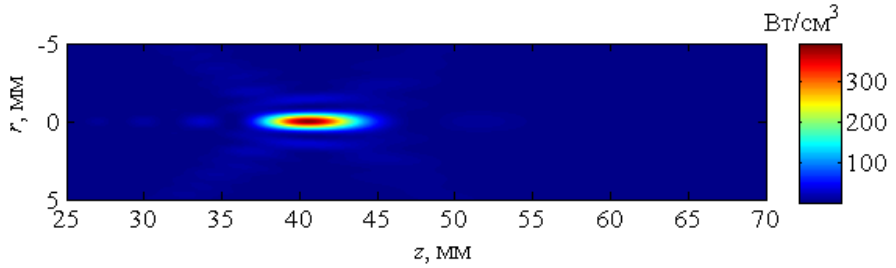
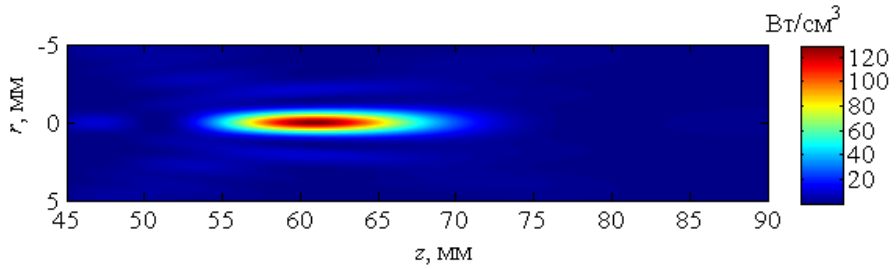
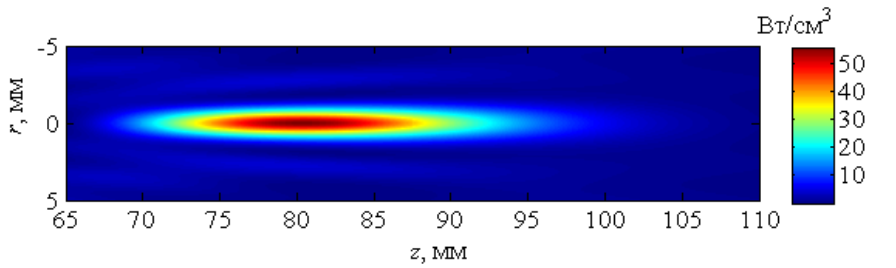
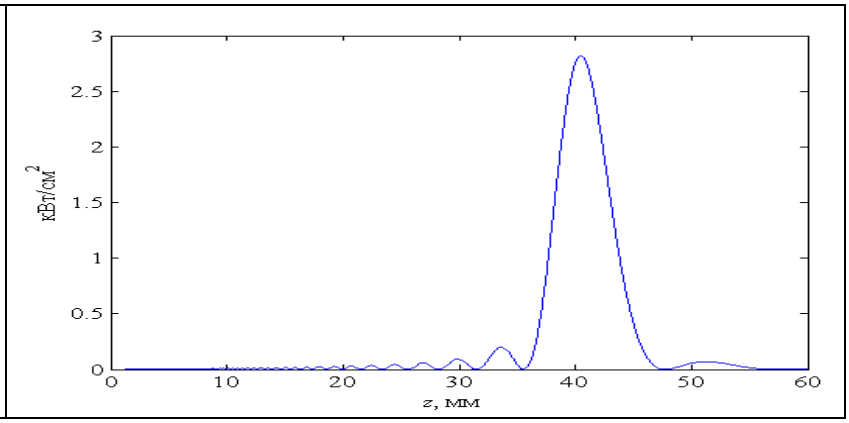
| | |
|---|---|
| 40 мм |  |
| 60 мм |  |
| 80 мм |  |



Рисунок 1 - Распределение мощности тепловых источников вдоль оси источника при различном радиусе кривизны фокусирующего излучателя.

| | |
|---|---|
| 40 мм |  |

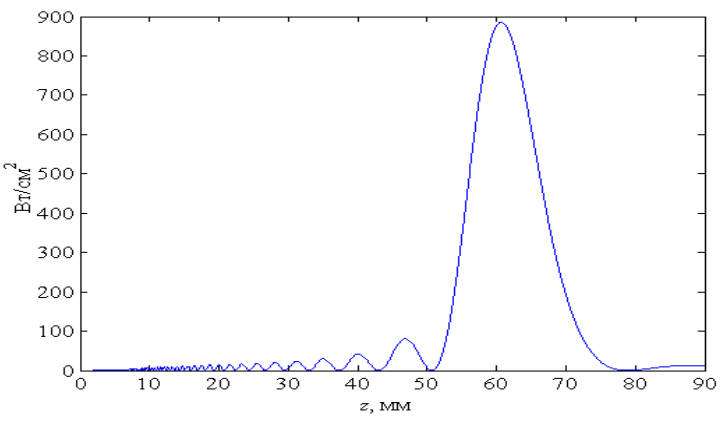
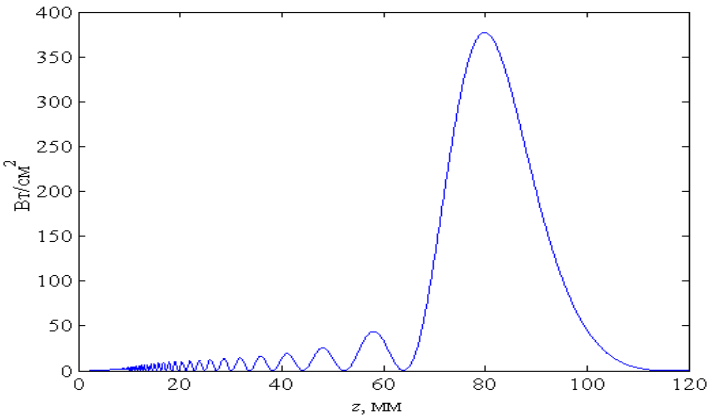
| | |
|---|---|
| 60 мм |  |
| 80 мм |  |

Рисунок 2 - Распределение интенсивности вдоль оси источника при различном радиусе кривизны фокусирующего излучателя.

**Заключение**

Результаты анализа двумерного пространственного распределения акустического поля излучателя показывают, что при уменьшении радиуса кривизны фокусирующего преобразователя на фиксированной частоте размер фокального пятна фокусирующего излучателя уменьшается, при этом акустическое давление, интенсивность и мощность тепловых источников в фокусе увеличивается. Однако следует отметить, что при дальнейшем уменьшении радиуса кривизны (приближение к полусфере) могут возникнуть проблемы с корректным расчетом акустического поля сильнофокусирующего преобразователя с использованием приближенных моделей. Анализ одномерного осевого распределения параметров акустического поля (рис. 5, 6) позволяет 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. М.* 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] *O'Neil H.T.* // J. Acoust. Soc. Am. 1949. V. 21. № 5. P. 516−526.

## МНОГООБРАЗИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ, ОПИСЫВАЕМЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ С СИММЕТРИЕЙ $T_d$

**А.А. Муковнин, В.М. Таланов**
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова 346428 г. Новочеркасск, Россия*
e-mail: valtalanov@mail.ru

В рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрены собственные сегнетоэластические фазовые превращения, сопровождающиеся деформациями сдвига. Описано многообразие фазовых диаграмм, получающихся при малых абсолютных значениях коэффициентов модельного феноменологического потенциала.

## THE DIVERSITY OF PHASE DIAGRAMS DESCRIBED BY THERMODYNAMIC POTENTIAL WITH $T_d$ SYMMETRY

**A.A. Mukovnin, V.M. Talanov**
*The South Russia State Polytechnic University, Novocherkassk 346428, Russia*
e-mail: valtalanov@mail.ru

Proper ferroelastic phase transformations accompanied by shear deformations are discussed within the framework of the Landau phase transition theory. The diversity of phase diagrams obtained for small absolute values of phenomenological potential coefficients is described.

В собственных сегнетоэластиках кубических классов фазовые переходы (ФП), сопровождаемые деформациями сдвига, индуцированы трёхмерным неприводимым представлением (НП) $F_{2g}$ группы $O_h$ [1]. Геометрическим образом [2] этого НП является точечная группа $L = T_d$. Целый рациональный базис инвариантов этой группы имеет вид

$$I_1 = \sum_{k=1}^{3} \eta_k^2, \qquad I_2 = \prod_{k=1}^{3} \eta_k, \qquad I_3 = \sum_{k=1}^{3} \eta_k^4.$$

где $\eta_i$ – компоненты параметра порядка (ПП), пропорциональные диагональным компонентам тензора однородных деформаций. Наибольшая степень инварианта по компонентам ПП равна 4, так что следует рассматривать модельный потенциал по меньшей мере восьмой степени по компонентам ПП [3]:

$$\Phi = \sum_{k=1}^{4} \alpha_k I_1^k + \sum_{k=1}^{2} \beta_k I_2^k + \sum_{k=1}^{2} \gamma_k I_3^k + \\ + \delta_{12} I_1 I_2 + \delta_{13} I_1 I_3 + \delta_{23} I_2 I_3 + \delta_{112} I_1^2 I_2 + \delta_{113} I_1^2 I_3 + \delta_{122} I_1 I_2^2.$$

Здесь α, β, γ, δ – коэффициенты потенциала. Симметрия ПП обусловливает существование пяти симметрийно неэквивалентных типов фаз [1] (в скобках приводятся компоненты ПП): *1* (0 0 0), *2* и *2'* (η η η и –η η η, где η > 0), *3* (η 0 0), *4* и *4*' ($\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_2$ и $-\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_2$, где $\eta_1$, $\eta_2 > 0$), *5* ($\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_3$). Фазы *2* и *2*', как и фазы *4* и *4*', - антиизоструктурные.

Впервые этот потенциал был исследован в [1], где рассмотрена четвёртая степень потенциала, которая не допускает существования на фазовой диаграмме фаз *4* и *5*. В этом сообщении мы опишем все типы фазовых диаграмм, полученные нами в результате анализа потенциала восьмой степени при малых абсолютных значениях коэффициентов (кроме коэффициентов $\alpha_1$ и $\beta_1$, которые откладываются на осях координат). Анализ проведён численно с использованием разработанной нами компьютерной программы, решающей уравнения состояния ($d\Phi = 0$) и анализирующей условия термодинамической устойчивости фаз ($d^2\Phi > 0$). Программой было автоматически построено около 4 тысяч диаграмм, соответствующих различным сочетаниям знаков коэффициентов потенциала. Из этого многообразия нами выделены различные типы фазовых диаграмм.

На рисунках сплошные линии обозначают ФП 2-го рода и границы устойчивости фаз, пунктирные – ФП 1-го рода. Обозначение *0* соответствует отсутствию устойчивых фаз.

Надписи типа *23* означают сосуществование фаз *2* и *3*. В табл. 1 приведены сочетания знаков коэффициентов потенциала, соответствующие диаграммам, приведённым на рисунках.

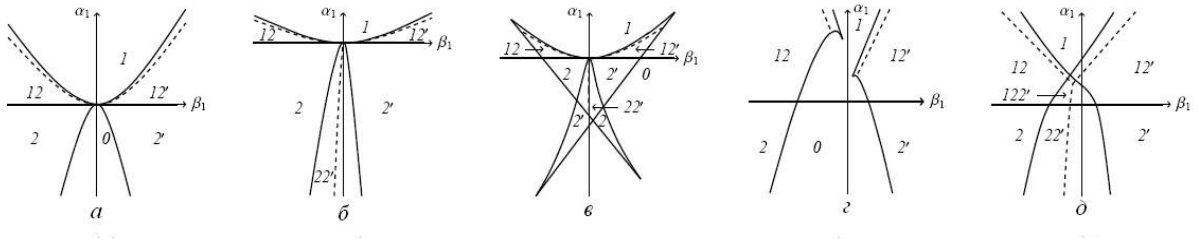



**Рисунок 1. Фазовые диаграммы, содержащие области устойчивости только фаз 1 и 2.**

Диаграммы на рис. 1а и 1б топологически подобны тем, что получаются в рамках четвёртой степени разложения потенциала [1].

Рис. 1в. Диаграмма сходна со случаем 1б, но теперь области фаз *2* и *2'* ограничены не только сверху, но и снизу.

Рис. 1г. Фазы *2* и *2'* сосуществуют с фазой *1*, при этом ФП первого рода *1-2* и *1-2'* возможны, лишь начиная с некоторого значения $\alpha_1 > 0$.

Рис. 1д. Как и в случае 1б, фазы *2* и *2'* сосуществуют друг с другом, но теперь при $\alpha_1 > 0$ это сосуществование осложняется присутствием фазы *1*, так что образуется трёхфазная область *122'* с тройной точкой (ТТ). В окрестности ТТ может существовать ещё область устойчивости фазы *3* (на рисунке не показана), которая, однако, не является наиболее устойчивой из всего набора сосуществующих фаз.

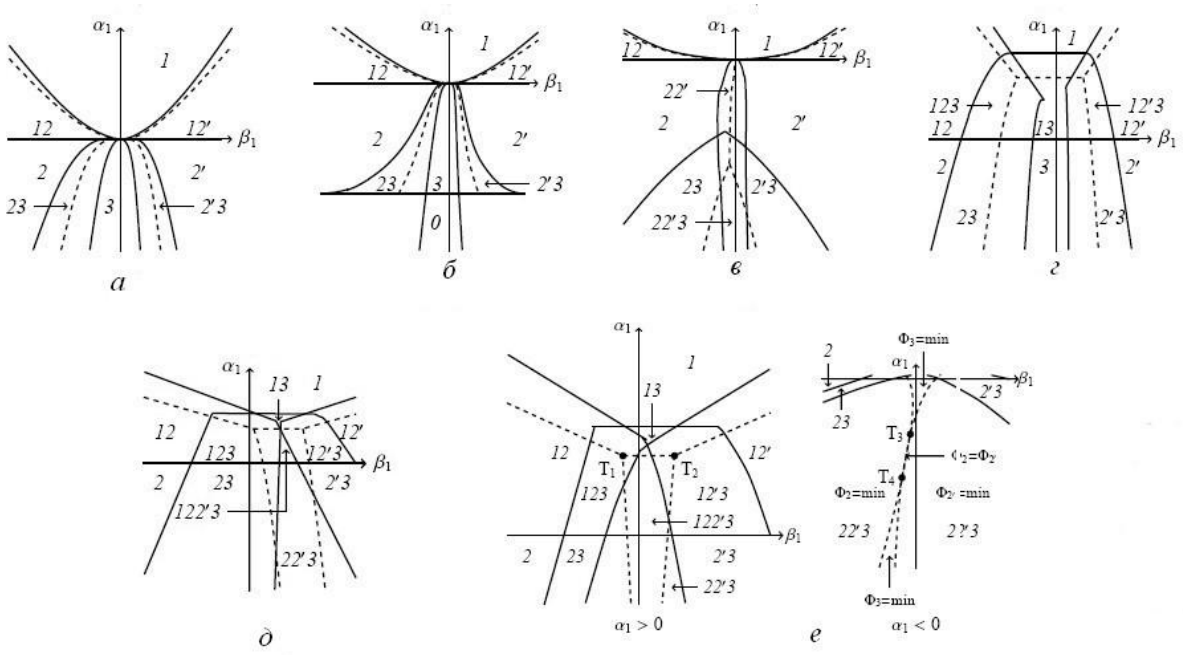



Рисунок 2. Фазовые диаграммы с областями фаз 1, 2, 3.

Рис. 2а. Подобная этой диаграмма может быть получена в рамках четвёртой степени потенциала и была описана в [1].

Рис. 2б. Случай похож на 2а, но теперь область стабильности фазы *3* ограничена снизу.

Рис. 2в. Случай похож на 1б и отличается возможностью, начиная с некоторого значения $\alpha_1 < 0$, существования фазы *3*, что приводит к появлению области *22'3*, в которой происходят ФП первого рода *2-3* и *2'-3* и имеется ТТ.

Рис. 2г. Диаграмма напоминает «сумму» диаграммы 1г и области стабильности фазы *3*. В верхней полуплоскости возникают трёхфазные области *123* и *12'3*, содержащие ТТ. В нижней полуплоскости, при сильно отрицательных значениях $\alpha_1$, может появляться область *22'3* (на рисунке не показана).

Рис. 2д. В верхней полуплоскости диаграммы расположены две трёхфазные области *123* и *12'3* с ТТ, а также четырёхфазная область *122'3*.

Рис. 2е. Для удобства рассмотрения диаграмма разделена на две части – $\alpha_1 > 0$ (слева) и $\alpha_1 < 0$ (справа). При $\alpha_1 > 0$ образуются две трёхфазные области *123* и *12'3* с ТТ $T_1$ и $T_2$, а также область сосуществования четырёх фаз *122'3*. Основное содержание части $\alpha_1 < 0$ составляет трёхфазная область *22'3*. В ней происходят ФП первого рода: левая и правая пунктирные линии обозначают соответственно переходы *2-3* и *2'-3*. Имеется также участок диаграммы, где эти две линии сливаются, образуя линию двухфазного равновесия, на которой одинаковы ТП фаз *2* и *2'*. В двух ТТ $T_3$ и $T_4$ находятся в равновесии фазы *2*, *2*' и *3*.

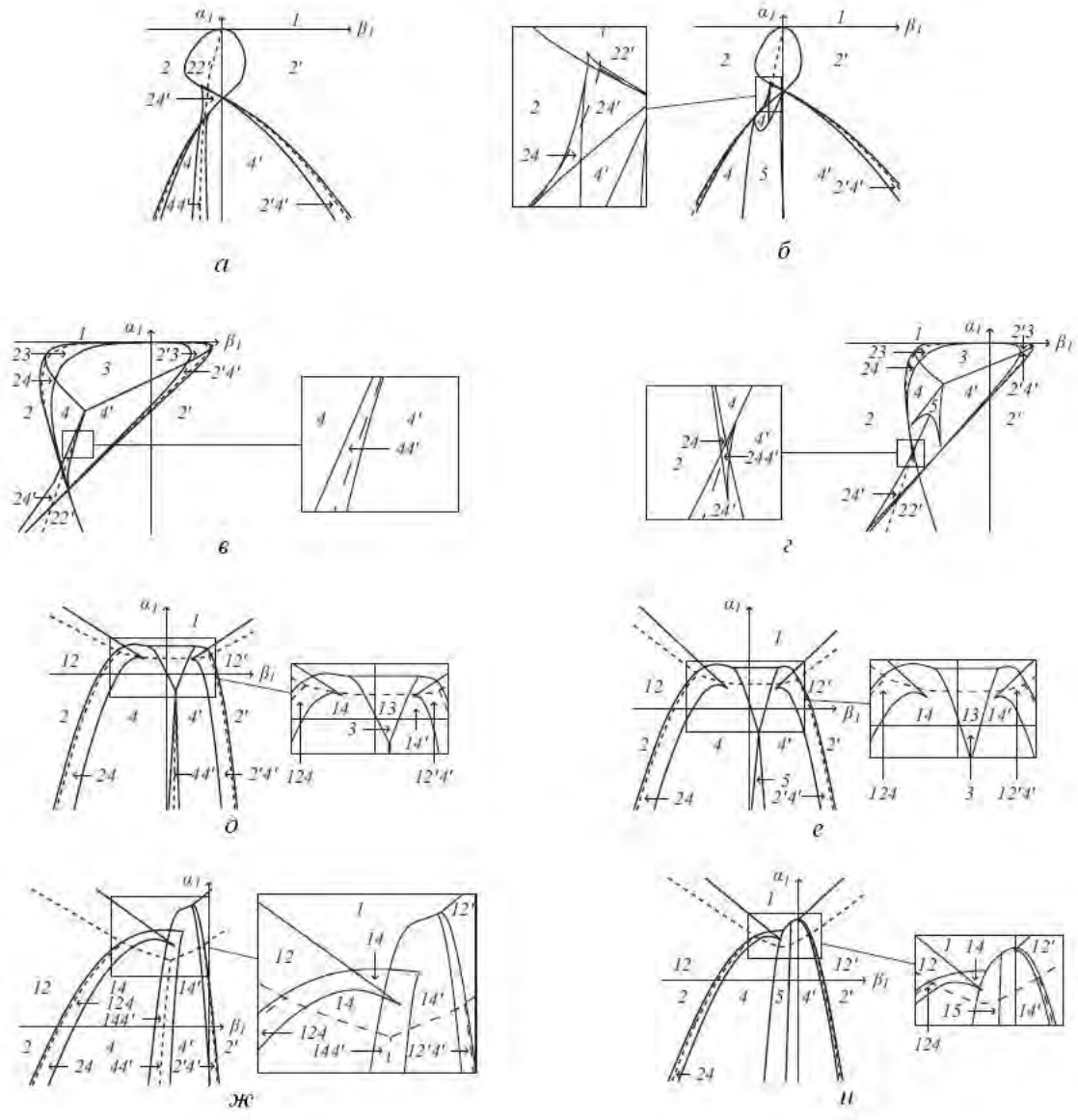



Рисунок 3. Фазовые диаграммы, содержащие области низкосимметричных фаз 4 и 5.

Рис. 3а. На рис. 3а–3г полуплоскости диаграмм, соответствующие $\alpha_1 > 0$, не могут быть подробно показаны в выбранном масштабе; структуры этих областей аналогичны таковой в случае 1а. В нижней полуплоскости имеются области *22'*, *24*, *24'*, *2'4'*, *44'*. Между этими фазами происходят ФП первого рода.

Рис. 3б. Диаграмма отличается от показанной на рис. 3а изменением рода перехода между фазами *4* и *4'* с первого на второй и заменой большей части области *44'* на область фазы *5*. Эта фаза граничит с фазами *4* и *4'* по линиям ФП второго рода. На диаграмме имеется ТТ *22'4'*.

Рис. 3в. К области фазы *3* примыкает двухфазная область *44'* с линией ФП первого рода *4-4'*.

Рис. 3г. Случай аналогичен 3в, но область *44'* заменена на область наиболее низкосимметричной фазы *5*. ФД содержит области устойчивости всех симметрийно обусловленных типов фаз.

Рис. 3д. Области фаз *3* и *4*, отделённые друг от друга линиями ФП второго рода, частично расположены при $\alpha_1 > 0$. Эти фазы граничат с высокосимметричной фазой *1* по линии ФП первого рода. Образуются ТТ *124* и *12'4'*.

Рис. 3е. Случай аналогичен 3д, но область *24'* заменена на область фазы *5*.

Рис. 3ж. Фаза *3* отсутствует, фазы *1* и *4* сосуществуют. В верхней полуплоскости – три трёхфазные области и три соответствующие ТТ: *124*, *124'* и *12'4'*.

Рис. 3и. Случай аналогичен 3ж с областью фазы *5* вместо *44'*. Фаза *5* граничит с фазой *1* по линии ФП первого рода. Количество ТТ уменьшается до двух: *124* и *12'4'*.

**Таблица 1. Знаки коэффициентов модельного потенциала, соответствующие фазовым диаграммам на рисунках.**

| Рисунок | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\beta_2$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\delta_{12}$ | $\delta_{13}$ | $\delta_{23}$ | $\delta_{112}$ | $\delta_{113}$ | $\delta_{122}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1а | + | + | + | + | – | – | + | – | + | + | – | + |
| 1б | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 1в | + | + | – | + | + | + | + | + | + | – | + | + |
| 1г | – | – | + | – | – | – | – | + | – | – | – | – |
| 1д | – | – | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 2а | + | + | + | + | – | – | + | – | + | + | + | + |
| 2б | + | + | + | + | – | – | + | + | + | + | – | + |
| 2в | + | – | + | + | + | – | + | – | + | – | + | – |
| 2г | – | + | + | – | – | – | + | – | + | + | + | + |
| 2д | – | – | + | – | – | – | – | + | + | – | + | + |
| 2е | – | – | + | – | – | – | – | + | – | + | + | – |
| 3а | + | – | + | + | + | + | + | – | + | – | – | – |
| 3б | + | – | + | + | + | + | + | – | + | – | – | + |
| 3в | + | + | + | + | – | + | + | – | + | + | + | – |
| 3г | + | + | + | + | – | + | + | – | + | + | + | + |
| 3д | + | – | + | – | – | + | – | – | – | + | – | – |
| 3е | + | – | + | – | – | + | – | – | – | + | – | + |
| 3ж | – | – | + | + | + | + | + | – | – | + | – | – |
| 3и | – | – | + | + | + | + | + | – | – | + | – | + |

Таким образом, рассмотрение потенциала восьмой степени приводит к широкому многообразию диаграмм (по сравнению с потенциалом четвёртой степени) – не только за счёт появления на диаграммах областей наиболее низкосимметричных фаз *4* и *5*, но и за счёт усложнения равновесий между фазами *1*, *2* и *3* (появления трехфазных равновесий) [4-6]. В заключение отметим, что потенциал данной симметрии описывает фазовые превращения во классах веществ, в том числе в цианидах (KCN, $K(CN)_xBr_{1-x}$), некоторых фазах Лавеса ($UMn_2$, $Zr(V_xNi_{1-x})_{2+\alpha}$), суперионниках ($RbAg_4I_5$, $Li_2CoCl_4$) и т.д.

**Литература**


1. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 3. С. 785.
2. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
3. Прохоров А.Н., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. и др. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 227. Вып. 6. С. 1369.
4. Mukovnin A.A., Talanov V.M // Solid State Communications. 2014. V. 182. P.1-4.
5. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // European Physical Journal B. 2014. V. 87. P. 34- 44.
6. Муковнин А.А., Таланов В.М. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, No. 9. С. 1315-1320.

# УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ ЦТС, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

**А.В. Нагаенко, А.А. Панич, С.Н. Свирская, А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв**
*Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета*
*344090, г.Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова 10*
nagalexandr@gmail.com

Пьезокерамика на основе фаз системы (1-x)$PbTiO_3$-x$PbZrO_3$ является основой большинства высокоэффективных пьезокерамических материалов. Управлять характеристиками таких материалов можно в зависимости от метода и температуры их спекания в результате изменения механизма формирования ее микроструктуры. А контроль механизма формирования микроструктуры получаемой керамики позволяет управлять её сегнетожесткостью, электрофизическими и механическими параметрами в том числе и добротностью. Актуальным представляется изучение влияния на свойства материалов системы ЦТС технологических приемов на этапах изготовления пьезокерамических образцов.

# MANAGEMENT ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF THE PIEZOCERAMIC MATERIAL, THE SYSTEM PZT USED IN THE CONVERTER IS OPERATING IN EMISSION

**A.V. Nagaenko, A.E. Panich, S.N. Svirskaya, A.Yu. Malykhin, A.V. Skrylev**
*Scientific Design and Technological Bureau "Piezopribor" Southern Federal University*
*344090, Rostov-on-Don,st. Milchakova 10*

Piezoceramics phases of (1-x)$PbTiO_3$-x$PbZrO_3$ is the basis of most high-performance piezoelectric materials. Electrophysical and mechanical properties of these materials can be varied over a wide range by varying the composition and by processing methods: the methods and modes of sintering conditions polarization. Topical to study the influence on the properties of PZT materials processing methods at the stages of manufacturing piezoelectric samples. In the role model of the object has been selected multicomponent system $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$-$PbSb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$. Samples of piezoelectric elements for the study were obtained in two ways: in the first case, the sintering samples was carried out by the usual ceramic technology, and in the second by hot pressing. The grain structure was formed in both cases in the presence of the glass phase, the quantity of which decreases with increasing temperature, while in the first case, an increase in the velocity of the secondary recrystallization, and in the second of its suppression. It was found that regardless of the technology of the samples $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$, $d_{33}$ and $V^E_1$ at high temperatures, due to the increase of grain and coercive field, which complicates the process of polarization. Maximum values $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$, $d_{33}$ and $V^E_1$samples prepared by hot pressing at 10 - 15% higher than if received by conventional ceramic technology.

Установлено, что в зависимости от метода и температуры спекания пьезокерамического материала на основе многокомпонентной системы $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$-$PbSb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$, изменяется механизм формирования ее микроструктуры. А контроль механизма формирования микроструктуры получаемой керамики позволяет управлять её сегнетожесткостью, электрофизическими и механическими параметрами в том числе и добротностью.

Керамические сегнетоэлектрические материалы привлекают большое внимание исследователей и разработчиков аппаратуры, благодаря возможности эффективно управлять их пьезоэлектрическими характеристиками с помощью различных внешних воздействий. Эти материалы принято подразделять на сегнетомягкие и сегнетожесткие. Последние, как наиболее перспективные для широкой области применения (звуковая гидролокация, преобразователи, работающие в режиме излучения, пьезотрансформаторы, пьезодвигатели и т.д),

характеризуются высокими значениями коэрцитивных полей, механической добротности и стабильности к внешним воздействиям. Эти материалы, используемые для конструирования гидроакустических излучателей, должны обладать высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости и механической добротности [1, 2].

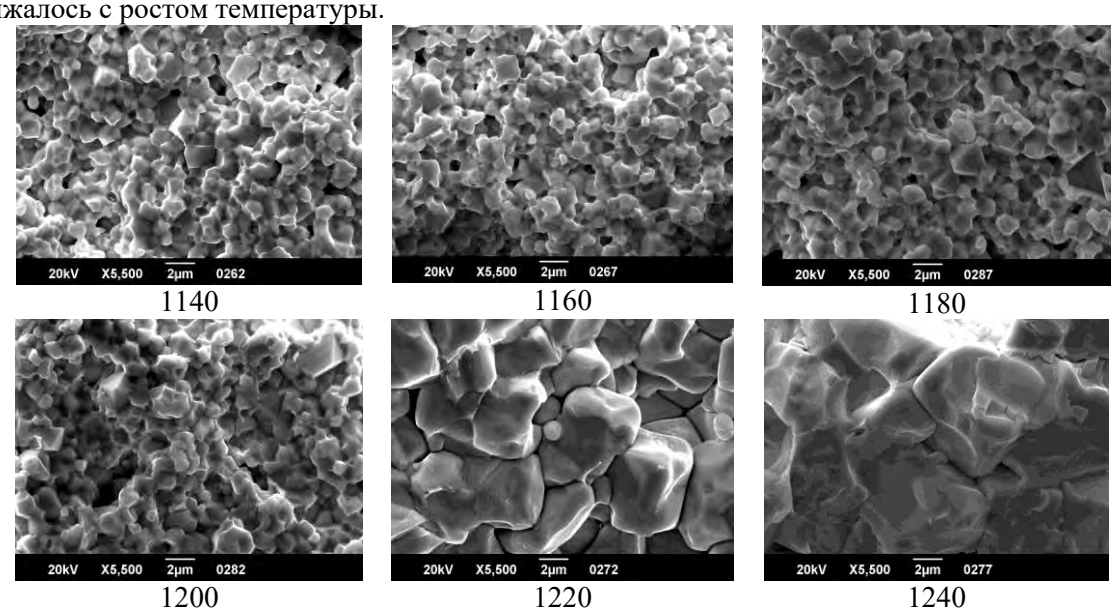
Управлять характеристиками таких материалов можно путем варьирования составом, а также с помощью технологических приемов: методов и режимов спекания, условий поляризации - температуры поляризации, величины прикладываемых внешних электрических полей [3, 4]. В настоящей работе рассматривается возможность управления электрофизическими параметрами (ЭФП) материала с помощью технологических приемов на этапах изготовления пьезокерамических образцов.

В роли модельного объекта была выбрана многокомпонентная система $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$-$PbSb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$.

В качестве исходных компонентов-прекурсоров использованы предварительно высушенные порошки необходимой квалификации с влажностью не более 0,2 масс.%: $TiO_2$, MgO, $MnO_2$ и $Nb_2O_5$ – марки «о.с.ч.»; PbO и $Sb_2O_5$ марки «ч. д. а.»; ZnO – «ч»; $WO_2$ - «х.ч»; $ZrO_2$ марки «ЦРО-1». Качество прекурсоров контролировалось методами дифференциально-термического (ДТА) (Diamond TG\DTA) и рентгено-фазового анализов (РФА) (ARL'Xtra - $Cu_{K\pi 1}$ излучение Ni-β-фильтр). Смешение и помол порошков прекурсоров проводили в планетарной мельнице Planetary Mill Pulverisette 5 (Fritsch), время помола составляло 2 часа. Синтез целевой фазы проводили в атмосфере оксида свинца при температуре 700ºС в одну стадию.

Образцы пьезоэлементов для исследования были получены двумя методами: в первом случае спекание образцов проводили по обычной керамической технологии в диапазоне температур 1140 - 1240°С и временем выдержки при максимальной температуре - 2 ч. Во втором случае спекание проводили методом горячего прессования в диапазоне температур 1000 - 1140°С, давлении прессования - 200 кг/см$^2$ и времени выдержки при максимальной температуре - 40 мин.

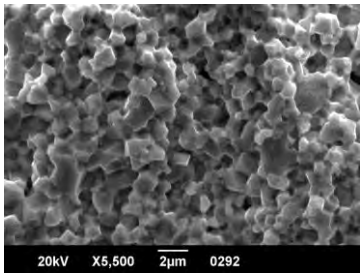
Размер зерна спеченной керамики определяли по изображениям сколов на растровом электронном микроскопе JCM-6390 (JEOL). Согласно данным микроскопии (рис. 1 и 2) при увеличении температуры спекания на образцах, полученных по обычной керамической технологии, размер зерна заметно возрастает, что видимо обусловлено вторичной рекристаллизацией, в то время как на образцах, полученных методом горячего прессования, процесс вторичной рекристаллизации практически отсутствует. При этом по характеру зерен (острота граней и отсутствие четких границ раздела зерен) можно предположить, что зерновая структура в обоих случаях формировалась в присутствии стеклофазы, количество которой снижалось с ростом температуры.



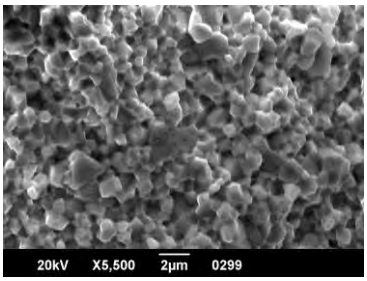

1140 1160 1180

1200 1220 1240

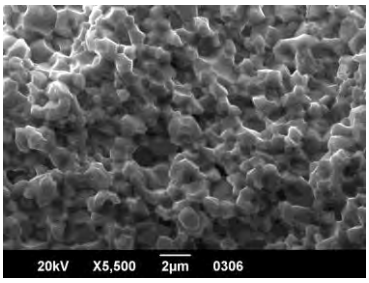
Рисунок - 1 Микроструктура керамических образцов спеченных по обычной керамической технологии.



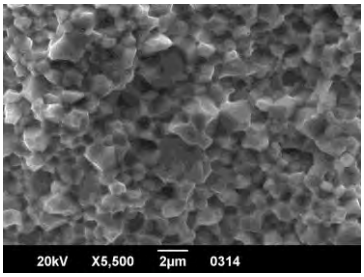
1000



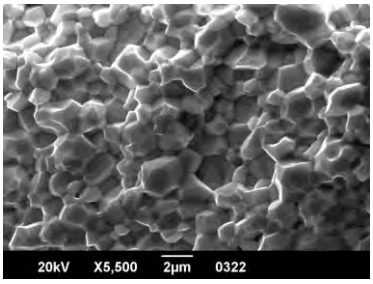
1050



1100



1130



1140

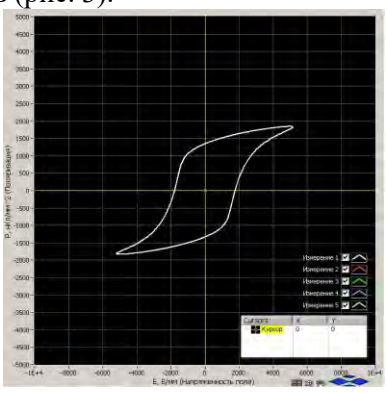
Рисунок - 2 Микроструктура керамических образцов спеченных методом горячего прессования.

Для образцов, полученных по обычной керамической технологии, рост температуры спекания и сопутствующее снижение доли стеклофазы в системе сопровождался увеличением значений коэрцитивных полей и остаточной поляризации, в то время как для образцов, изготовленных методом горячего прессования, значения коэрцитивных полей менялось незначительно при сопоставимом характере изменений остаточной поляризации (табл. I).

Таблица I. Значения коэрцитивных полей $E_{коэрц}$ и остаточной поляризации $P_{ост}$ пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах $T_{сп}$.

| $T_{сп.}$, °C | $E_{коэрц.}$,В/мм | $P_{ост.}$, нКл/мм$^2$ | $T_{сп.}$°C | $E_{коэрц.}$,В/мм | $P_{ост.}$, нКл/мм$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Обычная керамическая технология | | | Горячее прессование | | |
| 1140 | 920 | 380 | 1000 | 1200 | 500 |
| 1160 | 1000 | 400 | 1050 | 1180 | 580 |
| 1180 | 1200 | 420 | 1100 | 1190 | 700 |
| 1200 | 1800 | 800 | 1130 | 1250 | 1500 |
| 1220 | 1900 | 1300 | 1140 | 1300 | 1380 |
| 1240 | 2200 | 1280 | - | - | - |

Достаточно высокие значения коэрцитивных полей (2200 и 1300 В/мм) и характер петель гистерезиса в соответствии с [5], по видимому, вызваны наличием в образцах большой доли 90°-ных доменов (рис. 3).


а)

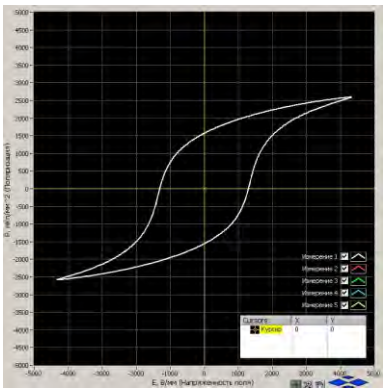

б)

Рисунок – 3 Петли диэлектрического гистерезиса керамических образцов спеченных: а) по обычной керамической технологии $T_{сп}$-1220°C, б) методом горячего прессования $T_{сп}$-1140°C.

Было показано, что электрофизические свойства материала существенно зависят от технологии получения и температуры спекания образцов (табл. II). Установлено, что вне зависимости от технологии получения образцов, зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$ , продольного пьезомодуля $d_{33}$ и скорости звука $V^{E}_{1}$ от температуры носит экстремальный характер. Снижение этих характеристик при высоких температурах, видимо, связано с ростом зерна и значений коэрцитивных полей, что затрудняет процесс поляризации. Обращает на себя внимание, что максимальные значения $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$, $d_{33}$ и $V^{E}_{1}$ на образцах, полученных методом горячего прессования на 10 - 15% выше, чем в случае их получения по обычной керамической технологии.

Иной характер зависимости от температуры фиксируется для значений механической добротности $Q_m$, которые снижаются с ростом температуры (табл. II). При этом следует отметить, что образцы, полученные по обычной керамической технологии обладают наиболее высокими значениями $Q_m$, но скорость снижения $Q_m$ в случае получения образцов методом горячего прессования намного ниже. Такое поведение зависимости $Q_m$ от температуры позволяет предположить, что значения добротности прежде всего определяются зерновой структурой. Относительно небольшие изменения значений механической добротности для образцов, полученных методом горячего прессования, по видимому, обусловлены подавленным процессом вторичной рекристаллизации.

Таблица II. Значения ЭФП пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах $T_{сп}$.

| $T_{сп.}$, °C | $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$ | $d_{33}$, пКл/н | $V^{E}_{1}$, м/с | $Q_m$ | $T_{сп.}$, °C | $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$ | $d_{33}$, пКл/н | $V^{E}_{1}$, м/с | $Q_m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Обычная керамическая технология | | | | | Горячее прессование | | | | |
| 1140 | 779 | 118 | 3406 | 2031 | 1000 | 851 | 123 | 3563 | 1114 |
| 1160 | 809 | 129 | 3418 | 1848 | 1050 | 863 | 125 | 3569 | 1086 |
| 1180 | 871 | 133 | 3482 | 1790 | 1100 | 875 | 129 | 3654 | 1053 |
| 1200 | 881 | 138 | 3541 | 1221 | 1130 | 994 | 179 | 3736 | 1038 |
| 1220 | 800 | 117 | 3472 | 1060 | 1140 | 835 | 120 | 3697 | 994 |
| 1240 | 727 | 105 | 3409 | 1075 | - | - | - | - | - |

В заключении можно сделать следующие выводы:

- эффективные способы управления электрофизическими параметрами пьезоматериалов определяются методами спекания керамических образцов и их технологическими режимами;
- наличие стеклофазы в системе способствует росту сегнетожёсткости материала с ростом температуры;
- образцы, полученные методом горячего прессования, имеют более высокие значения основных ЭФП ($\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$, $d_{33}$ и $V^{E}_{1)}$, но более низкие значения механической добротности ($Q_m$).

**Список литературы**

[1] Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур // Л.: Наука, Ленингр. отд. 1971. 476 с.

[2] Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электроники М.: «Радио и связь» 1989. 287 с.

[3] Еремкин В.В. Влияние механической активации на технологию получения пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца В.В. Еремкин, И.В. Гусенко, А.В. Нагаенко, А.Е. Панич, В.Г. Смотраков, С.И. Шевцова, Л.А. Шилкина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Т.54 №11 2011г. 105-108с.

[4] Нагаенко А.В.,Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение ЭФП материалов системы ЦТС методом комбинирования. Инженерный вестник дона №2 2013 (http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732).

[5] Cross L.E. //Ferroelectric ceramics. Tutorial reviews, theory, processing, and application. – Basel ect.: Birkhauser Verlag, 1993. – P.1-85.

# NEW MULTIFERROICS IN SOLID SOLUTIONS BETWEEN $BiFeO_3$ AND $YMnO_3$

**A.V. Nazarenko[1], V.G. Zalyetov[2], Yu.V. Kabirov[2], S.V. Chagovets[2], A.G. Rudskaya[2], M.F. Kupriyanov[2]**

[1] *Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia*
[2] *Southern Federal University, The Department of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail*: arudskaya@yandex.ru

In solid solutions $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ around $x = 0.5$ the monoclinic phase with $C2$ symmetry is detected. It was found that the Lande parameter values of the electronic paramagnetic resonance signals ($g$-factors) of compositions with $0 < x < 0.8$ differ from $g$-factor of free electron ($g_e = 2.0023$) and depend on concentration $x$ with a maximum value for $x = 0.5$. Also paramagnetic parameters correlate with bond lengths and angles between Fe/Mn-centred octahedron in perovskite structures.

## Introduction

Studied in the mid-twentieth century $BiFeO_3$ and $YMnO_3$ are classic multiferroics [1, 2]. $BiFeO_3$ crystallized with perovskite-type structure while $YMnO_3$ crystallized either hexagonal or perovskite-type structures depending on the preparation forms. By now, a large number of similar compounds $ABO_3$-type and numerous solid solutions based on them are created and studied.

The studies of solid solutions between two classic multiferroics $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ with $0 \leq x \leq 0.8$ first presented in [3]. In particular, the monoclinic phase is detected in the vicinity of $x = 0.5$. Such a phase is similar to $BiMnO_3$ and $BiCrO_3$, which are multiferroics with ferroelectric and magnetic properties [4, 5].

To date, the studies of heterostructures such $BiFeO_3/YMnO_3$ are known [6, 7]. Their "docking" has led to the fact that the sample magnetization was observed even at room temperature (because of the high Neel temperature of $BiFeO_3$). Also magnetic transitions in the sample plane (24 K) and perpendicular to it (38 K) are observed. A more complete study of $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ solid solutions is of interest to solve the problem of interaction between different mechanisms of ferroelectric and magnetic phenomena in these multiferroics. At present work the results of a study of the structure and paramagnetic parameters of solid solutions $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ are shown.

## Experiment

The samples of $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ were prepared by solid-phase synthesis. The starting reagents used yttrium oxide ($Y_2O_3$), bismuth ($Bi_2O_3$), iron ($Fe_2O_3$) and manganese ($Mn_2O_3$) qualification no worse «reagent grade». Synthesis of samples were performed at temperatures $T_1 = 850$, $T_2 = 950$ and $T_3 = 1050$ °C three hours each.

All the samples were studied at room temperature by X-ray diffractometer (CuKα-radiation, Ni filter) with a focus on the Bragg-Brentano ($\theta$–$2\theta$). Register diffraction profiles was carried out in step-scan mode, the sample-detector with a step of 0.02 degree and the time set pulses at each point $\tau = 2$ s. Profile factors of invalidation ($R_p$) were used as structural parameters refinement criteria.

EPR spectra of powder samples obtained by the spectrometer ER-9 (manufactured by Zeiss) at room temperature X-Band at 9450 MHz. Magnetic field of spectrometer was calibrated by proton resonance. These EPR spectra of the studied compositions of solid solutions containing one of the resonance line, which determines the effective $g$-factor and line width (peak to peak).

## Results and discussion

It has been previously established [3] that the existence of different symmetry phases of the system $(1-x)BiFeO_3$–$xYMnO_3$ depends on the annealing temperature (Figure 1). The concentration of impurity phases (initial oxides, $Bi_{25}FeO_{40}$ and $Bi_2Fe_2O_9$) does not exceed 15%. Table 1 shows the symmetry and unit cell parameters of the observed phases, as well as the volume of perovskite subcells.

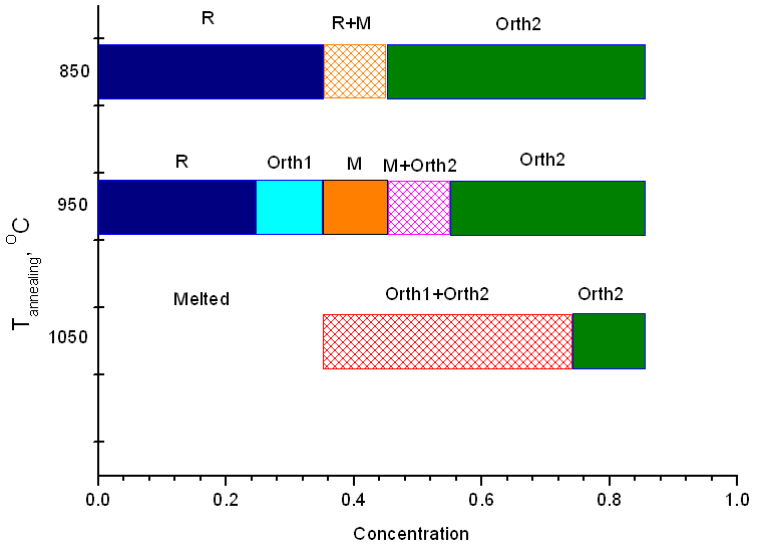



Figure 1 – Phase diagram of (1-$x$)$BiFeO_3$–$x$$YMnO_3$ solid solutions at different temperatures; *R*-rhombohedra phase *R*3*c*; *M* – monoclinic phase *C*2; orth1/orth2 – orthorhombic phase *Pnma* with different ratio of cell parameters

Table 1. Structural parameters of perovskite-type phases in (1-$x$)$BiFeO_3$–$x$$YMnO_3$ with $x$ = 0.4 solid solutions with volume of perovskite subcell. *A* – Bi/Y atoms; *B* – Fe/Mn atoms. Orthorhombic phases *Pnma* (1) and *Pnma* (2) are different from ratio of cell parameters

| 850 °C | 950 °C | 1050 °C |
|---|---|---|
| ***Pnma* (2)** | ***Pnma* (2)** | ***Pnma* (2)** |
| $a$ = 5.618<br>$b$ = 7.637<br>$c$ = 5.294<br>$V_0$ = 56.7 | $a$ = 5.610<br>$b$ = 7.681<br>$c$ = 5.346<br>$V_0$ = 57.6 | $a$ = 5.636<br>$b$ = 7.562<br>$c$ = 5.292<br>$V_0$ = 56.38 |
| | ***C*2** | ***Pnma* (1)** |
| | $a$ = 9.457<br>$b$ = 5.311<br>$c$ = 9.463<br>$\beta$ = 107.2<br>$V_0$ = 57.0 | $a$ = 5.562<br>$b$ = 7.857<br>$c$ = 5.549<br>$V_0$ = 60.6 |
| $R_P$ = 0. 034 | $R_P$ = 0.042 | $R_P$ = 0.036 |

A detailed analysis of $0.5BiFeO_3$–$0.5YMnO_3$ specimen after annealing at $T_2$ = 950 °C detects a morphotropic phase boundary – a region of coexistence of monoclinic and orthorhombic phases. As can be seen in Figure 1, «clean» monoclinic phase is characterized in the composition with $x$ = 0.4. It is described by a monoclinic unit cell, which associates with the perovskite subcell by the following relationships parameters: $\boldsymbol{a}_M = \boldsymbol{c}_P - \boldsymbol{a}_P - 2\boldsymbol{b}_P$, $\boldsymbol{b}_M = \boldsymbol{a}_P + \boldsymbol{c}_P$, $\boldsymbol{c}_M = \boldsymbol{c}_P - \boldsymbol{a}_P + 2\boldsymbol{b}_P$. Table 2 shows the atomic positional parameters of the monoclinic phase. Because the values of Debye-Waller factors have little effect on the refinement, they were fixed for all types of atoms with $B$ = 1 Å$^2$

Table 2. Atomic parameters of monoclinic phase *C*2 at room temperature

| Atom | Wysk | *x*/*a* | *y*/*b* | *z*/*c* | bonds *B*–O, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| Bi/Y(1) | 4*c* | 0.135(1) | 0.037(4) | 0.372(1) | 1.768 |
| Bi/Y(2) | 4*c* | 0.359(1) | 0.100(4) | 0.115(1) | 1.977 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Mn/Fe(1) | 2*a* | 0 | 0 | 0 | 2.078 |
| Mn/Fe(2) | 4*c* | 0.254(3) | 0.062(8) | 0.757(3) | |
| Mn/Fe(3) | 2*b* | 0.5 | 0.096(5) | 0.5 | |
| O(1) | 4*c* | 0.100(2) | 0.015(5) | 0.838(1) | |
| O(2) | 4*c* | 0.400(2) | 0.169(5) | 0.672(1) | |
| O(3) | 4*c* | 0.149(2) | 0.405(4) | 0.630(1) | |
| O(4) | 4*c* | 0.346(2) | 0.363(5) | 0.415(2) | |
| O(5) | 4*c* | 0.365(2) | 0.276(5) | 0.915(2) | |
| O(6) | 4*c* | 0.144(2) | 0.257(4) | 0.106(2) | |

Treatment of EPR signals for all compositions of (1-*x*)$BiFeO_3$–*x*$YMnO_3$ gives a possibility to establish the concentration dependence of *g*-factors. This dependence indicates that the Lande parameter has a maximum around $x = 0.5$. This anomaly corresponds to the anomalies in the concentration dependence of the bond angles *B*-O-*B* (*B* – Fe/Mn, figure 2). Thus, in the sample 0.5$BiFeO_3$–0.5$YMnO_3$ subtle interactions occur causing a sharp jump in the paramagnetic resonance.

Correlation of *g*-factors concentration dependence with other structural parameters (bond lengths and angles) can be explained as follows. If the free electron $g_e = 2.0023$, the changing of *g*-tensor components depend on changes in local environments near the paramagnetic ions. In particular, the reduction of the angles between *B*-O (*B*-Fe/Mn) bond lengths in the neighboring octahedrons of perovskite-type structures (in this case the angles of Fe-O-Mn) leads to an increase in the spin-orbital interaction due to convergence of Fe and Mn.

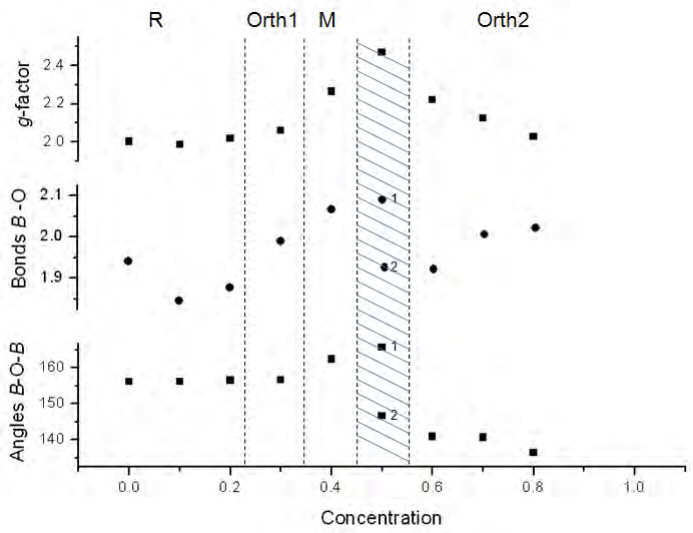



Figure 2 – Lande parametere (g-factor), bond lengths *B*–O and angles *B*–O–*B* concentration dependence. *R*-rhombohedra phase *R*3*c*; *M* – monoclinic phase *C*2; orth1/orth2 – orthorhombic phase *Pnma* with different ratio of cell parameters; the shaded area – morphotropic phase boundary; (1) corresponds to monoclinic phase; (2) corresponds to orthorhombic phase

The increase in *g*-factors for the compositions around $x = 0.5$ indicates an increase in the orbital ordering, which changes the spin-orbital interaction. Since our study was carried out in the paramagnetic state of the sample (above the transition temperature PM-FM/AFM), we can assume that the compositions around $x = 0.5$ have highest temperatures of magnetic transitions.

## Conclusions

The study of the structures and the paramagnetic parameters of solid solutions (1-*x*)$BiFeO_3$–*x*$YMnO_3$ showed that the deviation of the bond angles *B*–O–*B* (*B*–Fe/Mn) from 180 degrees leads to an increase in the spin-orbital interaction and a corresponding increase in the paramagnetic parameters.

**Acknowledgements**

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 (the basic and project parts of the state task) 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. Filipev V.S., Smolyninov N.B., Fesenko E.G., Belyaev I.N. Receiving and detecting of $BiFeO_3$ unit cell // J. Crystallogr. 1960. V. 5. P. 958-959 (in Russian).
2. Bertaut E.F., Quezel S., Rossat-Mignod J. Magnetic Structure of rare earth orthomanganites - 1. $YMnO_3$ // Solid State Commun. 1974. V. 14. P. 941-945.
3. Nazarenko A.V., Razumnaya A.G., Kupriyanov M.F., et. al. Specific features of structural states in the $BiFeO_3$–$YMnO_3$ solid solutions // Phys of Solid State. 2010. V. 53. P. 1599-1602 (in Russian).
4. Belik A.A., HayashiN., Azuma M., Muranaka Sh., Takano M., Takayama У. Magnetic and Mössbauer studies of 5% Fe-doped $BiMnO_3$ // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 3401-3407.
5. Darie C., Goujon C., Bacia M., Klein H., Toulemonde P., Bordet P., Suard E. Magnetic and crystal structure of $BiCrO_3$ // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 660-664.
6. Cheng Z.X., Zhao H.Y., Du Y., Kimura H., Ozawa K., Wang X.L. Exchange bias in multiferroic $BiFeO_3$ and $YMnO_3$ multilayers: one more parameter for magnetoelectric manipulation // J. Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 249-252.
7. Zhao H., Kimura H., Cheng Zh., Wang X., Yao Q., Osada M., Li B. Room temperature multiferroic heterostructure: Nd:$BiFeO_3$/$YMnO_3$ // J. of Cryst. Growt. 2013. V. 365. P. 19-23.

# СТРУКТУРА И МОРФОЛГИЯ НАНОЧАСТИЦ $Cu_2O$ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ: РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ И СЭМ ДИАГНОСТИКА.

**Н.М. Невзорова[1], В.А. Лыжина[1], В.А. Шматко[1], Н.В. Смирнова[2], Г.Э. Яловега[1]**
*[1]Физический факультет Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия*
*[2] Южно-российский государственный технический университет , 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, Россия*
*e-mail: yalovega1968@mail.ru*

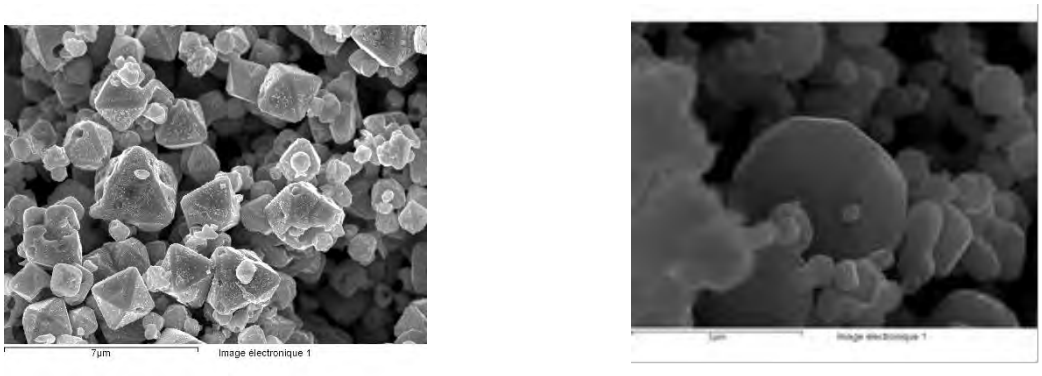
Исследована морфология поверхности, локальная атомная и электронная структура наночастиц $Cu_2O$ методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Установлено, что форма частиц изменяется от октаэдрической к полиэдрической в зависимости от значения плотности тока. Наночастицы меди образованы в основном $Cu_2O$ с примесью CuO и Cu. Увеличение плотности тока приводит к снижению содержания $Cu_2O$ в образце.

# STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF $Cu_2O$ NANOPARTICLES WITH DIFFERENT SHAPE: X-RAY AND SEM INVESTIGATIONS

***N.M. Nevzorova[1], V.A. Lyzhina[1], V.A. Shmatko[1], N.V. Smirnova[2], G.E. Yalovega[1]***
*[1] Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Russia, Rostov-on-Don, Zorge str.,5*
*[2] South-Russian State Technical University, 346428, Russia, Novocherkassk, Prosveschenia St,132*

SEM and XANES investigation of Cu2O nanoparticles surface morphology as well as local atomic and electronic structure was performed. Particle shape changes from octahedral to polyhedral depending on the current densities value. Copper nanoparticles generally forms by Cu2O with low impurity of Cu and CuO. Increase in the current densities causes a decrease of $Cu_2O$ in the sample.

Наночастицы были синтезированы электрохимическим методом согласно технологии, описанной в [1]. Результирующие продукты синтеза были обозначены в соответствии с плотностями тока, при которых происходил синтез: S0.5, S1.0 (плотность тока 0.5, 1.0 $A/cm^{-2}$ соответственно). Морфология полученных образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа Philips CM20. На рис. 1 показаны СЭМ фотографии образцов S0.5, S1.0. Цвета наночастиц меняются в зависимости от тока, при котором производился синтез: красные частицы (0,5 $A/cm^{-2}$) переходят в оранжевые при увеличении тока до 1 $A/cm^{-2}$. Это означает, что условия синтеза влияют на химический состав и возможную морфологию. Форма частиц в образце S0.5 октаэдрическая со средней длиной ребра 700-1200 нм в то время как для наночастиц образца S1.0 характерна полиэдрическая форма, небольшие кристаллы агломерируют в более крупные полиэдрические частицы (рисунок 1).




a) b)

Рис. 1. Влияние условий синтеза на цвет наночастиц и морфологию их поверхности: a) плотность тока 0,5 $A/cm^{-2}$; b) плотность тока 1,0 $A/cm^{-2}$.

Оксидное состояние и локальная атомная структура вокруг ионов Cu в наночастиц были исследованы с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения. На рисунке 2 представлены нормализованные XANES спектры исследуемых наночастиц в сопоставлении с реперными соединениями, такими как медная фольга и оксиды меди разной валентности ($Cu_2O$, CuO). Особенности XANES спектров наночастиц по своей форме и энергетическому положению наиболее близки к спектру $Cu_2O$. Однако, спектры исследуемых наночастиц не идентичны - наблюдаются различия в интенсивности «белых линий» и энергетические сдвиги по отношению друг к другу и $Cu_2O$, что позволяет предположить, что в исследуемых образцах присутствует медь с различными степенями окисления.

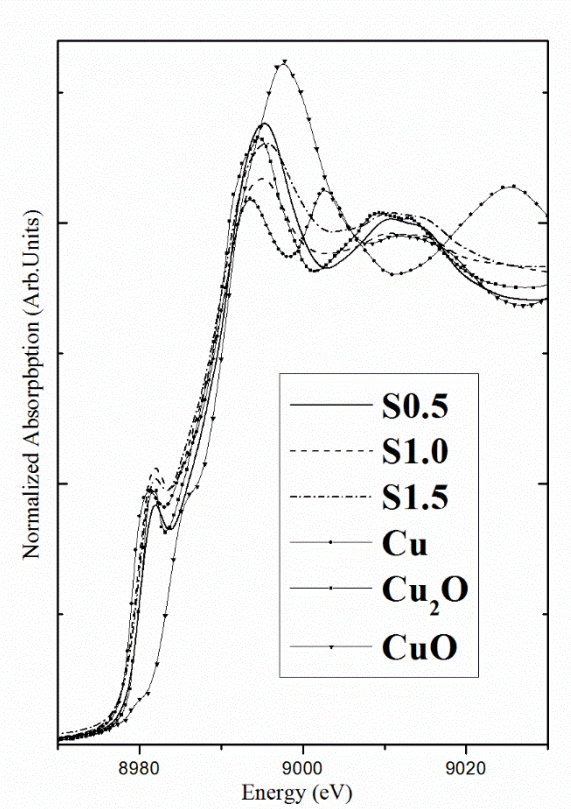



Рис. 2. Нормализованные XANES спектры за К-краем меди наночастиц в сопоставлении со спектрами стандартных соединений (фольга меди, CuO, $Cu_2O$)

Для количественной оценки присутствия различных степеней окисления меди было проведено теоретическое моделирование с использованием метода линейной комбинации (LCF) эталонных спектров (Рис. 3). Для проведения процедуры линейной комбинации были использованы спектры оксидов меди 2+ и 1+, а также спектр медной фольги. По результатам расчетов можно сделать вывод, что химический состав для различных образцов изменяется и увеличение плотности тока приводит к снижению содержания $Cu_2O$ в образце (рис. 2)

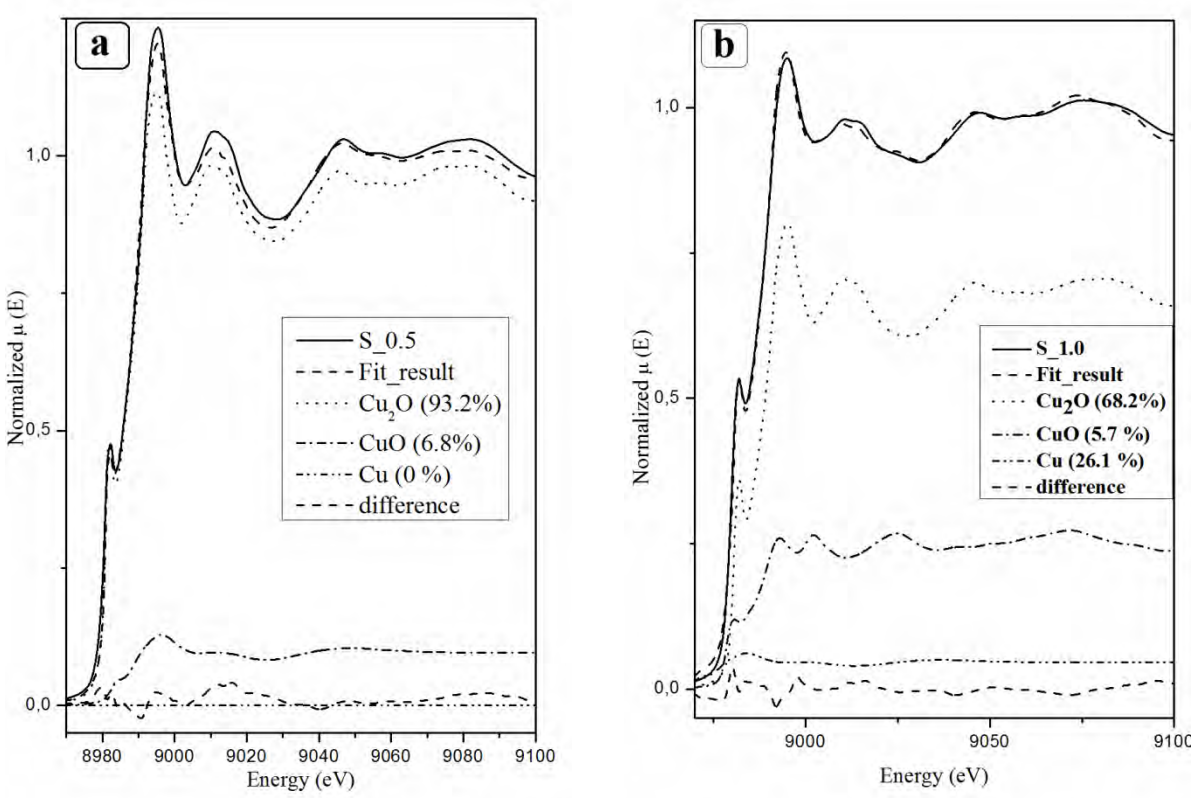



Рис. 2 Линейная комбинация спектров рентгеновского поглощения за К-краем меди оксидов меди CuO и $Cu_2O$ в сопоставлении с со спектрами S0.5(a) и S1.0(b).

**Благодарности.**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект №11.2432.2014/К). Мы благодарим ESRF (Гренобль, Франция) за предоставленное время на источнике синхротронного излучения (Датско-Бельгийская линия, DUBBLE 26A). Также мы благодарим сотрудников DUBBLE за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы.

1. Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Yu.I., Kukushkina Yu.A., Smirnova N.V. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application // Electrochimica Acta 2013 V. 114 P. 356 – 362

# LEAD SPECIATION IN SOLID MINERAL PHASES: AN XAFS STUDY

**D.G. Nevidomskaya[1], T.M. Minkina[1], V.A. Shuvaeva[2], A.V. Soldatov[3], V.S. Tsitsuashvili[3], T.V. Bauer[1], Ivan Šimunić[4]**

*[1]Southern Federal University, Academy of Biology and Biotechnology, 813, 194/1, pr. Stachki, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

*[2]Southern Federal University, Research Institute of Physics, 208, 194, pr. Stachki,, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

*[3]IRC "Smart Materials" [1]Southern Federal University, 178/24, st. Sladkova, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

*[4]University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Svetosimunska 25, Zagreb, Croatia*

*e-mail: dnevidomskaya@mail.ru*

Lead ions in solid mineral phases are incorporated in the positions of the inner-sphere complex replacing some aluminum ions in the octahedral sites. This results in changes the Pb–O distances in Pb-bearing octahedrons. We may suggest that $Pb^{2+}$ is also sorbed by dimer (Pb–Pb) silicate and/or aluminum groups. The structure of adsorbent surface plays the key role in the sorption of $Pb^{2+}$ by solid mineral phases.

**Introduction.** Pedogenesis occurs due to numerous simultaneous or successive processes and chemical reactions based on the properties of molecules and chemical elements. The regional features of the studied soil include the accumulation of calcium-humate humus, the enrichment of soil matrix in clay minerals, and the migration of carbonates throughout the soil profile mainly consisting of calcite. The presence of carbonates in the soil determines the calcium–carbonate equilibrium, which affects the chemical composition of soil solution, the processes of dissolution and migration, the precipitation of many microelements, and the ion exchange at the phase interface [1]. The finely dispersed mineral component of Chernozem soils consists of micas and hydromicas (51 %), smectite group (27 %), kaolinite group (22 %) [2]. Therefore, of special interest is the study of the sorption mechanisms of heavy metals by these mineral phases.

X-ray spectral analysis methods provide information on the dispersion of elements and contribute to the identification of carrier minerals in the soil, the determination of the mechanisms of cation sorption at the molecular level, and the specification of local atomic structure [3]. They ensure the selectivity and sensitivity to the local structure of a wide range of elements, low detection limits, high spatial resolution, and simple procedure of sample preparation, which makes these methods the most universal and precise in the study of the composition of trace elements and contaminants. X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) are the most commonly used spectroscopic techniques. They provided essential information about the forms of heavy metals in soils [4]. XANES spectroscopy is widely used for studying the electronic structure of substances: the determination of symmetry and energy of vacant molecular orbitals in molecules or electron zones in solid materials [5]. In particular, this method can provide information on the degree of oxidation of the absorbing atom and the symmetry of its coordination sphere. The energy of X-ray absorption edges is typical for an element with a specific atomic number; therefore, the metal and even its oxidation state in different compounds can be identified [6].

The aim of this work was to reveal the analysis of the relationship between lead ions and solid mineral components using X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS).

**Materials and methods**

Samples of solid mineral phases: bentonite, kaolinite, hydromuscovite, gibbsite and calcite were saturated with $Pb^{2+}$ ions using a saturated solution of $Pb^{2+}$ nitrate during a week. This solution, kept at constant pH, was changed twice a day. After one week the samples were removed from the solution and were air dried. The concentrations of of macroelement oxides in the studied samples were determined by X-ray fluorescent scanning spectrometer "SPECTROSCAN MAKC-GV". Chemical composition of solid mineral phases are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of solid mineral phases, (mass., %)

| Sample and formula | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bentonite $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ | 75.60 | 7.68 | 1.17 | 1.22 | 1.17 | 0.39 | 0.05 |
| Kaolinite $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ | 55.24 | 33.17 | 0.42 | 0.13 | 0.05 | 0.41 | 0.09 |
| Hydromuscovite $K_{0.75}(H_3O)_{0.25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0.75}(OH)_{0.25})_2$ | 60.69 | 18.97 | 4.66 | 2.22 | 1.45 | 4.54 | 0.17 |
| Hibbsite $\gamma$-$Al(OH)_3$ | 4.28 | 56.99 | 0.19 | 0.08 | 0.02 | 0.10 | 0.13 |
| Calcite CaCO3 | 4.15 | 5.36 | 1.74 | 68.76 | 6.00 | 0.40 | 0.21 |

The measurements of X-ray absorption spectroscopy XANES and EXAFS were performed at the Structural Materials Science beamline [7] of the Kurchatov Center for Synchrotron Radiation (NRC "Kurchatov Institute", Moscow). EXAFS spectra at the Pb $L_{III}$-edge were measured at the same synchrotron beamline in the fluorescence yield mode using a Si avalanche photodiode to count fluorescence photons and an ionization chamber to monitor the incident intensity. A Si (111) channel-cut monochromator providing an energy resolution of $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$.

The measured EXAFS data were analyzed using the Viper and UWXAFS packages [8, 9]. All the spectra were normalized and the EXAFS signal was obtained by subtraction of the atomic background from the raw data. $k^2$-weighted EXAFS was then Fourier transformed to $R$ space. The Fourier transformation was made over the $k$ range 25–95 $nm^{-1}$. Data processing and analysis were performed using the IFEFFIT suite [10]. FEFF *ab initio* photoelectron phase and amplitude functions [11] were used in the non-linear curve-fitting procedure. A fit to the experimental XAFS was performed in the $R$ distance range 0.12–0.25 nm.

To obtain detail information on the state of $Pb^{2+}$ ions in the studied samples the first derivatives of XANES spectra were calculated and permitted to identify differences in these spectra. The experimental spectra of initial Pb-containing compounds helped to compare the spectra of soil and mineral phases. Under consideration are the following results of comparison: experimental spectra of soil sample and some mineral phases treated by $Pb(NO_3)_2$.

**Results**

Parameters of the experimental XANES spectra obtained for the studied solid mineral phases are given in Fig. 1a; their first derivatives are given in Fig 1b. The spectra of these phases include the energy region of ~13.035–13.055 keV.

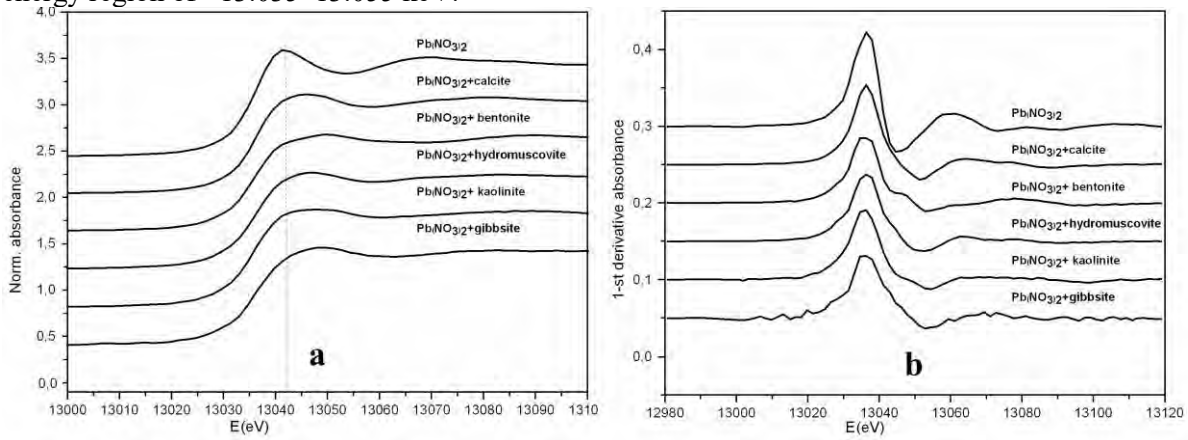



Figure 1. The experimental Pb $L_{III}$-edge XANES spectra (a) and their first derivatives (b) for the reference compound ($Pb(NO_3)_2$) and the solid mineral phases samples

Comparison the first derivative of the Pb $L_{III}$-edge XANES of all the solid mineral phases samples to the reference spectrum of $Pb(NO_3)_2$ show similarity of the main features: a central peak and low amplitude left- and right-hand shoulder features.

The $k^2$-weighted EXAFS spectra and their Fourier transforms are shown in Figs 2a and 2b respectively. In the lower *k* region the EXAFS oscillations are dominated by backscattering from the light atoms of the first coordination sphere, while intensive signal at high *k* is indicative of presence of heavy atoms in the vicinity of the absorbing atom. It can be seen that the spectra of $Pb(NO_3)_2$ – saturated gibbsite and $Pb(NO_3)_2$ – saturated soil in contrast to other spectra show quite intensive high-k oscillations suggesting coordination of Pb with heavy atoms.

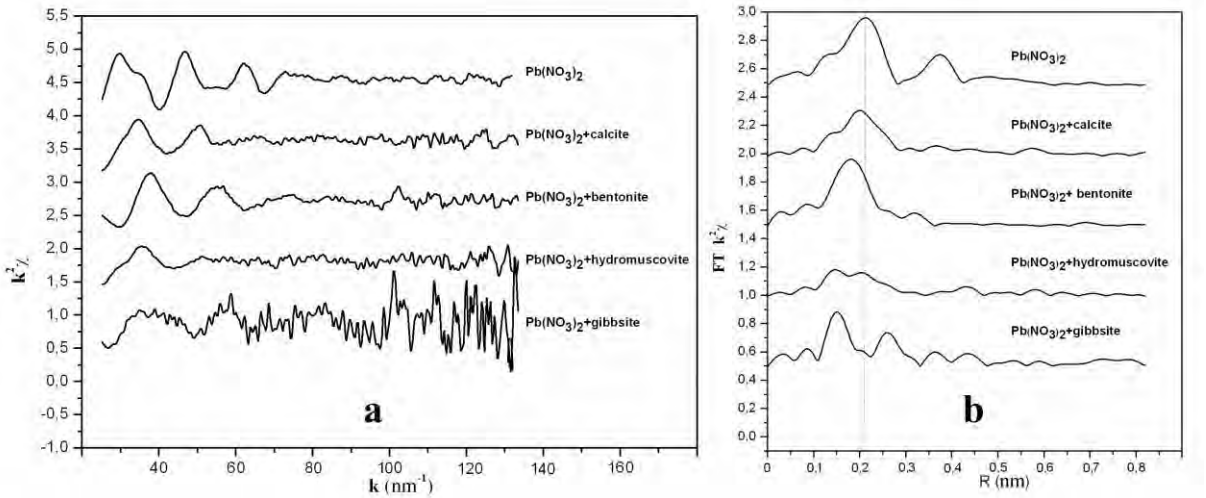



Figure 2. $k^2$-weighted Pb $L_{III}$ EXAFS spectra of the solid mineral phases samples saturated by $Pb(NO_3)_2$ (a) and Fourier-transformed $k^2$-weighted Pb $L_{III}$-EXAFS spectra for the solid mineral phases samples (b)

Oscillations in the EXAFS spectrum of $Pb(NO_3)_2$ – saturated hydromuscovite are dumped which is possibly due to broad distribution of bond-lengths between Pb and near-neighboring atoms. A remarkable variation of peak positions at the EXAFS Fourier transforms can be observed at the Fig. 2b. The Fourier transformation was made over the shortened *k* range 25–95 $nm^{-1}$ in order to suppress the contribution from the heavy atoms. The first peak, which is seen at R values ranging from 0.15 nm to 0.22 nm in different samples, can be attributed to Pb-O distance. In all the soil and mineral phases samples the peak appeared to be shifted to lower R region comparative to $Pb(NO_3)_2$ indicating the contraction of Pb-O bonds. The most strong contraction of the radius of the first coordination shell is observed in $Pb(NO_3)_2$ - saturated gibbsite while in $Pb(NO_3)_2$ – saturated calcite the changes are weak. Substantial differences in the spectra of the studied samples show that Pb local atomic environment may vary strongly depending on the structure of mineral phase's samples. According to Elzinga et al [12] Pb ions form inner-sphere adsorption complexes with trigonal-pyramidal oxygen coordination geometry and hydroxyl ions as ligands on calcite. The metal remains available for exchange even after the long time of sorption.

Lead ions are incorporated in the positions of the inner-sphere complex replacing some aluminum ions in the octahedral sites. We may suggest that $Pb^{2+}$ is also sorbed by dimer (Pb–Pb) silicate and/or aluminum groups with incomplete coordination [13]. The process may take place due to variations in the bond distances and the appearance of double bonds in the places of local defects of the crystal cell. Lead ions incorporated in the phyllosilicate minerals structure favoring a decrease in the bond distances between $Pb^{2+}$ ions and O atoms in equatorial and axial coordination positions in Pb-bearing octahedrons. Divalent Pb has the $6s^2$ electronic configuration of the outer shell. This lone electron pair is frequently stereochemically active and causes a strong deformation of divalent Pb in polyhedrons. Thus, it can be concluded that Pb is sorbed as a bidentate inner-sphere complex at the edges of the octahedrally coordinated aluminum ions. Lead ions can form different complexes depending on the ionic strength. Lead mainly forms outer-sphere complexes on the basal plane of the phyllosilicate minerals or in the intersheet layer under low ionic strength and inner-sphere complexes at the edges of the mineral under high ionic strength [14].

**Conclusion**

The analysis of X-ray absorption spectroscopy near-edge fine structure revealed that sorption of Pb on the samples of mineral phases does not change its bond valence.

Lead ions are incorporated in the positions of the innersphere complex replacing some aluminum ions in the octahedral sites. This results in changes in the structure of octahedrons, namely the Pb–O distances in lead-bearing octahedrons. Oscillations in the EXAFS spectrum is indicative of presence of heavy atoms in the vicinity of the absorbing atom.

Thus, the structure of adsorbent surface plays the key role in the sorption of $Pb^{2+}$ ions by soil solid phases.

**Acknowledgments**

This work was financial supported by Russian scientific fond, project № 16-14-10217.

**References**

1. Minkina T.M., Endovitsky A.P., Kalinichenko V.P., Fedorov Yu.A. Calcium-carbonate equilibrium in the water-soil // Rostov-on-Don. Southern Federal University, 2012. 376 p.

2. Bezuglova O.S., Nevidomskaya D.G., Morozov I.V. Soils of municipal solid waste landfills and their ecology // Rostov-on-Don. Southern Federal University, 2010. 232 p.

3. Lombi E., Susini J. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: opportunities, challenges and future perspectives // Plant Soil. 2009. Vol. 320. P. 1-35.

4. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Applications of synchrotron radiating in low-temperature geochemistry and environmental science // Washington, DC Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. Vol. 49. P. 341-428.

5. Soldatov A.V. X-ray absorption near edge structure as a source of structural information // Journal of Structural Chemistry. 2008. Vol. 49. Supplement. P. 102-106.

6. Synchrotron-based techniques in soils and sediments / Edited by Balwant Singh and Markus Gräfe. The Netherlands, Elsevier B.Vol. 34. 480 p.

7. Chernyshov A.A, Veligzhanin A.A, Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. Vol. 603. P. 95-98.

8. Klementiev K.V. VIPER for Windows, freeware: www.desy.de/;klmn/viper.html.

9. Stern E.A., Newville M., Ravel B., Yacoby Y., Haskel D. The UWXAFS analysis package: philosophy and details // Physica B. 1995. Vol. 209. P.117-120.

10. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // J Synchrotron Rad. 2005. Vol. 12. P. 537-541.

11. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // J Synchrotron Rad. 2001. Vol. 8. P. 322-324.

12. Elzinga E.J., Rouff A.A., Reeder R.J. The long-term fate of $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, and $Pb^{2+}$ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study // Geochim Cosmochim Acta. 2006. Vol. 70. P. 2715-2725.

13. Nevidomskaya D.G., Minkina T.M., Soldatov A.V., Shuvaeva V.A., Zubavichus Y.V., Podkovyrina Yu.S. Comprehensive study of Pb (II) speciation in soil by X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) and sequential fractionation // Journal of Soils and Sediments. 2016. Vol. 16. No**.** 4. P. 1183-1192.

14. Xia K., Bleam W., Helmke P. Studies of nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substences using X-ray absorption spectroscopy // Geochim Cosmochim Acta. 1997. Vol. 61. P. 223-2235.

# МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

**С.С. Нерсесов, А.Г. Сегалла, А.И. Спицин, А.М. Храмцов**
*Научно-исследовательский институт «Элпа»*
*г. Москва, г. Зеленоград Панфиловский пр-т, д.10*
*e-maill: opt@elpapiezo.ru*

Представлены пьезокерамические бессвинцовые материалы систем $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (ТНаВ-1м) и $TiNbO_9$ (ТНбВ-1) а также $BiScO_3$ — $PbTiO_3$ (ТСВС-1), как родственный материал близкий по свойствам к ЦТС, с рабочей температурой $T_{раб}$ = 330°С. Показаны основы технологии производства многослойных пьезокерамических преобразователей: актюаторов и датчиков. Приведены результаты исследования многослойных пьезокерамических образцов на основе вышеупомянутых систем пьезокерамических материалов.

# MULTILAYER PIEZOCERAMIC TRUNSDUCERS

**S.S. Nersesov, A.G. Segalla, A.I. Spitsin, A.M. Khramtsov**
*Research institute Elpa, Moscow,*
*e-maill: opt@elpapiezo.ru*

**Abstract**

This paper presents lead free piezoelectric materials based on $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$, $TiNbO_9$ and $BiScO_3$ — $PbTiO_3$ (BSPT) as a related material with similar properties to PZT (working temperature is up to 330˚C). The contribution describes main principles of production multilayer piezoceramic transducers: actuators and sensors. Finally the multilayer piezoceramic examples were produced using mentioned materials and the results of its investigation are presented.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений в разработке пьезокерамических преобразователей является поиск и исследование систем бессвинцовых пьезокерамических материалов, а также близких по свойствам к системам на основе цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Одной из основных проблем таких систем является низкая пьезоактивность материала по сравнению с системами на основе ЦТС.

Для создания пьезокерамического материала (ПКМ) «НИИ «Элпа» был применен метод твердофазного синтеза [6]. С использованием данной технологии были разработаны и получены ПКМ из которых впоследствии методом горячего прессования были изготовлены аттестационные образцы с размерами 10х10х1. На грани 10х10 был нанесен контактный слой Ag, и измерены их электрофизические параметры. Методики измерений описаны в [4].

В таблице 1 представлены параметры бессвинцовых ПКМ систем $Na0_{,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (ТНаВ-1м), $TiNbO_9$ (ТНбВ-1) и свинецсодержащей $BiScO_3$ — $PbTiO_3$ (ТСВС-1).

Таблица 1.

| **Материал** | **$T_c$, °С** | **$T_w$, °С** | **ρ, г/см$^3$** | **$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$** | **tg δ, %** | **$\lvert d_{31}\rvert$, $10^{-12}$ Кл/Н** | **$d_{33}$, $10^{-12}$ Кл/Н** | **$g_{33}$, $10^{-3}$ В·м/Н** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ТНаВ-1м [2] | 630 | 450 | 6,6 | 130±25 | ≤ 0,8 | — | 18±15% | 19,1 |
| ТНбВ-1 [3] | 900 | 700 | 8,0 | 120±20 | ≤ 0,2 | — | 16,9±15% | 14,1 |
| ТСВС-1 [1] | 420 | 300 | 7,4 | 1800±150 | ≤ 0,3 | ≥ 135 | 340±15% | 21,3 |

Как видно из таблицы 1 бессвинцовые ПКМ ТНаВ-1М и ТНбВ-1обладают низкой пьезоактивностью, пьезомодуль $d_{33}$ не превышает 20 пКл/Н. Для создания пьезоэлементов на их основе с повышенной пьезоактивностью, была использована пленочная технология [5]. По данной технологии были изготовлены многослойные пьезоэлементы на основе ПКМ ТНаВ-1М, ТНбВ-1, и ТСВС-1.

Многослойные образцы, полученные на основе ТНаВ-1М, имели габаритные размеры 6х6х2,0. На рис. 1 представлена температурная стабильность эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ от времени термотренировки при температуре Т = 500°С.

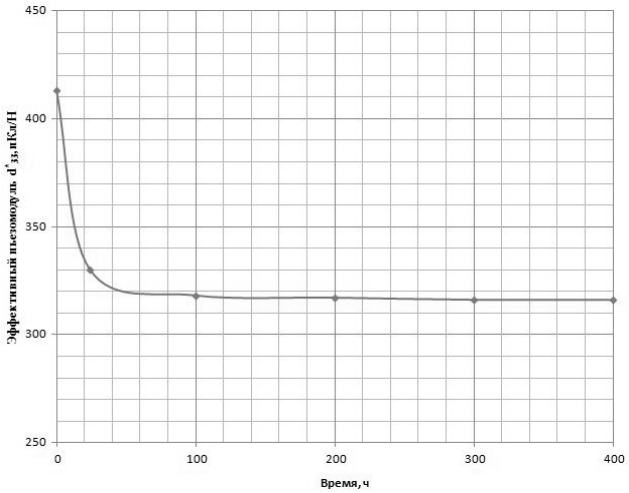



Рис.1 Зависимость эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ от времени, при Т = 500°С для ПКМ ТНаВ-1М

Значение эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ для многослойных пьезоэлементов на основе ТНаВ-1М составило 317 пКл/Н.

Многослойные образцы, полученные на основе ТНбВ-1, имели габаритные размеры 6х6х2,7. На рис. 2 представлена температурная стабильность эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ от времени термотренировки при температуре Т = 750°С.

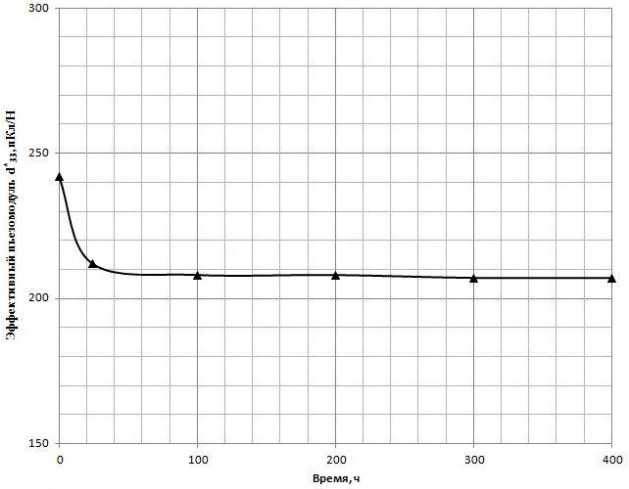



Рис.2 Зависимость эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ от времени, при Т = 750°С для пьезокерамического материала ТНбВ-1

Значение эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ для многослойных пьезоэлементов на основе ТНбВ-1 составило 207 пКл/Н. Полученные многослойные пьезоэлементы на основе бессвинцовых ПКМ, могут быть использованы в качестве высокотемпературных датчиков.

Также в ходе работы были получены и исследованы образцы из ПКМ ТСВС-1, близкого по свойствам к пьезокерамическим материалам системы ЦТС. Габаритные размеры образцов составили 6х6х2,0. На рис. 3 представлена зависимость пьезодеформации от управляющего напряжения после термотренировки при Т = 330°С.

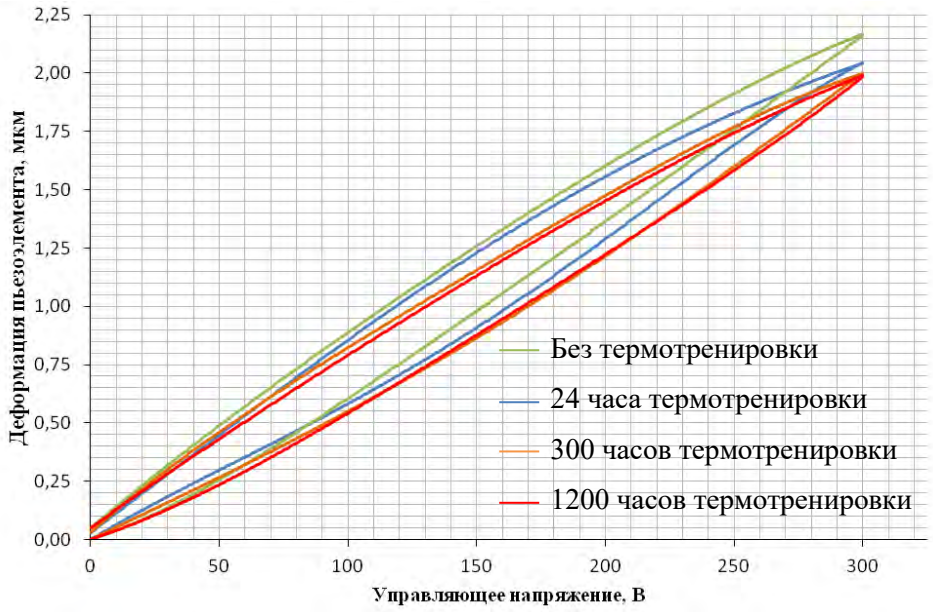



Рис.3 Зависимость пьезодеформации от управляющего напряжения

Значение пьезодеформации ΔZ многослойных пьезоэлементов на основе ПКМ ТСВС-1, при приложении управляющего напряжении 300В, составило порядка 2,0 мкм. Следовательно, значение эффективного пьезомодуля $d^*_{33}$ составляет более 5500 пКл/Н.

В заключение проделанной работы можно сделать вывод, что пленочная технология создания многослойных пьезоэлементов актуальна для достижения необходимой пьезоактивности при использовании бессвинцовых ПКМ, а также высокотемпературных ПКМ близких по свойствам к системе ЦТС. Сравнительные электрофизические параметры элементов выполненных по пленочной технологии и по технологии горячего прессования (без внутренних слоев) представлены в таблице 2.

Таблица 2

| **Тип элемента / Параметры** | ТНаВ-1М без внутренних слоев | ТНаВ-1М многослойный | ТНбВ-1 без внутренних слоев | ТНбВ-1 многослойный | ТСВС-1 без внутренних слоев | ТСВС-1 многослойный |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$T_c$, °С** | 630 | - | 900 | - | 420 | - |
| **$T_w$, °С** | 450 | 500 | 700 | 750 | 300 | 330 |
| **$d^*_{33}$, $10^{-12}$ Кл/Н** | 18±15% | **317±15%** | 16,9±15% | **207±15%** | 340±15% | **5500±15%** |

## Список литературы


[1] А.Г. Сегалла, С.С. Нерсесов, Г.М. Калева, Е.Д. Политова, Пути повышения функциональных сегнето- пьезокерамик на основе твердых растворов системы $BiScO_3$ — $PbTiO_3$// Неорганические материалы, 2014, том 50, №6, с. 655-660

[2] Материал пьезокерамический ЦТС-26 и ТНаВ-1М. Технические условия. ЖКГД.430327.002 ТУ

[3] Материал пьезокерамический ТНВ-1. Технические условия. Щ40.027.017 ТУ

[4] ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. М.: Электростандарт, 1987. – 141 с.

[5] Нерсесов С.С.,Дайнеко А.В.,Головнин В.А.,Добрынин Д.А и др.., RU патент 2540440 C1 (2015)

[6] Сегалла А.Г. и др. Пьезокерамический материал. Патент РФ 2453518 (2012)

# ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

**А.В. Павленко[1, 2], А.В. Назаренко[1]**
*[1]Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова,41, г.Ростов-на-Дону*
*[2]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194,г. Ростов-на-Дону*
*e-mail: tolik_260686@mail.ru*

Проведены комплексные исследования керамики феррониобата свинца $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, модифицированного на стадии синтеза 1 масс. % карбонатом лития. Установлено, что в материале отсутствуют примесные фазы, приводящие к проявлению слабого ферромагнетизма и усилению магнитоэлектрического эффекта. Высказано предположение о связи установленной последовательности фазовых превращений в керамике PFNL как с флуктуациями химического состава материала по объему, так и со спецификой его реальной кристаллической структурой.

# GRAIN STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF MODYFIED $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

**A.V. Pavlenko[1, 2], A.V. Nazarenko[1]**
*[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*

Complex researches of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ modified on synthesis step by 1 % of lithium carbonate were carried out in the article. The lack of impurity phases which result to appearance of non-modified PFN and weak ferromagnetism and to increase of magnetoelectric effect in ceramics were established in the material. It is suggested that there is a connection of established sequence of phase transformations in PFNL ceramics both with fluctuations in the chemical composition of the material by volume and with specificity of its real crystal structure.

## ВВЕДЕНИЕ

В современной науке большое внимание уделяется исследованию характеристик мультиферроиков, сочетающих различные типы упорядочений в широком диапазоне температур [1]. Феррониобат свинца, $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN) – один из представителей данной группы объектов (при T < -130 ºC материал находится в сегнетоэлектрической (СЭ) и антиферромагнитной (АФМ) фазах [2]) и в последние годы часто рассматривается в качестве основного компонента магнитоэлектрических материалов [3, 4]. Критическая зависимость фазового состава, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик PFN к режимам изготовления, существенно усложняет как процесс его изготовления, так и применения. Нами в [5,6] показано, что введение при синтезе керамики PFN карбоната лития, $Li_2CO_3$ приводит к снижению его оптимальной температуры спекания, увеличению среднего размера зерна, снижению электропроводности и возрастанию при комнатной температуре пьезоэлектрических характеристик, увеличению размытия сегнето-параэлектрического (СЭ-ПЭ) фазового перехода (ФП), при этом наиболее оптимальным явилось введение 1 масс. % (PFNL). Данная работа является продолжением предпринятых в [5,6] исследований и посвящена установлению в керамике PFNL закономерностей формирования диэлектрических характеристик в более широком, в с равнении с [5,6], диапазоне частот ($1 \div 10^6$ Гц) и пьезоэлектрических свойств в интервале температур (20÷120 ºC).

## ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве объекта исследования использовалась керамика PFNL. При комнатной температуре данный материал обладает ромбоэдрической (Рэ) структурой. Визуальные исследование зёренного строения объектов проводились на сколах керамических образцов с помощью цветного лазерного сканирующего 3D-микроскопа KEYENCE VK-9700. Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) получали на осциллографической установке Сойера – Тауэра. Это позволяло оценить полную поляризацию $P_{\text{пол,}}$ остаточную поляризацию $P_R$ и

коэрцитивное поле $E_C$ исследуемых образцов. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ при $T = (30 \div 300)$ °C на частотах $f = (1 \div 10^5)$ Гц изучали с помощью стенда на базе LCR-метра HIOKI 3522-50 и терморегулятора «Варта» ТП 703.

Измерения электрофизических параметров (относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, тангенса угла диэлектрических потерь tg δ, пьезомодулей $d_{ij}$, коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p$, механической добротности $Q_м$, скорости звука $V^e_1$) исследуемых керамик проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения зёренной структуры керамики PFNL представлены на рисунке 1. Кристаллиты имеют форму неправильных многогранников, размеры которых варьируются в широких пределах – от 2 мкм до 20 мкм. На стыках крупных зерен, образующих конгломераты, довольно отчетливо видны следы присутствия в объекте жидкой фазы, источником которой, по-видимому, является $Li_2CO_3$. Проведенные качественные исследования магнитной активности керамики PFNL при комнатной температуре показали отсутствие в ней ферромагнетизма. Это свидетельствует об отсутствии в материале примесных фаз ($\alpha$-$Fe_2O_3$ и др.), идентифицируемых в PFN [7].

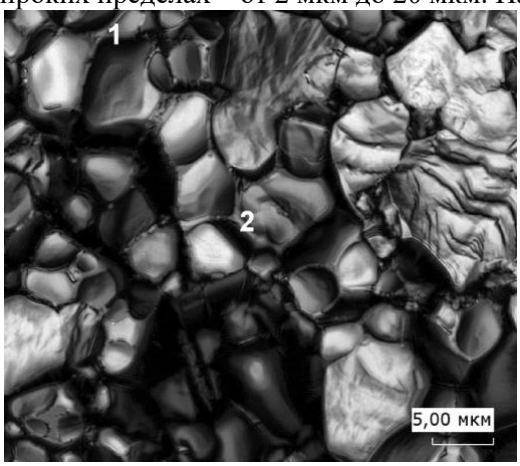


Рис. 1. Микрофотография скола керамики PFNL

На рис. 2 приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg $\delta(T)$ керамики в интервалах $T = (30 \div 300)$ °C и $f = (1 \div 10^5)$ Гц. При комнатной температуре образец обладал высоким удельным сопротивлением ($2.6 \cdot 10^{10}$ Ом·м), а зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tg δ от частоты практически отсутствовали. Повышение температуры до 110 °C приводило к формированию на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) при T = 94 °C (температура Кюри, $T_C$) ярко выраженного на всех частотах максимума, а при $T_1 = 75$ °C и $T_2 = 120$ °C – размытых максимумов, особенно проявляющихся только в области низких частот. Дальнейшее возрастание температуры до 300 °C способствовало снижению $\varepsilon/\varepsilon_0$ и формированию при T = (150÷250) °C максимумов релаксационного характера. Аналогичные закономерности прослеживались и в случае зависимости tg δ(T). При этом при температурах выше 140 °C наблюдался резкий рост tg δ, обусловленный увеличением вклада сквозной электропроводности объектов.

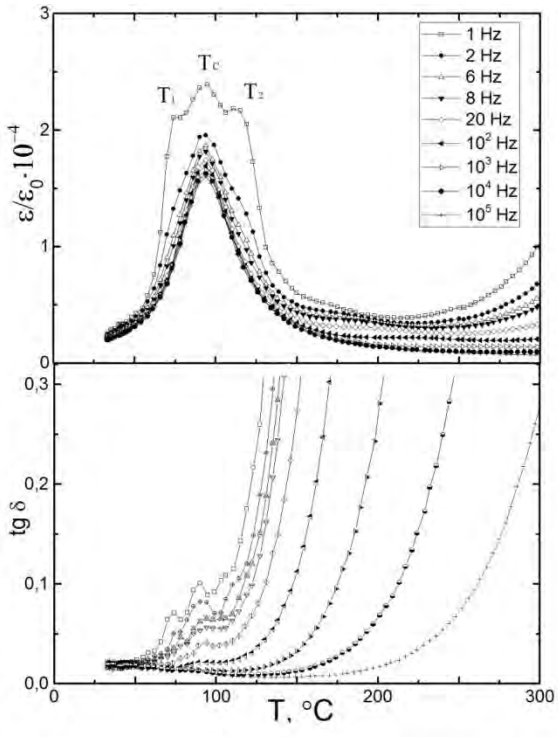


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon(T)$ и tg $\delta(T)$ при $T = (25 \div 300)$ °C на частотах $f = (1 \div 10^5)$ Гц

На рис. 3 представлены результаты исследования петель ДГ объекта. При комнатной температуре зависимость P(E) имела форму, близкую к прямоугольной ($P_{пол} \approx 0.225$ Кл/м$^2$, $P_R \approx 0.21$ Кл/м$^2$, $E_C \approx 600$ кВ/м), а повышение температуры приводило к её наклону, сужению (как следствие – уменьшению $P_{пол}$, $P_R$ и $E_C$), и исчезновению при $T_2$. На зависимости $P_R$(T) в окрестности $T_1$ формировался локальный максимум, а при $T_C$ – точка перегиба.

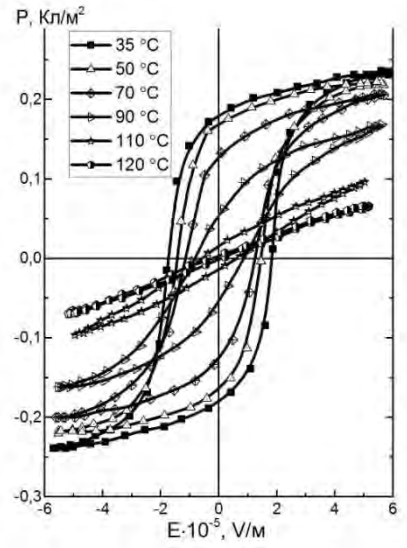



Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса в керамике PFNL

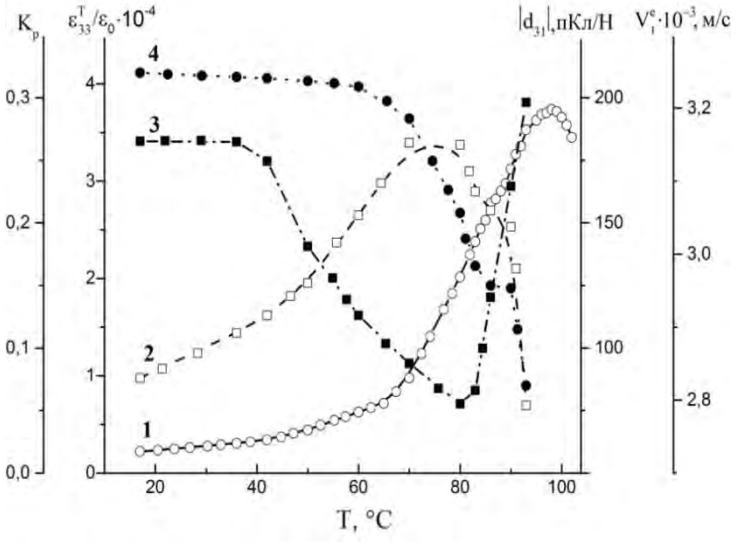



Рис. 4. Температурные зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(T)$ (*1*), $|d_{31}|(T)$ (*2*), $K_p(T)$ (*3*) и $V^e_1(T)$ (*4*) при T = (25÷110) °C

После поляризации в керамике были зафиксированы следующие характеристики: $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ = 2200, tg δ = 0,012, $|d_{31}|$ = 81 пКл/Н, $d_{33}$ =220 пКл/Н, $K_p$ = 0.30, $Q_м$ = 220. При T< $T_1$ (рис. 4) повышение температуры приводило к росту $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ и $|d_{31}|$, снижению $K_p$ и $V^e_1$; в окрестности $T_1$ формировались перегиб на кривых $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(T)$ и $K_p(T)$, максимум – на зависимости $|d_{31}|(T)$ и минимум – на зависимости $V^e_1(T)$. По мере приближения к $T_C$ поляризованное состояние теряет устойчивость и исчезает, то есть происходит термическая деполяризация образца. Полученные выше результаты, с учетом данных наших работ [9, 10], позволяют связать аномалию при $T_1$ в PFNL с СЭ→СЭ ФП (по-видимому, из Рэ фазы в псевдокубическую, фиксируемую в PFN), при $T_C$ – с СЭ→ПЭ фазовым превращением, при $T_2$ – с появлением кластеров СЭ фазы. Так как формирование релаксационных максимумов при T = (150÷250) °C происходит в ПЭ фазе и сопровождается резким ростом электропроводности материала, мы связываем их с проявлением эффектов межслоевой поляризации и релаксации на границах зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-60095 мол_а_дк и МОН РФ ( № 213.01-2014/012-ВГ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Пятаков А.П., Звездин А.К. *УФН*. 2012.182 (6): 593-620.
[2] Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. 1982. Сегнетомагнетики. Москва: изд-во Наука, 224 с.
[3] Patel J.P. , Singh A. , Pandey D. *J. Applied Physics*. 2010107(10): 104115_1-104115_7.
[4] Павленко А.В., Сташенко В.А., Резниченко Л.А., Шевцова С.И.. *Вестник Южного научного центра*. 2015. 11(4): 23–28.
[5] Павленко А.В., Болдырев Н.А., Резниченко Л.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А. *Неорганические материалы*. 2014. 50(7): 806–812.
[6] Болдырев Н.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А. *Неорганические материалы*. 2016. 52(1): 80–86.
[7] Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. *ЖЭТФ*. 2008. 134 (2): 291-297.
[8] Павленко А.В., Шевцова С.И., Козаков А.Т., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Резниченко Л.А. *Известия РАН. Серия физическая*. 2012. 76(7): 872–875.
[9] Турик А.В., Павленко А.В., Андрюшин К.П., Шевцова С.И., Резниченко Л.А., Чернобабов А.И. *Физика твердого тела*. 2012. 54(5): 891–893.
[10] Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. *Кристаллография*. 2011. 56(4): 729–734.

## СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 290-650 K

**А.В. Павленко[1,2], И.Н. Захарченко[2], А.С. Анохин[1], Л.И. Кисилева[1], Ю.И. Куприна[2], А.А. Терещенко[3]**

*[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*
*[3]Физический факультетЮжного федерального университета 344090,Ростов-на-Дону, Россия*
*e-mail: tolik_260686@mail.ru*

Методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода получены пленки твердого раствора $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ (SBN) на подложке (111)Pt/(001)Si. Изучены их деполяризованные спектры КРС, структура и диэлектрические характеристики пленок SBN в интервале температур 290-650 К. Показано, что в пленке SBNпри $T$ = 450 – 300 Кимеет место размытый сегнето-параэлектрический фазовый переход в состояние релаксорного сегнетоэлектрика. Обсуждаются причины полученных результатов.

## STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$FILMS IN THE TEMPERATURE RANGE FROM 290 TO 650 K

**A.V. Pavlenko[1,2], I.N. Zakharchenko[2], A.S. Anokhin[1], L.I. Kisileva[1], Y.A.Kuprina[2], A.A. Tereshenko[3]**

*[1]Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia[2]Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
*[3]Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

Strontium barium niobate $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$ (SBN) filmswere deposited on a (111)Pt/(001)Si substrateusing rf sputtering. Raman spectra, structure and dielectric properties of the SBN films were studied in the temperature range from 290 to 650K.A diffuse transition from normal ferroelectric–paraelectric phase transition to a relaxor behavior in the SBN films at T = 450 – 300 Kwere observed. The results were discussed.

Ниобаты стронция - бария $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$(SBN) при $0.25 \le x \le 0.75$ [1] являются сегнетоэлектриками релаксорами, но, в отличие от классических релаксоров, в них наблюдается в отсутствие электрического поля переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. Сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза ТР SBN принадлежит к полярному классу 4mm с пространственной симметрией $P4bm$ [1]. Выше температуры Кюри (в параэлектрической (ПЭ) фазе) пространственная группа $P4bm$ трансформируется в неполярную группу $P\bar{4}b2$, имеющую точечный класс симметрии $\bar{4}2m$. В последние годы достаточно большое внимание стало уделяться созданию и исследованию гетероструктур на основе тонких пленок SBN [2,3], что обусловлено стремительным развитием микроэлектроники, микро-электромеханических систем и ряда других направлений [4], в которых нелинейные свойства ниобатов стронция-бария могут быть эффективно использованы. Несмотря на очевидные практические приложения, работ, посвященных комплексномуизучению характеристик пленок SBN не много. В данной работе представлены результаты исследования структуры, динамики решетки и диэлектрических характеристик пленок SBN в широком диапазоне температур, охватывающем область СЭ-ПЭ.

Газоразрядное напыление пленок на подложку (111)Pt/(001)Si производилось в атмосфере чистого кислорода согласно методике, подробно описанной в [5]. Керамическая мишень диаметром 50 mm ТР состава $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$ была изготовлена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии НИИ физики ЮФУ [6].

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН7 (CoKα-излучение), снабженного высокотемпературной камерой НТК 1200N (AntonPaarGmbH).

Регистрация рефлексов проводилась при охлаждении образца от температуры, превышающей 700 K с выдержкой при каждой температуре 15 минут.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалось поляризованное излучение аргонового лазера (λ=514.5 nm) и микро-КРС спектрометр RenishawinViaReflex с NExT-фильтром, позволяющим записывать спектры в диапазоне от 10 $cm^{-1}$. Спектры регистрировались по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр лазерного пучка на образце составлял 1-2 μm.

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь,tg $\delta$, при $T$= (200-500)K в диапазоне частот $f$=($10^3$-$10^6$)Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора Варта ТП 703.

На рис. 1 приведена дифрактограмма структуры SBN/(111)Pt/(001)Si.

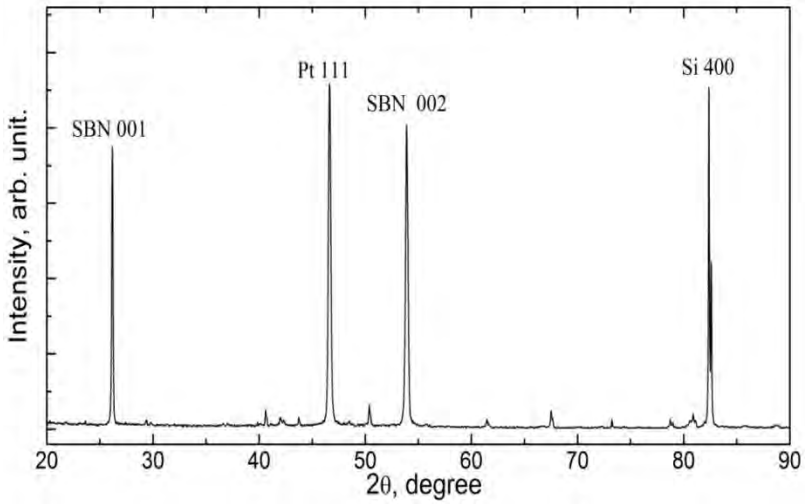



Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры SBN/(111)Pt/(001)Si.

Видно, что пленка является однофазной и обладает ярко выраженной аксиальной текстурой - рефлексы *00l* намного ярче остальных, принадлежащих SBN, т.е. направление [001] перпендикулярно поверхности пленки. При комнатной температуре $c$ = 3.945 Å, что соответствует литературным данным.

Деполяризованный спектр КРС исследуемой гетероструктуры при комнатной температуре приведен на рис. 2.

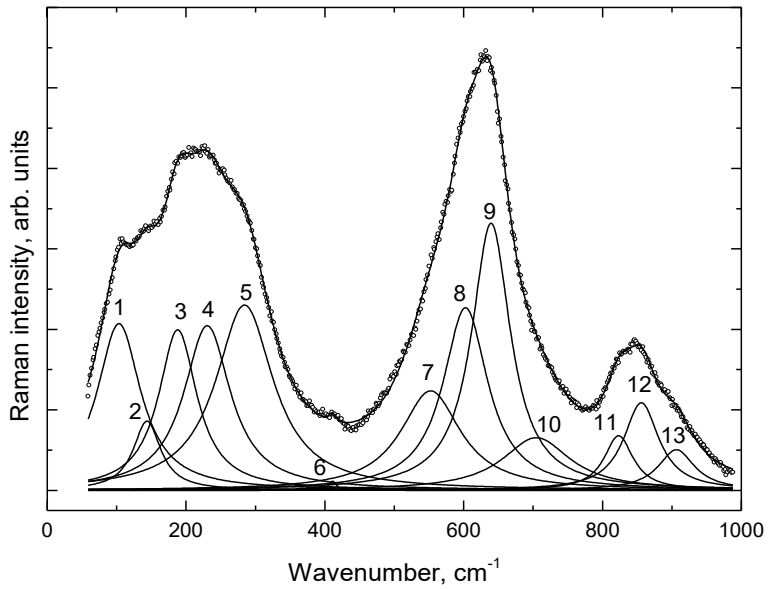



Рис. 2. Спектр КРС пленки SBN/Pt/Si при комнатной температуре.

Наибольший вклад в интенсивность спектра пленки SBNвносят три широкие полосы в районе 230 $cm^{-1}$, 630 $cm^{-1}$ и 850 $cm^{-1}$, каждая из которых состоит из набора линий (линии от подложкиSi экранируются слоем платины). Разложив данный спектр на компоненты, можно выделить 13 мод с частотами $\nu_1$- $\nu_{13}$, приведенных в таблице 1. Две интенсивные линии с частотами $\nu_4$ и $\nu_9$являются $A_1$(TO) фононными модами, которые представляют собой внутренние колебания $NbO_3$ октаэдра, соответствующие движению ионов вдоль оси Z [7]. Как было отмечено выше, ниобаты бария-

Таблица 1.
Частоты линий в спектре пленки SBN/Pt/Si.

| Мода | Частота, $cm^{-1}$ | Полуширина (hwhm), $cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| 1 | 103,3 | 38 |
| 2 | 143,7 | 24 |
| 3 | 188,0 | 34 |
| 4 | 230,5 | 41 |
| 5 | 284,3 | 50 |
| 6 | 410,8 | 7 |
| 7 | 552,4 | 53 |
| 8 | 602,6 | 39 |
| 9 | 639,5 | 34 |
| 10 | 704,7 | 60 |
| 11 | 823,2 | 25 |
| 12 | 855,9 | 31 |
| 13 | 906,5 | 32 |

стронция принадлежат к структуре ТВБ с тетрагональной точечной группой 4*mm*ипятьюформульными единицами в элементарной ячейке. Для них существуют 135 колебательных мод (3*45), включая 3 акустические моды. Из пяти неприводимых представлений $A_1$, $A_2$, $B_1$, $B_2$ и $E$, только $A_2$ является неактивным и в КРС и в ИК спектрах. Моды симметрии*B* активны в КРС, а моды $A_1$ и $E$ активны и в КРС, и в ИК. Однако соответствующие линии, наблюдаемые в экспериментальных спектрах кристаллов SBN [8] и в нашем случае (рис. 2),достаточно широкие и их количество значительно меньше теоретически предсказанных мод [9], что связывается, в первую очередь, с катионной неупорядоченностью в структуре ТВБ [10], и, как следствие, - с нарушением правил отбора по волновому вектору в центре зоны Бриллюэна [11]. Так как в элементарной ячейке SBN существуют 132 оптические фононные моды, то возможно вырождение некоторых из них в одну полосу, что вносит дополнительный вклад в уширение КРС спектра. Отметим также, что в сравнении с классическими сегнетоэлектриками (например, $BaTiO_3$ и его ТР [12]), в исследуемой пленке, так же, как и в ряде релаксорных соединений мягкая мода не наблюдалась [13].

На рис. 3 приведена температурная зависимость параметра *c*пленки SBN, рассчитанного в тетрагональном приближении. При определении параметра *c* учитывалось угловое положение 4-х рефлексов *00l* (*l*=1÷4).

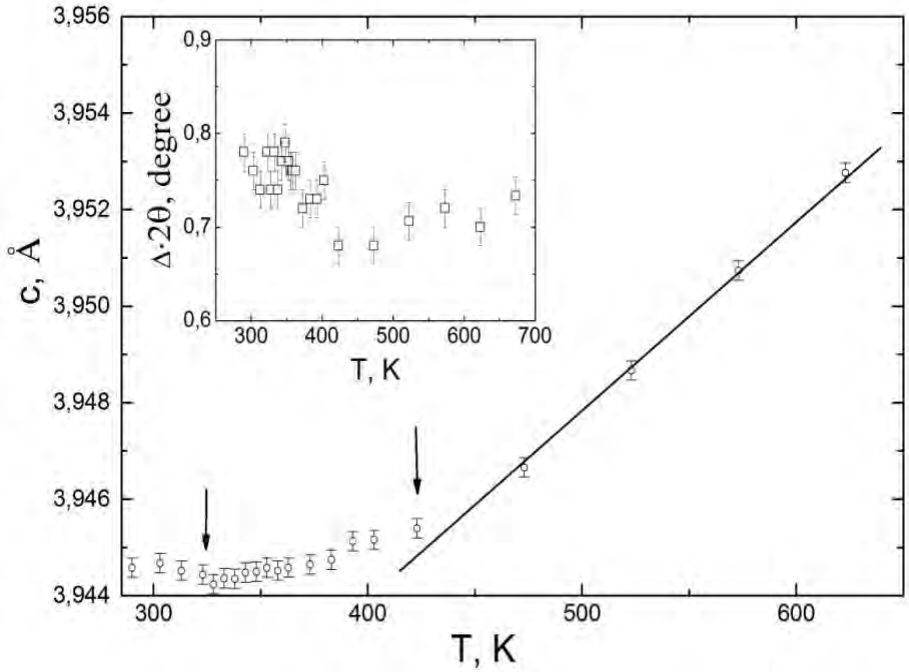



Рис. 3.Зависимость *c(T)* пленки SBN на подложке (111)Pt/(001)Si. На вставке – зависимость интегральной ширины (Δ2θ) рефлекса 004 от температуры.

На зависимости *c*(T) имеются две особенности, соответствующие температурам 320 K и 425 K. При T> 425 K пленка ведет себя как сегнетоэлектрик в параэлектрической фазе(зависимость *c*(T) носит линейный характер). В области 425 K наблюдается скачок

полуширины рентгеновских рефлексов (вставка на рис. 3).При T < 425 K наблюдается немонотонное изменение c($T$) с формированием минимума при T = 320 K, связанное, скорее всего, с особенностями перехода релаксора в сегнетоэлектрическую фазу как будет подтверждено ниже диэлектрическими измерениями.

Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg $\delta(T)$ исследуемой гетероструктуры при T = (200÷500)K и $f$ = ($10^3$-$10^6$) Гц, полученные в режиме охлаждения, представлены на рис. 4.

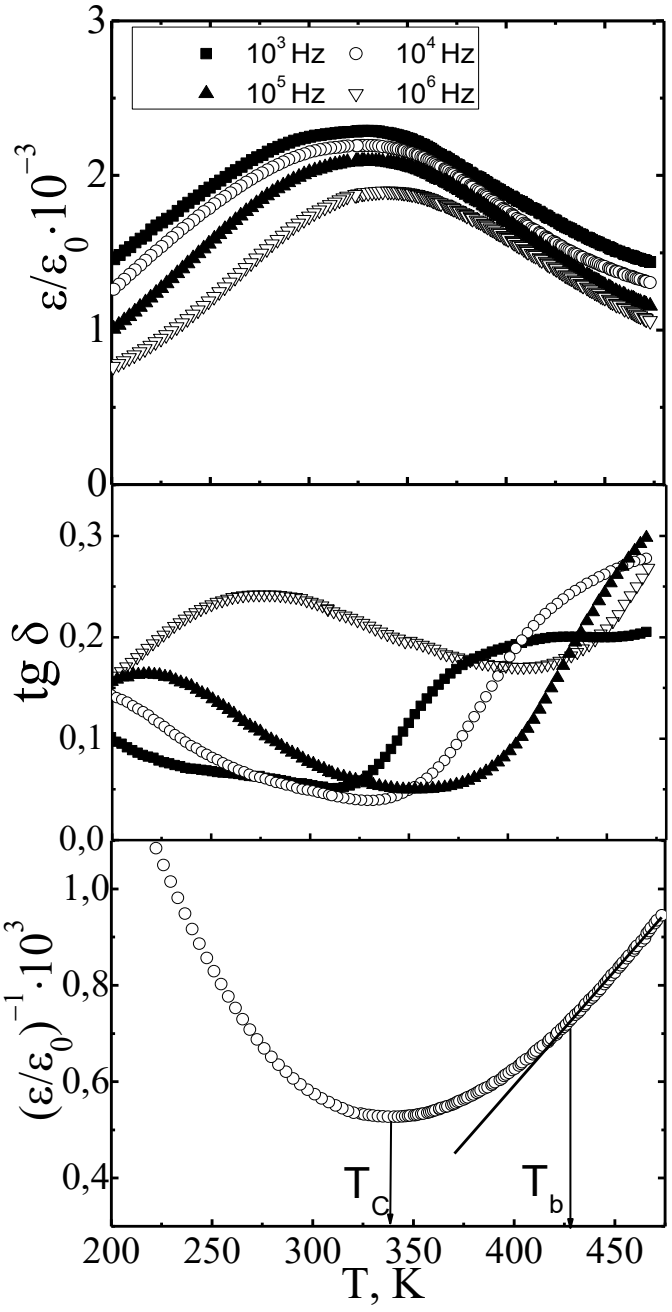



Рис. 4. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T),tg $\delta$(T) и $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ структуры Al/Cr/SBN/(111)Pt/(001)Si при T = (200÷500)K на частотах $f$ = $10^3$, $10^4$, $10^5$ и $10^6$ Гц.

С ростом температуры наблюдается увеличение $\varepsilon/\varepsilon_0$и формированиепри $T$ = 320 – 350 K максимумов, $T_m$, сдвигающиеся в область более высоких температур по мере увеличения $f$ ($\Delta T = T_m$ ($f$ = $10^3$Гц) – $T_m$(f=$10^6$Гц)= 15K). При $T$ = 350 ÷ 500 K - снижение $\varepsilon/\varepsilon_0$, сопровождающееся сначала уменьшением, а затем - увеличением дисперсии. Из зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ видно, что выполнение закона Кюри – Вейсса имеет место лишь при $T \geq T_B$($T_B$ – температура Бёрнса, ниже которой появляются полярные нанообласти), а высокотемпературный склон кривой $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) при $T_m < T < T_B$ хорошо аппроксимируется функцией

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C_1$$

где$\gamma$=1.98 ($\gamma$ – параметр размытия ФП, $\varepsilon_m$ и $T_m$ – соответственно, высота и температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$). При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в пленке SBN при $T$ = 450 – 300 K имеет место размытый сегнето(СЭ)-параэлектрический фазовый переход (ФП) в состояние релаксорного сегнетоэлектрика. Область ФП, в сравнении монокристаллами и керамикой [14] такого же состава, смещена в сторону низких температур, а степень его размытия увеличена. В работе [1] отмечено, что наличие в структуре SBN кислородных вакансий может понижать температуру СЭ перехода в данных соединениях, однако специфика использованного метода напыления пленок в атмосфере кислородапрактически исключает этот механизм.

Наблюдаемое поведение может быть обусловлено проявлением непосредственно

размерных эффектов в пленочных гетероструктурах и сильным влиянием естественных внутренних электрических полей, связанных с «захватом» свободных носителей заряда, роль которых в пленочных структурах значительна, а так же сильной чувствительностью данных структур к термодинамической предыстории материала, влияющей на флуктуации химического состава в структурах ТВБ [1] из-за неупорядоченного расположения, прежде всего, атомов Ba и Sr в структуре и степени заселенности в кристаллической решетке четырех- и пятиугольные каналы атомами Sr [15]. В пользу этого свидетельствует и достаточно большой разброс в значения $T_m$ для керамик и кристаллов данного состава (~ 120 $^0$C [16]; ~ 100 $^0$C [17]; ~ 105 $^0$C [14]).

Работа выполнена в рамках реализации гранта РФФИ №16-32-60095 мол_а_дк и Государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР (номер проекта 0256-2014-0002).

Список литературы

[1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука. 1982. 400 с.
[2] Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А.// ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 10. С. 2050-2055.
[3] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R.Windiks. // Physical Review B. 2005. V. 71. P.144114.
[4] Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства, М.: Энергоатомиз- дат, 2011. 175 с.
[5] В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, А.А. Маматов, Г.Н. Толмачев, С.В. Бирюков, С.И. Масычев. ТрудыЮНЦРАН 2, 224 (2007).
[6] А.Г. Абубакаров, И.А. Вербенко, А.В, Павленко, Г.Н. Толмачёв, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.М.Алиев, С.Х.Алихаджиев. Известия РАН. Сер. физ. 78, 943 (2014)
[7] K. G. Bartlett, J. Appl. Phys. **44**, 5192 (1973).
[8] L. Peng, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, G. Wang, X. Dong, and J. Chu, J. Phys. D. Appl. Phys. **49**, 035307 (2016).
[9] E. Amzallag, J. Appl. Phys. **42**, 3254 (1971).
[10] P. B. Jamieson, J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
[11] R. E. Wilde, J. Raman Spectrosc. **22**, 321 (1991).
[12] P.-E. Janolin, A. S. Anokhin, Z. Gui, V. M. Mukhortov, Y. I. Golovko, N. Guiblin, S. Ravy, M. El Marssi, Y. I. Yuzyuk, L. Bellaiche, and B. Dkhil, J. Phys. Condens. Matter **26**, 292201 (2014).
[13] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon Press, Oxford, 1977).
[14] А. В. Павленко, А.Г.Абубакаров. Л.А. Резниченко, И.М. Алиев, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов. ЖТФ, 2015, т. 85, №8, с. 80)
[15] M.P. Trubclja, E.Ryba, D.K. Smith. J. Mater. Sci. 1996,31, 1435
[16] A.A. Ballman, H. Brown. Journal of Crystal growth 1, 1967 p.311
[17] M.H. Francombe, Acta. Cryst. 1960,13, p.131

# EFFECTS OF HIGH-INTENSITY LIGHT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CERAMIC NIOBIUM-TANTALUM PENTOXIDES

**M. Palatnikov[1], O. Shcherbina[1], V. Efremov[1], N. Sidorov[1], and K. Bormanis[2]**
[1]*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola SC, RAS, Apatity, Murmansk, 184209, Russia*
[2]*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia*
*e-mail bormanis@cfi.lu.lv*

## ABSTRACT

Studies of the structure and mechanical properties of mixed $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ oxides (y = 0.068, y = 0.111, y = 0.363) of fluorine concentration below 0.05 wt.% and concentration of basic cation impurities not exceeding $5 \cdot 10^{-4}$ wt.% are reported. Comparative research of the structure and mechanical properties and Raman spectra of $Nb_2O_5$ and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramic samples prepared from co-precipitated oxides by conventional ceramics procedure and synthesised in optical furnace are compared to assess the effects of treatment under high-intensity radiance. The strongest effect of the treatment is observed in the structure of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics at y = 0.363.

**Keywords:** Oxide ceramics, niobates, structure, high intensity light, Raman spectra, hardness, elastic modulus.

## INTRODUCTION

In mixtures of niobium and tantalum oxides co-precipitated from hydroxides the transformation of the low-temperature phase of niobium pentoxide (*L*-$Nb_2O_5$) into the high-temperature phase (*H*-$Nb_2O_5$) is suppressed by the presence of tantalum [1], which can be used to obtain mixed niobium-tantalum pentoxides $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ of a low content of fluorine in the low-temperature polymorph. It was that use of the approach has also been shown to allow for synthesis of $LiTa_yNb_{1-y}O_3$, $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, and $NaTa_yNb_{1-y}O_3$ solid solutions at lower temperatures and for obtaining solid solutions of different electrical properties (for example, a higher value of high-frequency permittivity and ion conductivity as compared with mixing separate $Nb_2O_5$ and $Ta_2O_5$ oxides [2,3].

All of it strongly supports great practical interest in comparative studies of the effects on the structure and properties the conditions under which the mixtures of niobium and tantalum pentoxides are prepared.

Presently reported are scanning probe microscopy and Raman studies of the structure and mechanical characteristics of ceramic $Nb_2O_5$ and ceramics of co-precipitated $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ pentoxides prepared under high-intensity light (HIL) in optical oven and by conventional ceramics processing (CCP).

## EXPERIMENTAL

Concentrated starting solutions for synthesis of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ were prepared by dissolving the pentoxides in hydrofluoric acid the desired ratio of metals being achieved by mixing the solutions in the appropriate proportion. The mixture of hydroxides was rapidly precipitated from the solution in hydrofluoric acid by adding aqueous ammonia, filtered, re-pulped in 1–2% aqueous ammonia at 1:10 ratio of solid to liquid, held for 3 h and then rinsed with water to remove the residual fluorine. After six re-pulping/washing cycles and removing volatile impurities by calcination at 800 °C to ensure crystallisation, the low-temperature (*L*) polymorph $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ mixtures of the desired purity and concentrations of $y = 0.068$ (*1*), $y = 0.111$ (*2*), and $y = 0.363$ (*3*) were obtained. The observed decrease of the crystallisation temperature with decreasing the tantalum content can be attributed to the fact that pure niobium hydroxide crystallises at lower temperatures than pure tantalum hydroxide [1, 4]. Note that a hydroxide mixture crystallises as a uniform system: the composition of the co-precipitated mixture affects the crystal structure of the mixed pentoxide. In addition, the presence of $Ta_2O_5$ in the mixture at higher concentrations suppresses transition of $Nb_2O_5$ to the high-temperature (*H*) phase more effectively.

The obtained mixed $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ pentoxides were found containing less than 0.05 wt % fluorine and major cation impurities of no more than 5 ppm by weight.

Ceramic $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ samples were prepared by conventional ceramic processing (CCP) techniques and by photo-thermal processing in the focal zone of an optical furnace [5]. The micro- and

nano-structures of the ceramics were examined by a Thixomet image analysis system, a Nano-$R^2$ atomic force microscope, and a LEO 420 scanning electron microscope. Mechanical properties of the ceramics were explored by a NanoScan scanning probe microscope (SPM)/nano-hardness tester in the contact mode [6]. Raman spectra excited at wavelength $\lambda = 514.5$ nm (3 mW) from a Kr–Ar laser were measured on a T64000 Horiba Jobin Yvon spectrograph the Origin 8.0 and Bomem Grames/386 2.03 software being used to analyse the profiles of the composite Raman bands and to determine the principal band parameters (frequency, width, and intensity). The frequency and width of bands were determined with accuracy of $\pm 1$ cm$^{-1}$ and $\pm 2$ cm$^{-1}$, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

The microstructure of ceramic $Nb_2O_5$ predominantly is formed of regularly faceted grains (Fig. 1a) of sharp boundaries separated from each other by pores (cavities) of a rather high concentration. The size, assessed by length, of most grains fall in the 1–10 μm range the average being around 5.4 μm (Fig. 1 b, c).

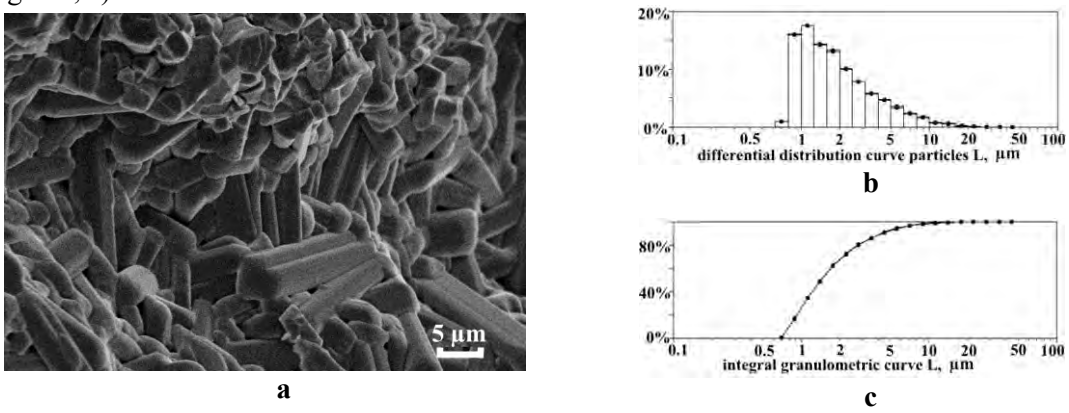



**Figure 1 –** The microstructure (a) and grain size distributions (b, c) of ceramic $Nb_2O_5$ prepared by a CCP technique.

The tantalum content has a significant effect on the microstructure of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics produced by the standard ceramics processing. The average grain size of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics at $y = 0.068$, is 28.7 μm while individual large grains are of the size of 50 μm (Fig. 2a) all the grains being poorly faceted and of a finer, layered structure throughout the thickness (Fig. 2b). The size distribution is shown in Figs. 2c and 2d.

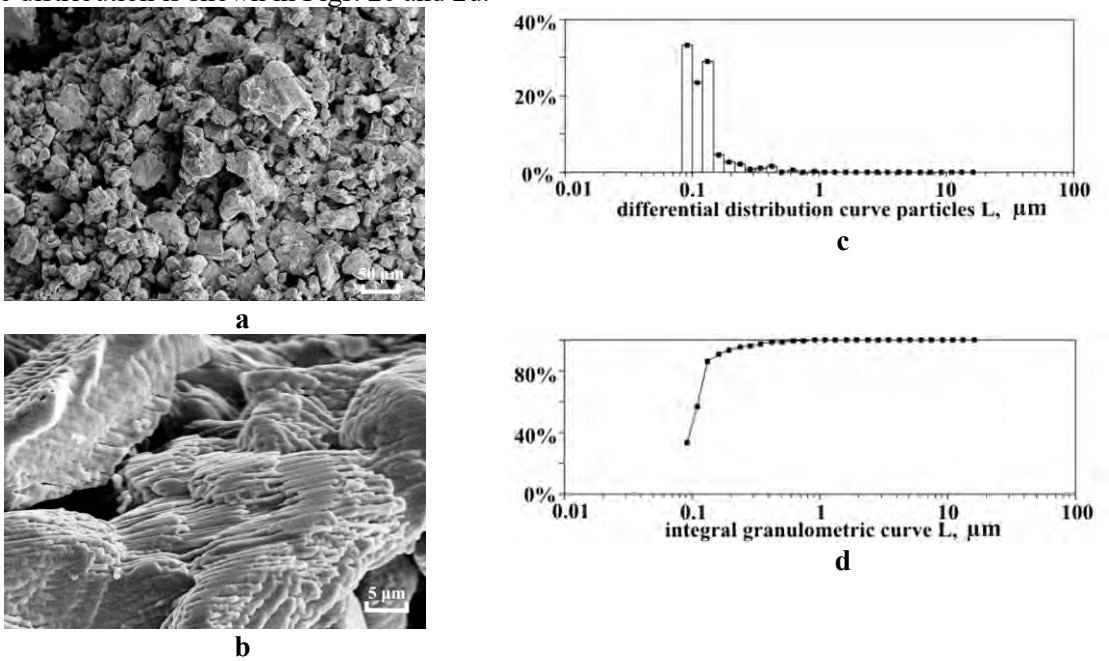
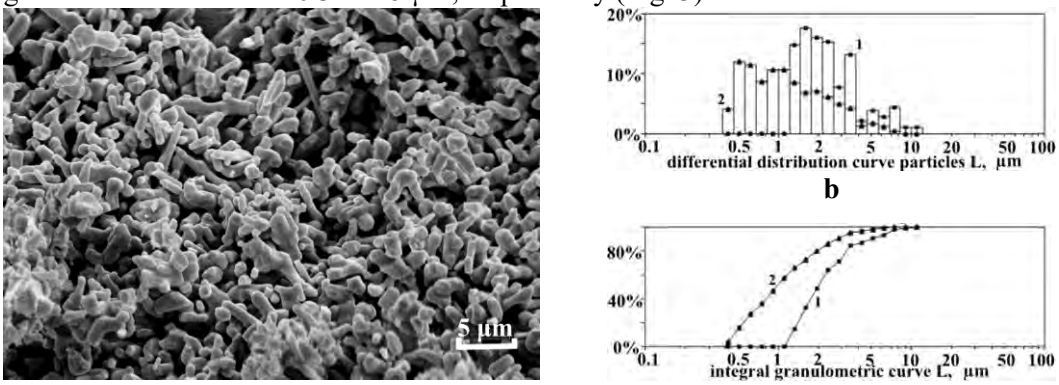



**Figure 2 –** The microstructure of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ($y = 0.068$) ceramics (a), individual grains (b) and the grain size distribution (c, d).

By the increase of tantalum content in the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics to $y$ = 0.111 and 0.363 the average grain size is reduced to 10.3 and 5 μm, respectively (Fig. 3).




**a** **b** **c**

**Figure 3 –** Microstructure of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ($y$ = 0.363) ceramics prepared by CCP techniques (a) and grain size distribution of the CCP (2) and optically baked (1) ceramics (b, c).

During the treatment by HIL in the optical furnace involving a rapid heating to high temperatures and large thermal gradients (up to hundreds of K per millimetre) across the surface layer the local differences in the processes create several centres of structure formation competing for prevalence in two or three dimensions.

The real structures formed in $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics by self-organisation present a entirety of structure types with different fractal and topological dimensions (Fig. 4) – a complex of filamentary or plate-like structures (branched, mutually embedded dendrites) 100–500 nm thick and up to 50 μm long.

The modulus of elasticity evaluated from the tensile elongation curve of the cantilever and hardness – from comparative sclerometric measurements [7, 8], of the CCP and optically baked ceramics are listed in Table 1 the calculations being made from indentations of the Vickers pyramid [6, 9, 10].

**Table 1 –** Micro-hardness (H) and modulus of elasticity (E) of the CCP and optically baked $Nb_2O_5$ and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics.

| Ceramic | H, GPa | | E, GPa | |
|---|---|---|---|---|
| | CCP | HIL | CCP | HIL |
| $Nb_2O_5$ | 9,43±1,30 | 11,82±1,43 | 134,1±0,6 | 205,9±0,9 |
| $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y$ = 0.068 | 6,37±0,65 | 6,34±0,94 | 141,3±1,6 | 153,4±0,7 |
| $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y$ = 0.111 | 5,45±0,78 | 6,78±0,99 | 124,0±2,8 | 141,4±1,5 |
| $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y$ = 0.363 | 5,57±0,5 | 5,06±1,04 | 114,8±1,5 | 131,7±5,2 |

The modulus of elasticity (strength) of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics decreases with increasing the tantalum content.

The hardness of the low-temperature polymorphic phase is lower. Quantitative analysis of the dependence of the brittle damage zone in the indented area on the indenter load allows to evaluate the critical factor of the first-kind Fracture toughness $K_{Ic}$ being a criterion of fragility of the material [6, 8-10]. The data also allow for assessment of the micro-fragility and micro-strength of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics [10] (Table 2).

The micro-fragility indicator $\gamma$ characterises the ratio of fragile and plastic properties of materials. The more fragile is the material, the higher is the value of the micro-fragility indicator. The micro-strength is measured by the stress necessary to create a unit area of brittle fracture in the indented area.

The treatment by HIL slightly increases the modulus of elasticity of the $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics increasing the fraction of fine grains (Tables 1 and 2), but is not the factor determining improvement of mechanical characteristics of the material.

Raman spectra are sensitive to changes in interactions between structural units and, therefore, to various structural changes in materials, in particular to changes that are difficult to detect by X-ray diffraction techniques [11]. Some conclusions concerning the effects of HIL on the structure of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramic samples can be drawn from Raman spectra [12, 13]. Raman spectra of the CCP and

optically baked $Nb_2O_5$ and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics of different Ta content are presented in Fig. 5.

Libration bands of oxygen octahedrons and tetrahedrons at 56 $cm^{-1}$, 79 $cm^{-1}$, and 118 $cm^{-1}$ are the least sensitive to composition and exposure to HIL. For example, the width of the symmetric libration band of the octahedrons and tetrahedrons at 56 $cm^{-1}$, varies from 5 to 9 $cm^{-1}$.

**Table 2 –** Mechanical properties of the conventional and optically baked $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics.

| Load P, MN | 7 | 10 | 15 | Average | 7 | 10 | 15 | Average |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $y$ = 0.068 | (CCP) | | | | (HIL) | | | |
| Micro-fragility γ | 0.37 | 0.41 | 0.39 | 0.39 | 0.37 | 0.38 | 0.36 | 0.37 |
| micro-strength, GPa | 1.33 | 1.39 | 1.57 | 1.43 | 1.94 | 1.46 | 1.67 | 1.69 |
| Fracture toughness $K_{Ic}$, MPa $m^{1/2}$ | 1.60 | 1.65 | 1.91 | 1.72 | 2.36 | 2.72 | 2.86 | 2.65 |
| $y$ = 0.111 | (CCP) | | | | (HIL) | | | |
| Micro-fragility γ | 0.35 | 0.63 | 0.65 | 0.54 | 0.38 | 0.45 | 0.48 | 0.44 |
| micro-strength, GPa | 2.44 | 1.0 | 0.98 | 1.47 | 1.98 | 1.78 | 1.36 | 1.71 |
| Fracture toughness $K_{Ic}$, MPa $m^{1/2}$ | 2.03 | 1.33 | 1.22 | 1.53 | 2.25 | 1.62 | 1.60 | 1.82 |
| $y$ = 0.363 | (CCP) | | | | (HIL) | | | |
| Micro-brittleness γ | 0.35 | 0.24 | 0.39 | 0.33 | 0.32 | 0.28 | 0.36 | 0.32 |
| Brittle micro-strength, GPa | 1.63 | 1.27 | 1.40 | 1.43 | 1.88 | 1.47 | 1.68 | 1.68 |
| Fracture toughness $K_{Ic}$, MPa $m^{1/2}$ | 1.66 | 1.5 | 1.6 | 1.59 | 2.12 | 1.9 | 2.02 | 2.01 |

Raman spectra of vibrations of the oxygen sub-lattice change most significantly with the composition and are substantially affected by the procedure the samples are prepared (Fig. 5). In particular, even at $y$ = 0.068 a peak at frequency of 630 $cm^{-1}$ appears instead of the group of bands in the 570–700 $cm^{-1}$ range. The width of the peak is sensitive to HIL treatment. The 843 $cm^{-1}$ and 900 $cm^{-1}$ bands belong to stretch of the Nb-O–Nb bridging the octahedrons and tetrahedrons and to vibration of the Ta–O bond in the tetrahedrons. Incorporation of Ta into the structure of $Nb_2O_5$ shifts the 843 and 900 $cm^{-1}$ bands by 7 and 9 $cm^{-1}$, respectively.

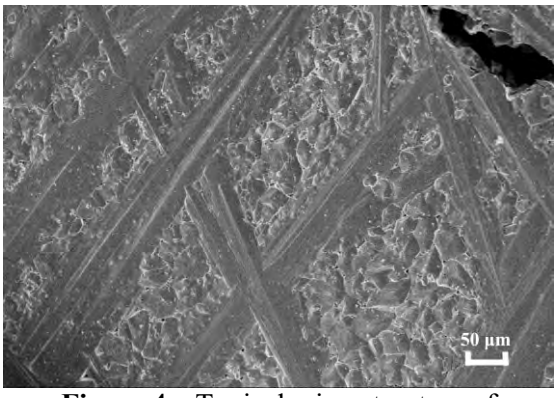



**Figure 4 –** Typical microstructure of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics baked in optical furnace.

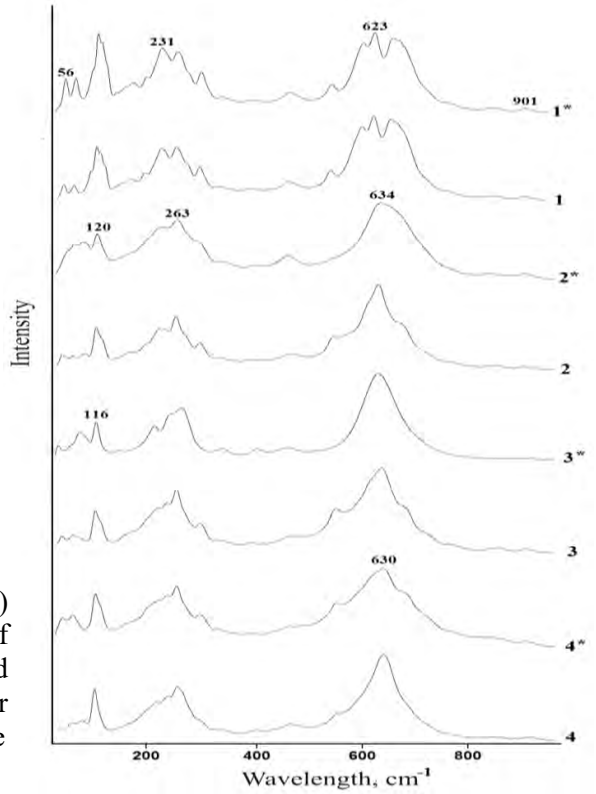



**Figure 5 –** Raman spectra of $Nb_2O_5$ (1, 1*) and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramic samples of y=0.068 (2, 2*), y=0.111(3, 3*), and y=0.363 (4, 4*) the asterisk standing for samples baked under HIL in optical furnace

The bands are broader in the samples baked in optical furnace under HIL Treatment causing significant structural changes in $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, results in changes of the material characteristics

(Tables 1 and 2). The effect of HIL at producing $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics is manifested by changes in the whole Raman spectrum (Fig. 5). A rise of intensity of the 50-60 $cm^{-1}$ Raman bands corresponding to librations of oxygen octahedrons is observed in all $Nb_2O_5$ and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ of y=0.111 and 0.360 ceramic samples synthesised under concentrated light. The rise of peak intensity and narrowing of the intrinsic deformation and stretching vibration bands of the oxygen octahedrons at 300÷550 $cm^{-1}$ is also observed (Fig. 5). Narrowing and disappearing of the 540 $cm^{-1}$ band in compositions 2* and 3* (Fig. 5) means a decrease of the distortion of oxygen octahedrons and ordering of the ceramics structure at HIL treatment. At the same time under HIL in the cation sub-lattice increases disorder as revealed by widening of Raman bands of cation vibrations at 150-300 $cm^{-1}$. Widening of the 630 $cm^{-1}$ band of symmetric stretch of octahedrons means rising unharmonicity of the vibrations. The likely reason of different sensitivity to HIL of the structures of $Nb_2O_5$ and $Nb2_{(1-y)}Ta_{2y}O_5$ at $y = 0.363$ is "loosening" of the structural stability of $Nb_2O_5$ by incorporated $Ta^{5+}$ cations. A possible cause of distinctions between the Raman spectra of ceramics with different composition is the difference of melting points because of different contents of $Ta_2O_5$ the melting point of which is considerably higher than the melting point of $Nb_2O_5$.

## CONCLUSIONS

Drastic changes of the structure and, consequently, of the characteristics of materials are due to action of HIL on $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$. Most affected by light of high-intensity is the structure of $Nb_2O_5$, the least - the structure of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ at y = 0.363 the possible reason of the difference being the effect of "loosening" the structure of $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ with the rise of $Ta_2O_5$ concentration because the melting point of $Ta_2O_5$ is higher. Improvement of mechanical characteristics of $Nb_2O_5$ and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ceramics, such as micro-hardness, strength, resistance to fracture, fragility (Tables 1 and 2) is due to significant changes in the structure induced by HIL treatment.

## REFERENCES


1. Fairbrother F. The Chemistry of Niobium and Tantalum // Amsterdam: Elsevier, 1967.
2. Palatnikov M.N. Electronic Materials Based on Ferroelectric Single Crystals and Ceramic Solid Solutions Between Alkali Metal Niobate Tantalates with Micro- and Nanostructures // Doctoral Theses. Apatity, 2011.
3. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Efremov V.V., and Efremov I.N. Dielectric Properties and Electrical Conductivity of $Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ and $Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.111}Nb_{0.889}O_3$ Ferroelectric Solid Solutions // Inorg. Mater. 2011. 47. 11. 1242–1248.
4. Popova R.A., Duboshin G.N., Balabanov Yu.I., and Bykova A.N. Heating_Induced Purification and Compositional Changes of Tantalum Hydroxide. In: Research into Physico-Chemical Principles of the Technology of Mineral Raw Materials Processing // Leningrad: 1983. 95–99.
5. Palatnikov M., Shcherbina O., Makarova O., and Chufyrev P. Formation of Fractal Micro- and Nano-Structures in Ceramic Tantalum Pentoxide Under Concentrated Flux of Light Affecting Thermal Expansion // Integr. Ferroelectr. 2009. 108. 1. 89–97.
6. Useinov S.S., Solov'ev V.V., Gogolinskii K.V., et al. Assessing the Mechanical Properties of Materials with a Nanometer Spatial Resolution // Nanoindustriya. 2010. 2. 30–35.
7. Regel V.R., Slutsker A.I., and Tomashevskii E.E. Kinetic Nature of the Strength of Solids // Moscow: 1974.
8. Blank V., Popov M., Lvova N., et al. Nano_Sclerometry Measurements of Superhard Materials and Diamond Hardness Using Scanning Force Microscope with the Ultrahard Fullerite C60 Tip. // J. Mater. Res. 1997. 12. 11. 3109–3114.
9. Kolesnikov Yu.V., and Morozov E.M. Mechanics of Contact Fracture // Moscow: Nauka, 1989.
10. Oliver W.C., and Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. 7. 1564–1583.
11. Zhizhin G.N., Mavrin B.N., and Shabanov V.F. Optical Vibrational Spectra of Crystals // Moscow: Nauka, 1984.
12. McConnell A.A., Anderson J.S., and Rao N.R. Raman Spectra of Niobium Oxides // Spectrochim. Acta, Part A, 1976. 32. 5. 1067–1076.
13. Balachandran U., and Eror N.G. Raman Spectrum of the High Temperature Form of $Nb_2O_5$ // J. Mater. Sci. Lett. 1982. 1. 374–376.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНОВ

**Патрушев Н.В.**[1], **Латыпова Л.Р.**[2], **Биглова Ю.Н.**[1]
[1]*ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32*
[2]*ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, 450001, Уфа, ул.50-летия Октября, 34, bn.yulya@mail.ru*

Синтезированы хорошо растворимые в органических растворителях производные полианилинов. Их электрохимические свойства исследованы двумя способами: методом циклической вольтамперометрии и исследованием температурной зависимости проводимости. Показана хорошая корреляция при определении электрохимических свойств производных полианилина этими методами.

# ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SYNTHESIZED POLYANILINE DERIVATIVES

**Patrushev N.V.**[1], **Latypova L.R.**[2], **Biglova Yu.N.**[2]
[1]*Bashkir State University, 32, Validy Str., 450076, Ufa, Russia*
[2] *Bashkir State Agrarian University, 34, 50-letiya Oktyabrya Str., 450001 Ufa, Russia*

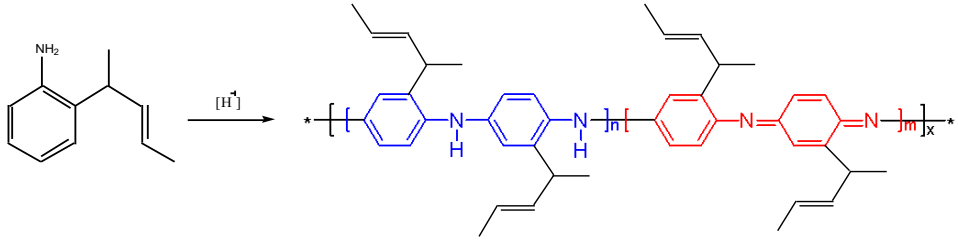
Synthesized readily soluble in organic solvents, derivatives of polyanilines. Their electrochemical properties were studied in two ways: by cyclic voltammetry and study temperature dependence of conductivity. It demonstrated a good correlation when determining the electrochemical properties of polyaniline derivatives of these methods.

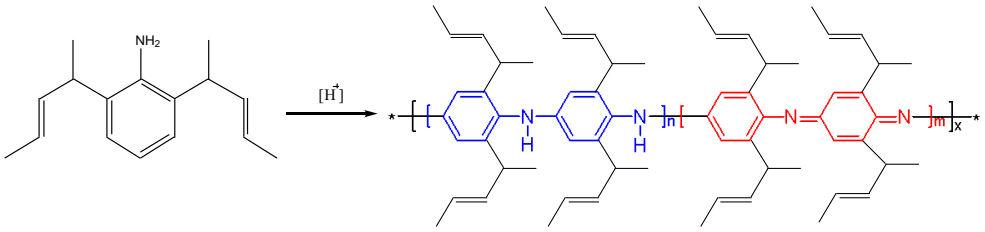
Солнечный свет – однин из основных возобновляемых источников энергии. На сегодняшний день лучшими материалами для органических солнечных батарей типа «объемный гетеропереход» являются соединения фуллеренов (n-тип) и полисопряженные полимеры (p-тип). В этой связи остро стоит проблема создания новых сопряженных высокомолекулярных соединений, которые бы демонстрировали одновременно оптимальные оптоэлектронные свойства, высокую эффективность работы и долговременную стабильность в условиях эксплуатации.

Наиболее перспективным электропроводящим полимером по праву считается полианилин. Он представляет большой научный и практический интерес, поскольку обладает уникальным комплексом свойств: окислительно-восстановительной активностью, широким диапазоном изменения электронной проводимости, наличием ионной проводимости. Благодаря высокой термической и химической стабильности и низкой себестоимости полианилин первым среди электропроводящих высокомолекулярных соединений стал использоваться на практике. Однако его применение в фотовольтанических устройствах ограничивается крайне низкой растворимостью. Для увеличения последней полианилин различным образом модифицируют.

В связи со сказанным выше цель настоящей работы – разработка растворимых электронодонорных сопряженных высокомолекулярных соединений на основе анилинов и исследование их физико-химических свойств.

Нами синтезированы следующие производные полианилинов: гомополимеры – поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин (**1**), поли-2,6-бис[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин (**2**) и их сополимеры производного **1** с *о*-толуидином в мольных соотношениях 1:3 (**3**), 1:1 (**4**), 3:1 (**5**).





**2**

С целью проведения электрохимического исследования для всех полученных производных полианилинов методом вольтамперометрии сняты их циклические развертки. Вольтамперограммы обнаруживают несколько анодных и катодных пиков, по первым значениям которых определены потенциалы окисления и восстановления, и они в свою очередь соответствуют потенциалу ионизации и сродству к электрону полупроводниковых материалов.

На основании определенных окислительно-восстановительных характеристик производных полианилинов рассчитаны энергия НСМО из первого потенциала восстановления и энергия ВЗМО из первого потенциала окисления (таблица 1). Разность энергетических уровней НСМО-ВЗМО позволила оценить ширину запрещенной зоны исследуемых доноров ($E_g$).

Среди изученных соединений наибольшим потенциалам ионизации и, соответственно, наименьшими энергиями НСМО обладает производное **1**, что говорит о возможной перспективе его использования в качестве донорного производного в активном слое органических солнечных батарей.

Таблица 1. Электрохимические характеристики синтезированных производных полианилинов

| Производные | $E^1_{ox}$, В | $E^1_{red}$, В | ВЗМО, эВ* | НСМО, эВ* | $E_g$, эВ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ЦВА | *lnG =f(1/T)* |
| 1 | 0,51 | -1,07 | -5,31 | -3,73 | 1,58 | 1,55 |
| 2 | 0,49 | -1,23 | -5,29 | -3,57 | 1,72 | 1,52 |
| 3 | 0,50 | -1,11 | -5,30 | -3,69 | 1,61 | 1,39 |
| 4 | 0,50 | -1,12 | -5,30 | -3,68 | 1,62 | 1,64 |
| 5 | 0,50 | -1,25 | -5,30 | -3,55 | 1,75 | 1,56 |

* $E_{НСМО} = -(E^1_{red}+4{,}8)$ (эВ); $E_{ВЗМО} = -(E^1_{ox}+4{,}8)$ (эВ).

Для всех синтезированных производных полианилинов зависимости проводимости от тепературы имеют экспоненциальный характер $G=G_0\exp(-\Delta E/2kT)$, в координатах $lnG$ и $1000/T$ экспериментальные точки в пределах погрешности образуют линейную зависимость. Графически определенные значения $\Delta E$ из тангенса угла наклона прямой интерпретируются как интервал между энергетическими уровнями ВЗМО и НСМО (таблица 1, последний столбец). Как видно, данные коррелируют с величинами, полученными методом циклической вольтамперометрии.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

На основе модифицированных мономеров анилина синтезированы растворимые электронодонорные сопряженные (со)полимеры.

Показана хорошая корреляция при определении электрохимических свойств производных полианилина методами циклической вольтамперометрии и на основании температурной зависимости проводимости.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта* № 14-02-97008.

# ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $NiFe_2O_4$ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

**С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко**

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, пр. Стачки д.194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия.*

E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской дифракции проведено исследование атомного и электронного строения композитов на основе наночастиц $NiFe_2O_4$ с концентрациями 10, 20 и 30 масс. % в полиэтиленовой матрице. Ближайшее атомное окружение никеля и железа близко к таковому в кристаллическом $NiFe_2O_4$. Данные методов XAFS и дифракции указывают на зависимость размеров наночастиц от их концентрации в полиэтиленовой матрице.

# ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURE NANOPARTICLES BASED $NiFe_2O_4$ IN POLYETHYLENE

**S.S. Podsuhina, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko**

*Southern Federal University, Research Institute of Physics, pr.Stachki 194, Rostov-on-Don, 344090, Russia.*

The atomic and electronic structure of composites on the basis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles at concentrations of 10, 20 and 30 wt. % in a polyethylene matrix has been studied by X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction. The environment of the nickel and iron atoms is analogous to the structure of the crystalline NiFe2O4. Data of the XAFS and diffraction methods indicate on the dependence the size of the nanoparticles and their concentration in the polyethylene matrix.

**Экспериментальная часть.** Наночастицы $NiFe_2O_4$ в полиэтиленовой (ПЭ) матрице, были синтезированы разложением ацетата железа (III) и ацетата никеля в раствор - расплаве ПЭ в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона при 280-300 ºС. Скорость подачи газа регулировалась таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление лигандов и растворителя из реактора. Полученные материалы представляли собой порошки темно-серого цвета. В результате были получены образцы нанокомпозитов с содержанием $NiFe_2O_4$ - 10, 20 и 30 массовых % в ПЭ.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и острофокусной рентгеновской трубкой Cu БСВ21. Использовалось Cu $K\alpha_{12}$ – излучение, которое выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале углов 2Θ от 5º до 60º с шагом 0.02º и экспозицией в точке 4 сек.

Рентгеновские Ni *K* - и Fe *K*-края поглощения исследованных наноматериалов получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск). Рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом при энергиях электронного пучка 2 ГэВ и среднем токе 80 мА и разлагалось в спектр двухкристальным монохроматором Si (111).

**Результаты и обсуждение.**

Дифрактограммы нанокомпозитов $NiFe_2O_4$+ПЭ представлены на рис.1. Рентгеновские дифрактограммы всех исследованных нанокомпозитов представляют собой набор интенсивных рефлексов, относящихся к ПЭ матрице, и малоинтенсивные широкие рефлексы, относящиеся к металлсодержащей компоненте. Дифракционные пики наночастиц $NiFe_2O_4$+ПЭ соответствуют кубической фазе (Fd-3m, a=8.338 Å) со значением параметра элементарной ячейки близким для

структуры шпинели $NiFe_2O_4$ (ICSD №00-086-2267, a=8.337 Å), а их уширение указывает на малый размер наночастиц.

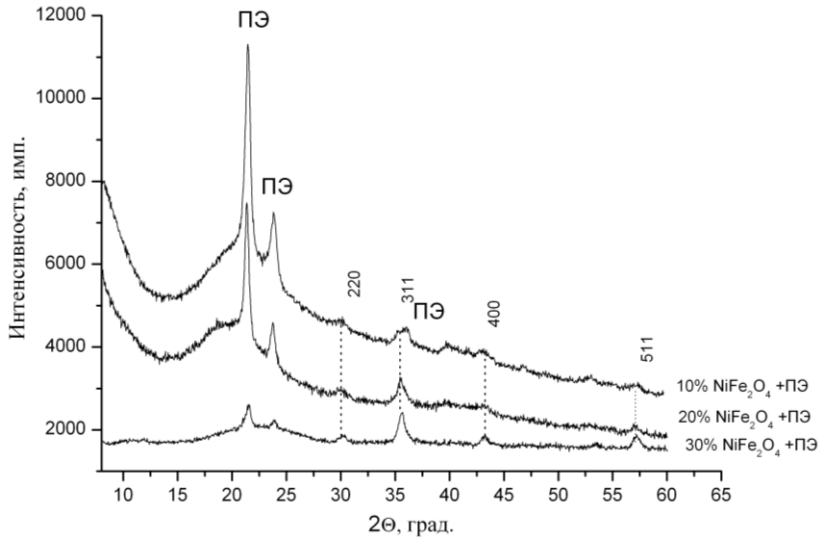
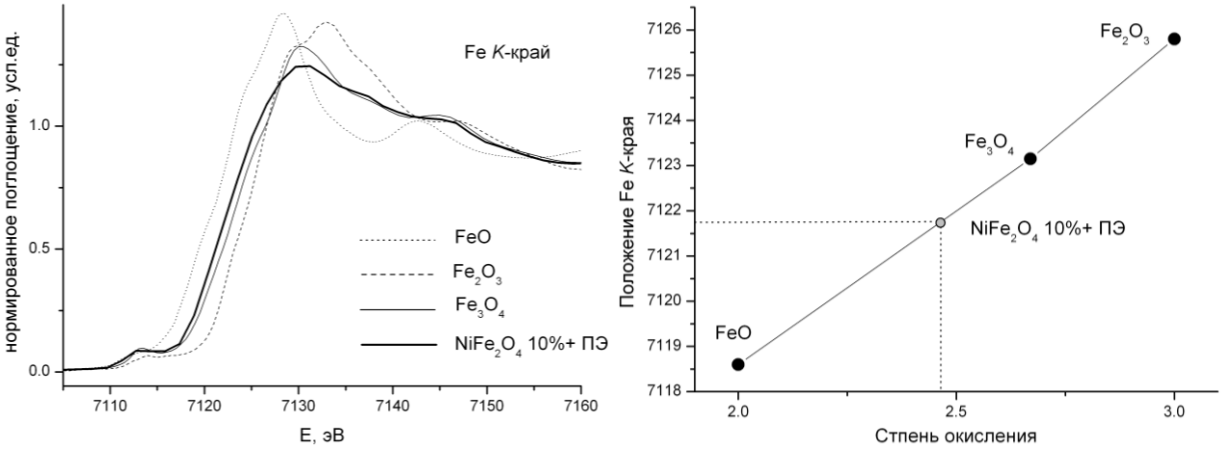



**Рисунок 1**. Рентгеновские дифрактограммы порошка нанокомпозитов $NiFe_2O_4$ 10, 20, 30%+ПЭ.

Электронное и атомное строение наночастиц $NiFe_2O_4$ в ПЭ определено из анализа XANES и EXAFS Fe *K*- и Ni *K* -краев поглощения. Основные результаты этих исследований приведем для композитного материала с содержанием $NiFe_2O_4$ – 10 массовых % в ПЭ.

Нормированные Fe *K*-края XANES для $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ и соединений- стандартов FeO, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ приведены на рис.2а. Положение рентгеновских краев поглощения имеет линейную зависимость от степени окисления поглощающего иона (рис. 2б). Действительно, при изменении степени окисления от 2+ в FeO до 3+ в $Fe_2O_3$ величина сдвига Fe *K*-края равна 7.2 эВ. Из этой зависимости легко определить среднюю степень окисления иона Fe в образце $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ, которая оказалась ≈ +2.5. Такое значение степени окисления ионов Fe в $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ хорошо соответствует данным рентгеновской порошковой дифракции, что полученные наночастицы имеют структуру шпинели, в которой ионы железа в равном количестве имеют степени окисления +2 и +3, находясь в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристаллической решетки.




а б

**Рисунок 2**. (а)- Нормированные XANES Fe *K*- краев поглощения $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ и стандартов FeO, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ (б)- зависимость положения Fe *K*- краев соединений от степени окисления иона Fe.

Положение Ni *K* -краев поглощения $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ хорошо совпадает с положением края для NiO, указывая, что ионы никеля в наночастицах имеют степень окисления +2.

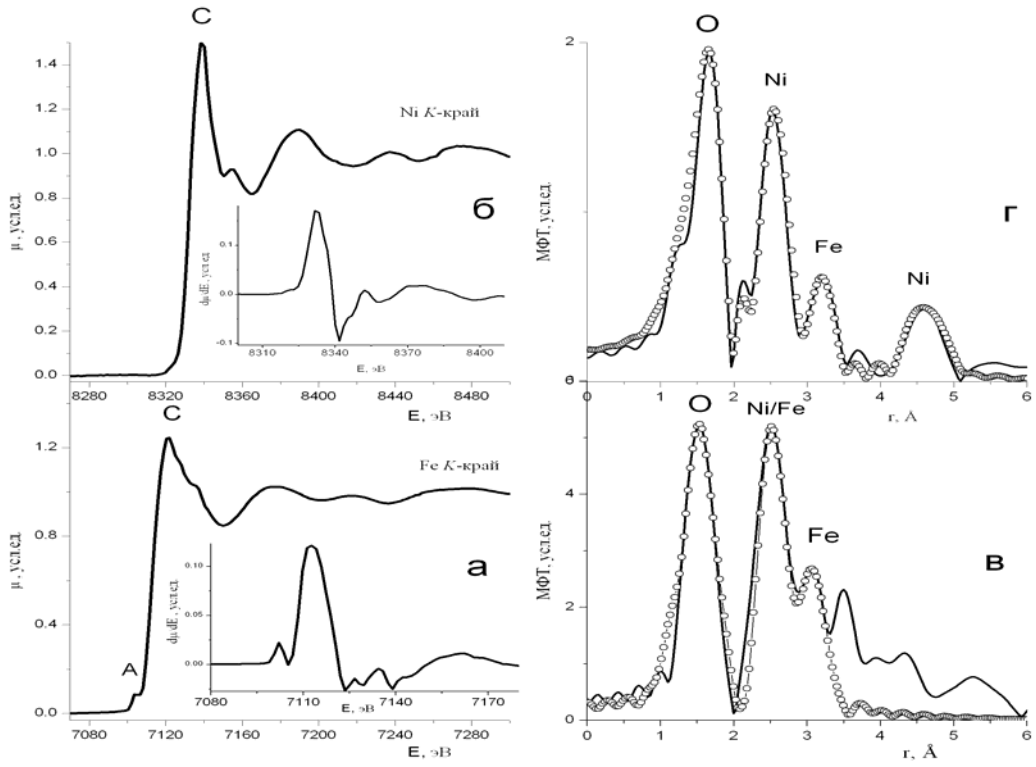



Рисунок 3. Нормированные XANES Fe *K*- (а) и Ni *K*-краев (б) поглощения (на вставках первые производные краев) и соответствующие МФТ EXAFS (в,г) для $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ.

На рис. 3 а,б показаны нормированные XANES Fe *K*- и Ni *K*-краев поглощения и их первые производные dμ/dE. Тонкая структура XANES зависит от симметрии окружения поглощающего иона. Прикраевые пики А обусловлены проявлению электронных переходов на вакантные МО, образующиеся в результате смешивания p-d АО металла. В случае октаэдрического окружения такого смешивания не происходит и предкраевая структура может проявляться только в результате запрещенных квадрупольных электронных переходов 1s→3d, вероятность которых на два порядка меньше чем дипольных 1s→4p. Как видно из рис.3а,б Ni *K* –край $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ практически не имеет предкраевой структуры, что указывает на симметричное октаэдрическое окружение ионов никеля. Этот вывод подтверждается также видом первой производной dμ/dE этого края в виде одиночного узкого максимума, что обусловлено вырождением вакантных 4p орбиталей металла. В отличие от Ni *K* –края, в Fe *K*-крае хорошо проявляется прикраевая структура А, а первая производная dμ/dE уширена. Такие признаки указывают, что ион железа в наночастицах имеет низкосимметричное окружение. Как было сказано выше, при этом ионы железа находятся как в октаэдрическом так и тетраэдрическом окружении.

Параметры локального атомного строения образца $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ определены из анализа МФТ EXAFS Fe *K*- и Ni *K* -краев поглощения (рис. 3 в, г). Кроме экспериментальных МФТ на рис.3 кружками приведены модельные МФТ. Нами была выбрана модель локального атомного строения ионов металлов в наночастицах исходя из кристаллической структуры феррита $NiFe_2O_4$. В МФТ Fe K- и Ni K –краев первый пик при r = 1.54 и 1.66 Å, соответственно, обусловлен проявлению первой КС. Так как ион Fe находится в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, то нами для МФТ Fe K – края рассматривалась двухсферная подгонка пика первой КС. В случае использования односферной модели функция невязки Q при аппроксимации EXAFS была хуже в 2.5 раза. В таблице 1 приведены структурные данные ближайшего атомного окружения ионов Fe и Ni, полученные из многосферной подгонки

EXAFS. Как видно из данных таблицы 1 имеются два средних расстояния Fe - O в наночастицах, а именно – короткое около 1.92 Å в тетраэдрическом и длинное около 2.05 Å в октаэдрическом окружениях. Координационные числа для ионов Fe в этих КС имеют пониженные значения, что обусловлено наноразмерными эффектами. При этом для иона Ni КЧ равное 5.4 и среднее расстояние 2.08 Å соответствует октаэдрическому окружению. Значения локального атомного окружения ионов Fe и Ni в $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ близки к ранее полученным параметрам локального строения в наночастицах $NiFe_2O_4$ в различных матрицах [1-3].

**Таблица 1.** Структурные данные ближайшего атомного окружения ионов Fe и Ni в $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ, полученные из многосферной подгонки EXAFS (N- координационные числа, R-межатомные расстояния, , $\sigma^2$- фактор Дебая-Валлера, Q- функция невязки).

| Соединение | N | R, Å | $\sigma^2$, Å$^2$ | КС | Q, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ Fe *K*-край | 1.55 | 1.92 | 0.0045 | O (тетра) | 4.0* |
| | 1.50 | 2.05 | 0.0045 | O (октаэдр) | |
| | 2.20 | 2.92 | 0.0065 | Ni | |
| | 1.80 | 3.39 | 0.0065 | Fe | |
| $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ Ni *K*-край | 5.4 | 2.08 | 0.0040 | O (октаэдр) | 6.4** |
| | 4.2 | 2.97 | 0.0050 | Ni | |
| | 3.2 | 3.51 | 0.0050 | Fe | |
| | 5.7 | 5.01 | 0.0050 | Ni | |

*Δr= 1.0- 3.3 Å, **Δr= 1.0- 5.0 Å -интервал подгонки

Проявление дальних координационных сфер до 5 Å указывает на высокую степень атомной упорядоченности в наночастицах $NiFe_2O_4$ 10 %+ ПЭ и может служить подтверждением кристалличности наночастиц.

**Выводы**: Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской дифракции проведено исследование нанокомпозитов $NiFe_2O_4$ с 10, 20 и 30 масс %. Все рентгеновские дифрактограммы содержали, в основном пики, соответствующие фазе ПЭ. Широкие малоинтенсивные пики, соответствуют кубической фазе $NiFe_2O_4$ (Fd-3m, a=8.338 Å), и подтверждают малый размер наночастиц. Установлено, что ближайшее окружение атомов никеля и железа близко к таковому в кристаллическом $NiFe_2O_4$, однако наблюдается понижение координационных чисел (КЧ), также указывающее на наноразмерное состояние феррита никеля. Расстояния Ni-O в октаэдре R= 2.08 Å (КЧ=5.4). Fe-O расстояния R= 1.92 Å (КЧ=1.5) в тетраэдре и R= 2.05 Å (КЧ=1.5) в октаэдре. Исследованные наночастицы имеют структуру шпинели, в которой ионы железа в равном количестве имеют степени окисления +2 и +3, находясь в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристаллической решетки.

**Список литературы:**


1. Wongpratat U., Meansiri S., Swatsitang E. Local structure and magnetic property of Ni1_xZnxFe2O4 (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) nanoparticles prepared by hydrothermal method. Microelectronic Engineering. 2014. 126. c. 19–26.
2. Kuen-Song Lin, Abhijit Krishna Adhikari, Zong-Yan Tsai, Yu-Pei Chen, Tzu-Ting Chien, Hung-Bin Tsai Synthesis and characterization of nickel ferrite nanocatalysts for $CO_2$ decomposition. Catalysis Today. 2011. 174. c. 88– 96.
3. Daniela Carta, Danilo Loche, Gavin Mountjoy,1 Gabriele Navarra, and Anna Corrias*NiFe2O4 Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study. J. Phys. Chem. 2008. 112. c. 15623–15630.



Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ «Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками»

# ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОГРАНУЛ АЛМАЗА

**С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, В.В. Китаев**
*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, пр. Стачки д.194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия.*

E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Методами мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование электронного и атомного строения образцов наночастиц железа, стабилизированных на поверхности наногранул алмаза. (Fe/ND). Наночастицы имеют сложный фазовый состав и строение. Уменьшение координационных чисел окружения атомов железа соответствует наноразмерному состоянию исследованных наночастиц.

# ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURE OF NANOPARTICLES IRON STABILIZED ON THE SURFACE OF THE NANO DIAMOND GRANULES

**S.S. Podsuhina, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko, V.V. Kitaev**
*Southern Federal University, Research Institute of Physics, pr.Stachki 194, Rostov-on-Don, 344090, Russia.*

Electronic and atomic structure of iron nanoparticles stabilized on the surface of the nano diamond granules was studied by Mössbauer and X-ray absorption spectroscopy. Nanoparticles have a complicated phase composition and structure. Nanosized state of the investigated compounds is characterized by a decrease in the coordination number of iron atoms.

**Экспериментальная часть**. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре MC1104Ем с использованием стандартного источника γ- излучения 57Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги определялись относительно α-Fe. Спектры обрабатывались путем подгонки при помощи программного комплекса UNIVEM MS V9.10.

Рентгеновский Fe *K*- край поглощения получен в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2.5 ГэВ при токе 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 показан мессбауэровский спектр композитного материала на основе наночастиц железа, стабилизированных на поверхности наногранул алмаза, далее Fe/ND. Мессбауэровский спектр Fe/ND получен при комнатной температуре, и затем проведено его модельное разложение на составляющие спектры различных фаз. Спектр представляет собой набор секстетов и дублетов, отвечающих различным фазам железа в образце, и свидетельствует о сложном фазовом составе и широкой вариации размеров наночастиц в композиционном материале.

Основными фазами в образце Fe/ND являются α-Fe (30%), $Fe_2O_3$(29%), $Fe_3O_4$ (18%) и различные карбиды железа (20%). Фаза $Fe_2O_3$ проявляется как дублет (26%) с параметрами квадрупольного расщепления Qs=1.01 мм/с и секстет (3%) с параметрами поля на ядре H=515 кЭ. Этот результат свидетельствует о том, что в основном наночастицы Fe/ND имеют размеры меньше 7 нм, чем это необходимо для упорядочения магнитных моментов фазы $Fe_2O_3$ при комнатной температуре.

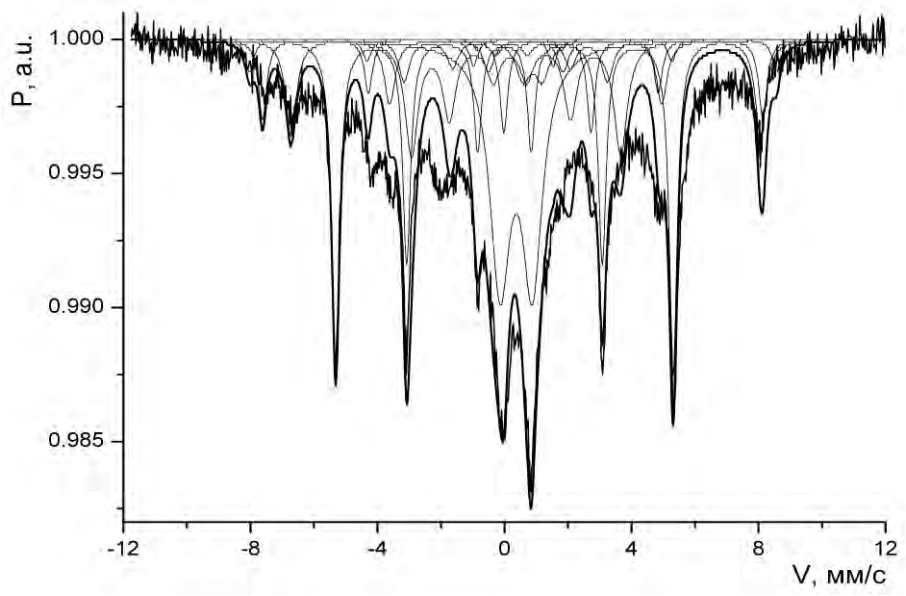



Рисунок. 1. Мессбауэровский спектр наноматериала Fe/ND при комнатной температуре и его модельное разложение на составляющие спектры различных фаз.

Локальное атомное окружение ионов железа в композитном наноматериале Fe/ND исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 2 показаны XANES Fe*K*-края для образца Fe/ND и ряда стандартных соединений железа, которые были определены из его фазового состава методом ЯГР-спектроскопии (α-Fe, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ и $Fe_3C$). Из вида XANES Fe/ND можно заключить, что он не похож на индивидуальные XANES стандарты, а представляет сумму краев различных фаз железа, например, (α-Fe+ $Fe_2O_3$ + $Fe_3O_4$ + $Fe_3C$).

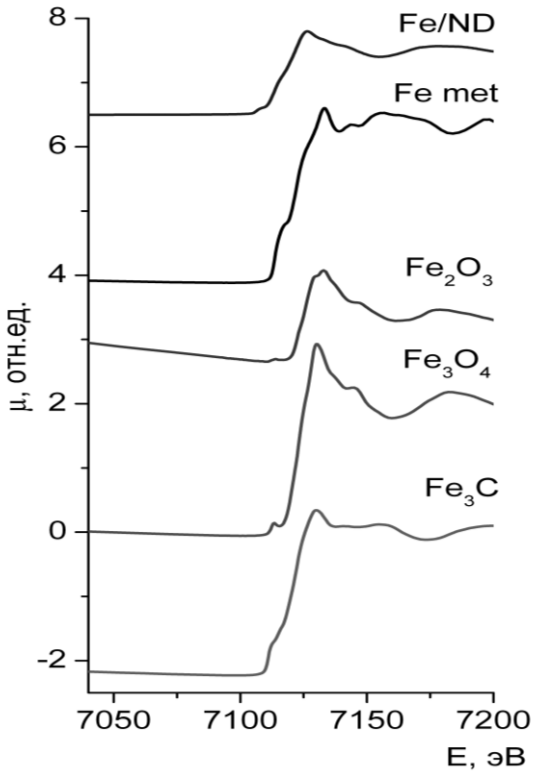
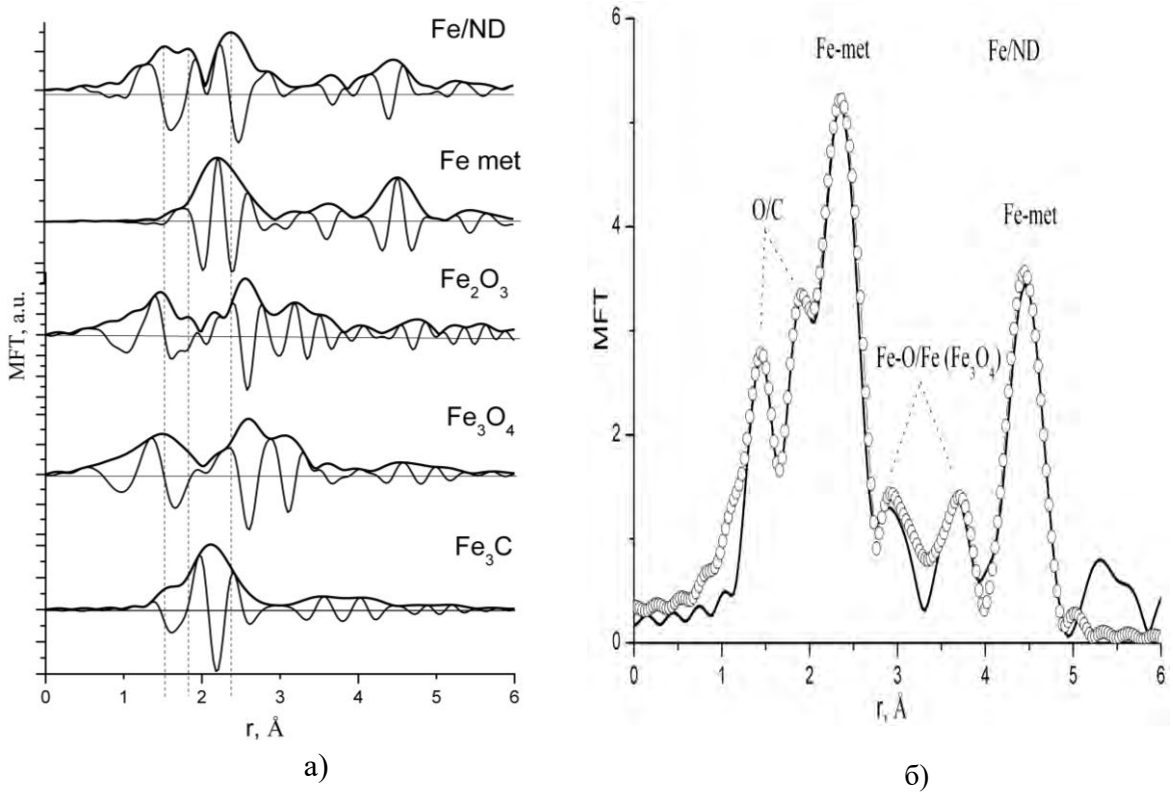



Рисунок 2. XANES FeK-края для образца Fe/ND и ряда стандартных соединений железа

Такой же вывод можно сделать из сопоставления МФП EXAFS FeK-края для композитного наноматериала Fe/ND и стандартных соединений железа (рис.3*а*). Необходимо отметить, что МФП образца, имеющего сложный фазовый состав, показывает усредненные значения локального атомного окружения для иона железа по всем имеющимся индивидуальным КС.

На рис. 3б показан МФП EXAFS FeK-края образца Fe/ND с теоретическим МФП, соответствующим наилучшей выбранной модели. МФП Fe/ND имеет ряд пиков, соответствующих ближайшим КС, состав которых O или C, а также пиков при 2.34 Å и 4.44 Å, однозначно соответствующих α-Fe.




а) б)

Рисунок 3. а) - МФП EXAFS FeK-края образца Fe/ND и стандартных соединений железа, б)- МФП EXAFS FeK-края образца Fe/ND, сплошная линия – эксперимент, кружки - теория.

**Выводы.** Таким образом, из результатов исследования EXAFS Fe*K*-края образца Fe/ND следует, что ион железа имеет две ближайшие КС, состоящие из легких атомов (O или C) с различными радиусами 1.92 Å и 2.12 Å. Среднее КЧ для этих двух сфер легких атомов близко к 4. Координационные сферы, отвечающие металлической составляющей, имеют расстояния Fe-Fe, которые наблюдаются в α-Fe, но существенно меньшие значения КЧ, чем в металлическом железе, что указывает на наноразмерное состояние этой фазы.

ЯГР спектроскопия указывает на размеры наночастиц меньше 7 нм. Основными фазами в композитном материале на основе наночастиц Fe/ND являются α-Fe(30%), $Fe_2O_3$(29%), $Fe_3O_4$ (18%) и различные карбиды железа (20%). Из за малых размеров наночастиц < 7 нм, фаза $Fe_2O_3$ проявляется как дублет (26%) с параметрами квадрупольного расщепления Qs=1.01 мм/с и секстет (3%) с параметрами поля на ядре H=515 кЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ «Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками».

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕННИЙ ЖЕЛЕЗА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

**С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Куликова**
*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, пр. Стачки д.194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия.*

E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотностии (B3LYP/TZVP) исследовано электронное строение кластеров железа $[Et_2N]Fe_4N(CO)_{12}$, $[Et_4N]_2Fe_5C(CO)_{14}$, $[Et_4N]_2Fe_6C(CO)_{16}$. Рентгеновские эмиссионные Fe*K*β5- спектры дают информацию о распределении валентных p электронов железа по молекулярным орбиталям соединений. Интерпретация электронного строения кластерных соединений железа проведена на основе расчёта парциальных распределений электронных состояний различных атомов, входящих в состав исследованных кластеров.

# ELECTRONIC STRUCTURE OF CLUSTER COMPOUNDS OF IRON BY RESULTS X-RAY EMISSION SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

**S.S. Podsuhina, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko, O.V. Kulikova**
*Southern Federal University, Research Institute of Physics, pr.Stachki 194, Rostov-on-Don, 344090, Russia.*

The electronic structure of the iron clusters $[Et_2N]Fe_4N(CO)_{12}$, $[Et_4N]_2Fe_5C(CO)_{14}$, $[Et_4N]_2Fe_6C(CO)_{16}$ has been studied by X-ray emission spectroscopy and quantum chemical calculations in the approximation of the density functional theory (B3LYP / TZVP). X-ray FeKβ5-emission spectra give the information of the distribution of the valence p electrons of iron the molecular orbitals of compounds. Interpretation of the electronic structure of the cluster compounds of iron carried out on the basis of the calculations of the partial distribution of various electronic states of atoms that make up the clusters.

**Экспериментальная часть.** Рентгеновские эмиссионные Fe$K\beta_5$-спектры были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе конструкции Блохина ДРС–2М [1] с кварцевым кристалл-анализатором от плоскости отражения (13 $\bar{4}$0). Рентгеновская флуоресценция в образце возбуждалась рентгеновской запаянной трубкой БХВ – 7Cu при напряжении 40 кВ и токе 60 мА. Образец крепился во флуоресцентной камере под углом ≈ 15˚ к основной плоскости спектрографа, что обеспечило увеличение интенсивности регистрируемых спектров за счет отбора излучения с большей, по сравнению с серийным прибором, поверхностью. Контроль возможного радиолиза исследуемых кластеров железа производился по возможному изменению характеристик Fe$K\beta_1$–спектров до и после съемок Fe$K\beta_5$-спектров. С целью минимизации влияния продуктов радиолиза на результаты эксперимента производилось замена облучаемого образца на свежий в течение экспозиции. Рентгеновские эмиссионные Fe$K\beta_1$-и Fe$K\beta_5$–спектры регистрировались на фотопленку РТ-3.

Квантово-химические расчеты электронного строения кластерных соединений железа: $[Et_2N]Fe_4N(CO)_{12}$, $[Et_4N]_2Fe_5C(CO)_{14}$, $[Et_4N]_2Fe_6C(CO)_{16}$ проводились методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного комплекса Gaussian-03 [2]. Использовались гибридный корреляционный функционал B3LYP (Ли-Янга-Парра) [3] с градиентными поправками Бекке [4] и стандартный расширенный валентно-расщепленный базис TZVP [5-6]. Такая схемы расчета была успешно использована для квантово-химических расчетов большего количества элементоорганических соединений, в том числе и карбонилов

металлов.

Координаты атомов, необходимые для расчетов, были взяты из кристаллографических данных соединений $[Et_2N]Fe_4N(CO)_{12}$ [7], $[Et_4N]_2Fe_5C(CO)_{14}$ [8] и $[Et_4N]_2Fe_6C(CO)_{16}$ [9].

**Результаты и обсуждение.**

На рисунке представлены рентгеновские Fe*K*β$_5$–спектры. Компонент *А* представляет собой проявление взаимодействия p + d гибридизированных атомных орбиталей (АО) с вакантными 2π* орбиталями СО групп за счет обратной дотации электронной плотности. Основной компонент *В* отвечает за взаимодействие 4p АО Fe с 5σ СО групп, а компонент *Г* отвечает за проявление $S_\sigma$ - взаимодействий 4p АО Fe с 4σ СО групп.

Компонеты *Б* и *Д* проявляются только в кластерных соединениях (на рис. спектры 4-6) с центральным атомом азота или углерода и отвечают за взаимодействие 4p АО Fe с 2p АО N/C.

Компонент *А'* отражает, в основном, гибридизацию $4p_z$ и $3d_z^2$ АО железа, и в значительно меньшей степени $4p_y$ и $4p_x$ с $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ АО Fe.

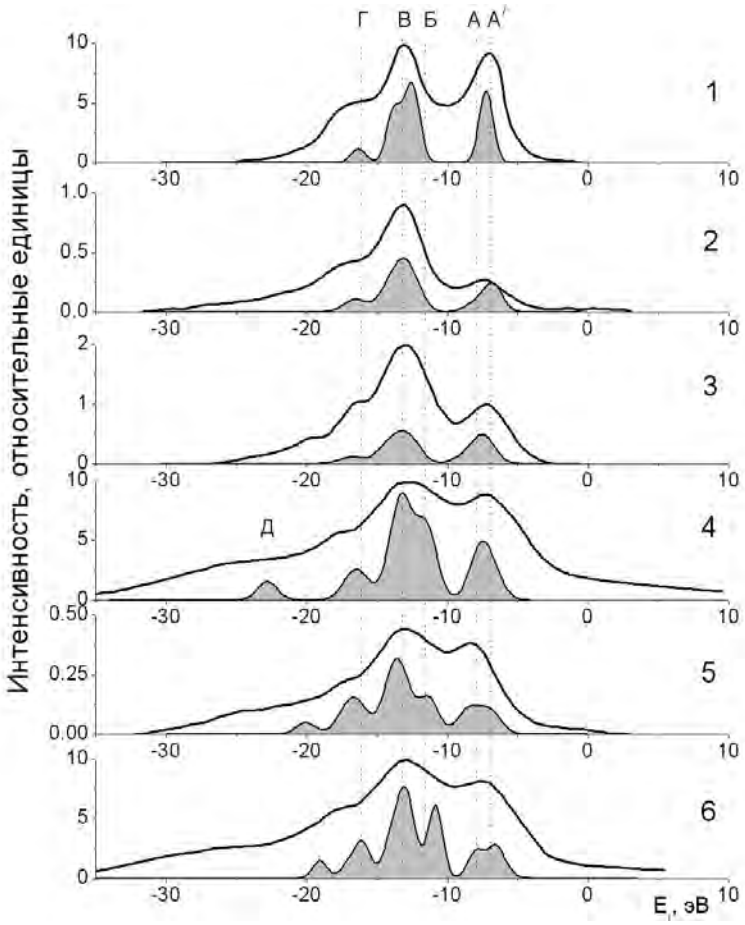



Рисунок. Рентгеновские эмиссионные Fe*K*β$_5$-спектры и плотности состояний Fe(p) для всех исследованных соединений 1-$Fe(CO)_5$, 2-$_{Fe2}(CO)_9$, 3-$Fe_3(CO)_{12}$, 4-$Fe_4N(CO)_{12}$, 5-$Fe_5C(CO)_{15}$, 6-$Fe_6C(CO)_{16}$.

Показано, что, в основном, химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами определяется σ – дотацией электронной плотности от СО лигандов на переходной металл и π – обратной дотацией от металла к карбонильному лиганду. В FeKβ5–спектрах карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных кластеров $Fe_4N(CO)_{12}$, $Fe_5C(CO)_{15}$, $Fe_6C(CO)_{16}$ можно выделить проявление химической связи атома углерода или азота кластерного фрагмента с атомами железа полиэдра, причем соответствующие 2pC и 2pN АО лежат на 2.2-

2.4 эВ выше по энергии, чем 5σ CO лигандов.

Во всех рентгеновских Fe*K*β$_5$–спектрах исследованных соединений обнаружена значительная гибридизация 4p и 3d АО железа, величина которой определяется симметрией окружения атомов металла и металл-металл взаимодействием. Для карбидокарбонильных полиядерных кластеров $Fe_5C(CO)_{15}$ и $Fe_6C(CO)_{16}$ проведен детальный анализ гибридизации 4p и 3d АО железа в сопоставлении с индивидуальными особенностями Fe*K*β$_5$–спектров этих соединений.

**Выводы**: Все полученные с помощью Gaussian-03 теоретические рентгеновские Fe*K*β$_5$–спектры исследованных кластерных соединений железа на основе расчета распределения р-плотности металла по валентной полосе имеют хорошее соответствие с экспериментом (с точностью до 0.2-0.4 эВ) при выборе базиса TZVP и функционала B3LYP. Для всех рентгеновских эмиссионных Fe*K*β$_5$–спектров исследованных соединений показано, что энергетические характеристики компонент этих спектров определяются уровнями лигандов, возмущенных взаимодействиями с АО металла, а также наблюдается аддитивность вкладов от карбонильных лигандов и атома центрального углерода(азота) кластерного фрагмента. Показано, что, в основном, химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами определяется σ – дотацией электронной плотности от CO лигандов на переходной металл и π – обратной дотацией от металла к карбонильному лиганду. В Fe*K*β$_5$–спектрах карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных комплексов $[Et_2N]Fe_4N(CO)_{12}$, $[Et_4N]_2Fe_5C(CO)_{14}$, $[Et_4N]_2Fe_6C(CO)_{16}$ можно выделить проявление химической связи центрального атома углерода или азота кластерного фрагмента с атомами железа полиэдра, причем соответствующие 2p C и 2p N АО лежат на 2.2-2.4 эВ выше по энергии, чем 5σ CO лигандов. Во всех рентгеновских эмиссионных Fe*K*β$_5$–спектрах исследованных соединений обнаружена значительная гибридизация 4p и 3d АО железа, величина которой определяется симметрией окружения атомов металла и металл-металл взаимодействием.

**Список литературы:**


1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований// М.: Гос. изд. физ.мат. лит. – 1959. 386 с.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
3. Lee C., Yang W. and Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical Review. 1988. B 37. P.785-789.
4. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V.98. P.5648-5652.
5. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // J.Chem.Phys. 1992. V.97. P.2571.
6. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr//J.Chem.Phys. 1994. V.100. P.5829.
7. Fjare, D.E., Gladfelter, W.L. Synthesis and characterization of a nitrosyl, a nitrido, and an imido carbonyl cluster// J.Am.Chem.Soc. 1981. № 103. P. 1572.
8. Braye E.H.; Dahl L.F.; Hubel W.; Wampler D.L. The Preparation, Properties and Structure of the Iron Carbonyl Carbide Fe5(CO)15C // J.Am.Chem.Soc. 1962. № 84. P.4633.
9. Churchill, M.R.; Wormald J. Crystal and molecular structure of tetramethylammonium carbidohexadecacarbonylhexaferrate(2-). [Me4N]2[Fe6(CO)16C], a hexanuclear iron cluster complex with an encapsulated six-coordinate carbon atom //J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974. P. 2410.



Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ «Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками».

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС

**Б.С. Половинкин[1], А.В. Нагаенко[2], Л.А. Шилкина[1], И.А. Вербенко[1], И.Н. Андрюшина[1], А.А. Павелко[1]**

*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону)*

*[2]НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета*

Установлено влияние режимов механоактивации на температуру спекания, гранулометрический состав и микроструктуру керамики ЦТС-19. Установлено, что метод механоактивации позволяет снизить температуру спекания и увеличить однородность зёрен.

# INFLUENCE OF REGIMES OF MECHANICAL ACTIVATION ON PRODUCTION TECHNOLOGY OF INDUSTRIAL MATERIALS BASED ON THE PZT SYSTEM

**B.S. Polovinkin[1], A.V. Nagaenko[2], L.A. Shilkina[1], I.A. Verbenko[1], I.N. Andrushuna[1], A.A. Pavelko[1]**

*[1]Research Institute of Physics of Southern Federal University (344090, Rostov-on-Don, Russia)*

*[2]Scientific design-technological Bureau of piezoelectric instrumentation Southern Federal University*

Influence of regimes of mechanical activation on the sintering temperature, grain size and microstructure of the ceramics PZT-19. It is established that the method of mechanical activation can reduce the sintering temperature and to increase the homogeneity of the grains.

## Введение

Сегнетопьезокерамические материалы на основе твёрдых растворов (ТР) цирконата-титаната свинца, $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС), благодаря высокой пьезоэлектрической активности и возможности направленного изменения электрофизических характеристик путем варьирования химического состава, находят широкое практическое применение в таких областях как контроль промышленных процессов, бытовая электроника, системы связи, научное приборостроение и многих других. При этом спектр их использования в последние десятилетия постоянно расширяется, а объемы производства составляют более 95% от всей выпускаемой пьезоэлектрической продукции.

Однако для получения таких материалов по обычной керамической технологии, как правило, необходимы высокие температуры спекания, что приводит к значительным потерям свинца в результате возгонки, нарушению стехиометрии, деградации и саморазрушению керамик. Кроме того, выделение токсичных соединений свинца во внешнюю среду при высокотемпературном отжиге приводит к значимому увеличению экологических издержек производства пьезоэлектрической продукции.

Одним из наиболее эффективных и простых способов, позволяющий снизить $T_{сп}$, а также резко сократить интервал возможных вариаций размеров исходных частиц и, как следствие, сформировать монозёренную структуру и добиться лучшей воспроизводимости электрофизических свойств, является высокоэнергетический помол – механоактивация (МА).

Настоящая работа посвящена установлению корреляционных связей между режимами механоактивации, гранулометрическим составом синтезированных продуктов и микроструктурой промышленных керамических материалов: ЦТС-19 и ЦТС-21.

## Объекты, методы их получения

Все образцы получены твердофазным синтезом из оксидов PbO и $ZrO_2$ марки «ч», $TiO_2$ и $Nb_2O_5$ марки «осч» и $Nd_2O_3$ марки «х.ч»; $SrCO_3$ марки «ч.д.а».

Механоактивацию (МА) синтезированных продуктов осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, время активации составило 10, 15 и 20 мин.

На основе серии пробных обжигов выбраны оптимальные режимы синтеза, составившие $T_1$=950°С, $T_2$=970°С, $\tau_1$= $\tau_2$=5ч; температуры спекания ($T_{сп}$) варьировались в пределах: $T_{сп}$=1220-1390ºС (без МА) и 1260-1300ºС (с МА).

## Методы исследования образцов

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН 3 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{K_\alpha}$ – излучения.

Микроструктуру спечённых керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L.

## Экспериментальные результаты, обсуждение

Результаты гранулометрического анализа представлены на рис. 1-2.

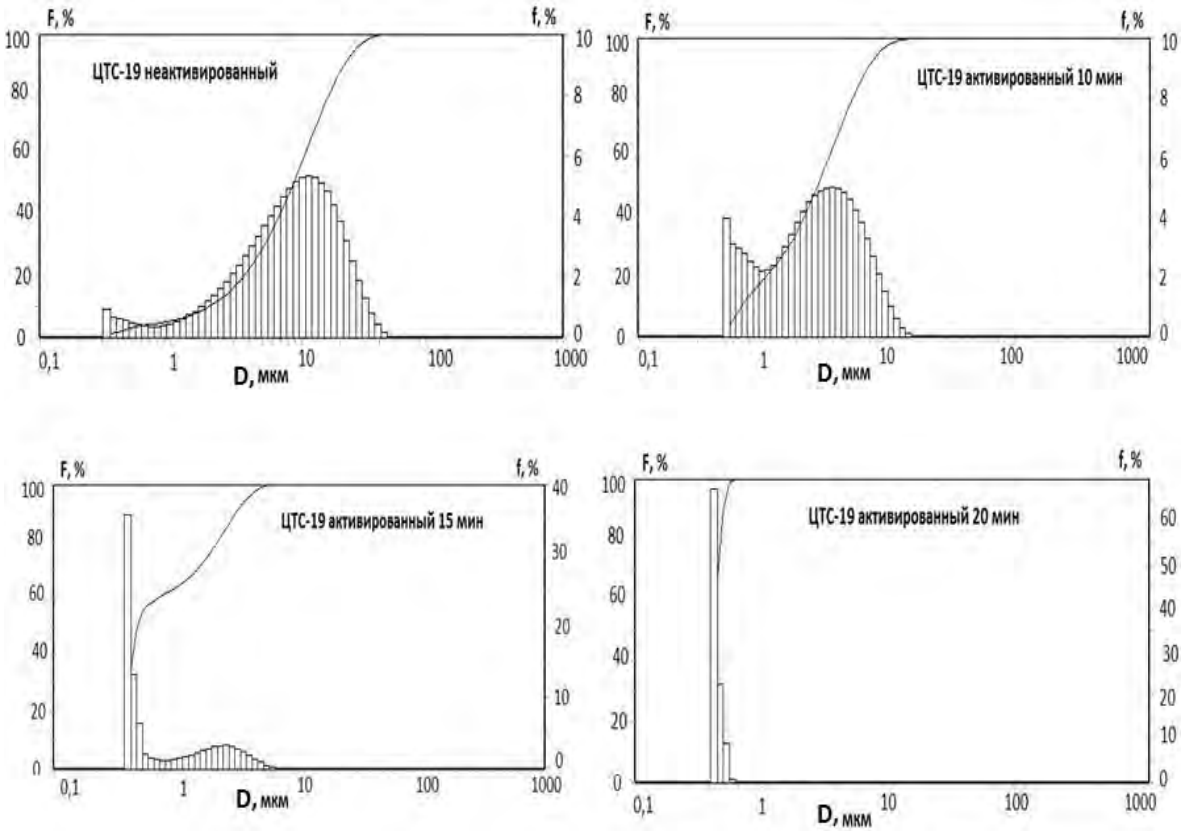



Рис. 1. Интегральные функции распределения F(D) и плотности распределения f(D) частиц ЦТС-19 по размеру в зависимости от времени активации

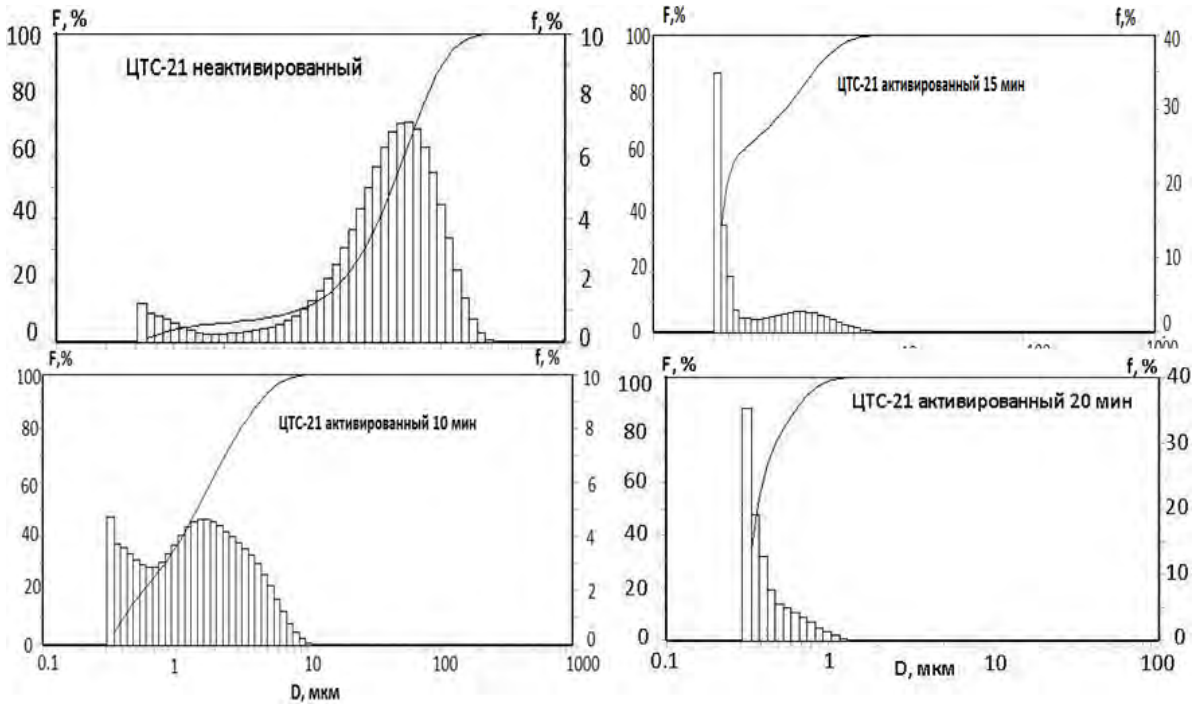



Рис. 2. Интегральные функции распределения F(D) и плотности распределения f(D) частиц ЦТС-21 по размеру в зависимости от времени активации

Результаты спекания керамик представлены в таблицах 1-2.

$T_{сп}$ подбирались экспериментально в широком температурном интервале, с последующим измерением $\rho_{эксп}$. Использование МА позволило снизить $T_{сп}$, при этом удалось достичь максимальной плотности керамик при $T_{сп}$=1260ºС.

Таблица 1. Зависимость $\rho_{эксп}$ от $T_{сп}$

| время активации, мин $T_{сп}$=1260ºС | ЦТС-19 | | | ЦТС-21 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\rho_{эксп}$, г/см$^3$ | $\rho_{рент}$ | $\rho_{отн}$, % | $\rho_{эксп}$, г/см$^3$ | $\rho_{рент}$ | $\rho_{отн}$, % |
| 0 | 6,36 | 7,86 | 80,84 | 6,51 | 8,16 | 79,7 |
| 10 | 7,48 | 7,95 | 94,09 | 7,64 | 8,25 | 92,6 |
| 15 | 7,46 | 7,93 | 94,07 | 7,64 | 8,21 | 93,1 |
| 20 | 7,46 | 8,04 | 92,78 | 7,68 | 8,09 | 94,91 |

Анализ таблиц показывает, что используемые методы активации позволяют значительно повысить плотность изученных материалов.

Гранулометрический анализ материала показал, что в неактивированных составах размер частиц изменяется в широких пределах, что обусловливает невоспроизводимость свойств материала, и, в том числе, определяет возможность колебания относительной диэлектрической проницаемости от значений 600 до 1600 [5]. При активировании в течение 20 минут в материале наблюдается сужение области среднего размера частиц, то есть фактически формируется монозёренная структура.

Таблица 2. Зависимости $\rho_{эксп}$, $\rho_{рент}$, $\rho_{отн}$ от времени активации

| время активации, мин (Тсп=1260ºС) | ЦТС-19 | | | ЦТС-21 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\rho_{эксп}$, г/см$^3$ | $\rho_{рент}$, г/см$^3$ | $\rho_{отн}$, % | $\rho_{эксп}$, г/см$^3$ | $\rho_{рент}$, г/см$^3$ | $\rho_{отн}$, % |
| 0 | 6,36 | 7,86 | 80,84 | 6,51 | 7,93 | 82,09 |
| 10 | 7,48 | 7,95 | 94,09 | 7,64 | 8,25 | 92,6 |
| 15 | 7,46 | 7,93 | 94,07 | 7,64 | 8,21 | 93,1 |
| 20 | 7,46 | 8,04 | 92,78 | 7,68 | 8,16 | 94,12 |

В работе рассмотрено также влияние выбранных оптимальных режимов получения на диэлектрические и пьезоэлектрические параметры объекта исследования. Также в докладе будет рассмотрено влияние механоактивации на пьезоэлектрические свойства полученных материалов.

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).

Выражаем благодарность н.с. Шилкиной Л.А. за проведение рентгенографического эксперимента, к.ф-м.н. Вербенко И.А. за научное руководство работой.

**Литература**

1. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе, пер. с англ. под ред. Л.А.Шувалова.- М.: Мир, 1974.- 288 с.
2. Исупов В.А., Белоус Л.П. Кристаллография. 1971. с. 164.
3. Капышев А.Г., Иванова В.В., Веневцев Ю.Н. Электронная техника. // «Материалы». 1970. в.1. с. 154.
4. Sawaguchi, E. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$./ E. Sawaguchi // J. Phys. Soc. Japan.- 1953. -V.8. -P.615—629.
5. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону. 1994. – 14 с.
6. Shirane, G. Phase transition in solid solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$: I Small concentrations of $PbTiO_3$. / G. Shirane, A. Takeda // J.Phys. Soc. Japan. -1952. -V.7. -P.5-11.
7. Shirane, G. Crystal structure of $Pb(Zr-Ti)O_3$. / G. Shirane, K. Suzuki //J. Phys. Soc. Jpn.-1952. -V. 7.-P. 333-337.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ SLG/$MnO_X$(111)

**И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов**
*Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону 344000, пл. Гагарина*
*e-mail:inna111109@rambler.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено ab initio моделирование электронной структуры монослоя графена (SLG) на полярной поверхности (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом. Интерфейс SLG/$MnO_x$(111) содержит вакансии кислорода.

## ELECTRONIC STRUCTURE OF SYSTEM SLG/$MnO_x$(111)

**I.G. Popova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov**
*Don State Technical University, Russia, Rostov on Don 344000, Sq. Gagarin 1*
*e-mail: inna111109@rambler.ru*

Ab initio simulation of electronic structure of monolayer graphene (SLG) upon polar MnO (111) O-terminated surface was performed within the density functional formalism. The SLG/$MnO_x$(111) interface features oxygen vacations.

В данной работе мы из первых принципов проанализировали разные варианты адсорбции графена на поверхности подложки, ограниченной кислородом и содержащей вакансии кислорода, включая допирование графена атомарным кислородом. С использованием теории функционала плотности (DFT) нами изучены электронные свойства систем SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111), а также возможности модулирования запрещенной полосы в данных интерфейсах.

На первом этапе изучены особенности атомной структуры границы раздела между графеном и подложкой $MnO_x$(111):H, ограниченной кислородом. Для этого была проведена релаксация двух верхних двойных атомных слоев (Mn, O) пластины монооксида марганца и монослоя графена для разных атомных конфигураций интерфейса систем SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111). Первоначально графен помещался на расстоянии 2 Å от поверхности $MnO_x$(111):H. Нижние два двойных слоя (Mn, O) и один слой водорода снизу в системе 2D SLG/$MnO_x$(111) были «заморожены». Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атомов углерода в графене и атомов верхних двух двойных слоев монооксида марганца. Определены длины связи между атомами углерода в графене, дистанции между парами атомов интерфейса и длины Mn-O-связи в верхних слоях пластины оксида марганца для конфигураций системы SLG/$MnO_x$(111) после релаксации. Рассчитанные длины связи и дистанции меду парами атомов интерфейса приведены в табл. 1.

Таблица.1. Дистанция между парами атомов C-O, C-C, C-Mn и Mn-O для разных атомных конфигураций интерфейса систем SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111) после релаксации: стехиометрической модели (A), без одного атома кислорода в интерфейсе (B), без 2-х атомов O в интерфейсе (C), без одного атома O в интерфейсе и с адсорбированным атомом кислорода на поверхности графена (D)

| Тип связи | Дистанция, Å | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Конфигурация | | | |
| | A | B | C | D |
| C-O | 2,69; (1,44) | 2,83 | 2, 80 | 2,64 |
| C-C | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,38 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C-Mn | 3,69 | 3,93 | 4,18 | 4,25 |
| Mn-O | 2,16 | 2,17 | 2,11 | 2,34 |

Для более глубокого понимания физической природы взаимодействия графена с поверхностью $MnO_x(111)$, содержащей кислородные вакансии, мы рассчитали зонную структуру для четырех различных конфигураций системы $SLG/MnO_x(111)$ после релаксации и представленную на рис. 1. На рис. 1b представлена зонная структура конфигурации с одной кислородной вакансией на поверхности (111) в сопоставлении со стехиометрической моделью интерфейса (см. рис. 1a). Для сопоставления зонных структур, на наш взгляд, целесообразно дать характеристику стехиометрической модели (конфигурация A, рис. 1a). Как можно видеть из рис. 1a, зонная структура адсорбированного графена для обоих спинов претерпевает значительные изменения относительно электронной структуры графена без подложки (см. рис. 2a). Прежде всего следует отметить, что ограниченная кислородом подложка в конфигурации A индуцирует открытие энергетической щели $E_g$ между связывающей и антисвязывающей $\pi$ -зонами графена шириной около 0,85 эВ для электронных подсистем обоих спинов. В электронной подсистеме со спином вниз дополнительно возникают две узких полосы запрещенных энергий: шириной $E_g$ = 150 мэВ и $E_g$ = 100 мэВ в интервале энергий 0-0,45 эВ и на уровне Ферми соответственно. Линейный закон дисперсии в вершинах $\pi$ -зон сменился на параболический, что говорит о появлении конечных эффективных масс носителей.

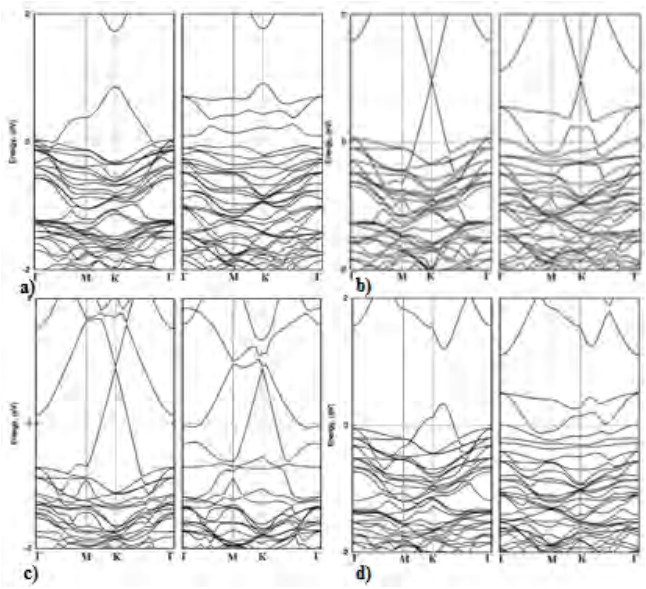



Рис. 1. DFT расчет зонной структуры для атомов углерода, марганца и кислорода систем *SLG/MnO$_x$(111)* для обоих спинов : стехиометрическая модель (a), для одной (b) и двух (c) кислородных вакансий в интерфейсе, (d) для одной вакансии кислорода в интерфейсе и адсорбированного атома кислорода на внешней поверхности графена. Уровень Ферми соответствует нулевому значению энергии

Кроме того, данные зоны для спина вверх и спина вниз смещены по энергии вверх относительно уровня Ферми на величину 1,01 и 1,29 эВ соответственно. Электронная подсистема со спином вниз демонстрирует три локализованные зоны выше уровня Ферми. Все три зоны описывают незаполненные состояния электронов в области энергий 0,2-1,0 эВ. Каждый атом кислорода на поверхности, как известно [1], имеет одну орбиталь с одним изолированным электроном. Поскольку в верхнем слое суперячейки нами использовано 4 атома кислорода, которые не взаимодействуют между собой благодаря большой дистанции, то они будут формировать 4 раздельные зоны. Наши предварительные DFT расчеты зонной структуры подложки без графена показали, что поверхность MnO(111), ограниченная кислородом,

содержит две локализованные зоны выше и две ниже уровня Ферми. Гибридизованные $p_z$-орбитали углерода и кислорода, лежащие в интервале энергий 0,3-0,8 эВ, оказываются вырождены в точке Г. Локализованная зона кислорода лежит в интервале энергий 0,2-0,3 эВ.

Любопытна трансформация зонного спектра при переходе от конфигурации А к В. Возникновение кислородной вакансии в интерфейсе конфигурации В сопровождается в некоторой степени восстановлением зонной структуры (см. рис. 1b), присущей графену без подложки (см. рис. 2a), но со сдвигом вершины конуса Дирака относительно уровня Ферми на усредненную для обоих спинов величину 0,94 эВ. Линейная дисперсия $\pi$ -электронов содержит малую щель запрещенных энергий $E_g$ = 10 мэВ в точке Дирака. Наиболее сложный энергетический спектр имеет электронная подсистема со спином вниз. Отметим, что в данной конфигурации интерфейсные орбитали кислорода содержат два локализованных состояния. Одна из них гибридизована с $\pi$ -орбиталью углерода, пересекает в четырех точках уровень Ферми и частично заполнена. Вторая орбиталь лежит в валентной полосе в интервале энергий (0,01-(-0,1)) эВ и лишь в направлении точки Г дважды пересекает уровень Ферми. Перенос заряда в интерфейсе сдвигает уровень Ферми относительно вершины конуса Дирака и контролируется каналом работы выхода электронов с поверхности подложки в соответствии с представлениями авторов [3,4]. Представленную на рис. 2 зонную структуру графена можно интерпретировать как сдвиг уровня Ферми вниз относительно вершины конуса Дирака в графене без подложки (см. рис. 2a).

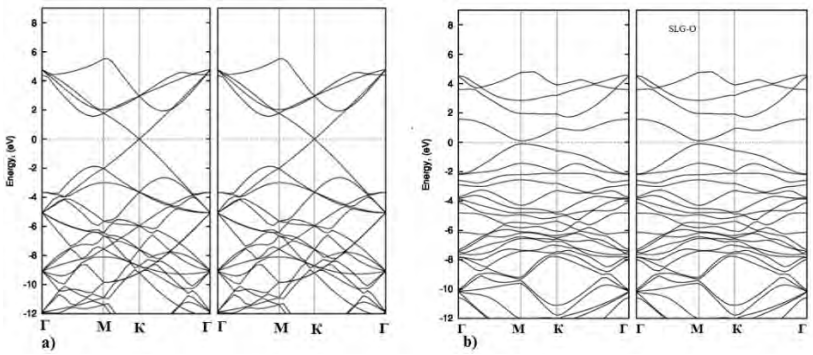



Рис. 2. DFT расчет зонной структуры графена для обоих спинов (a) без подложки и (b) допированного атомарным кислородом

Подобное рассмотрение позволяет утверждать, во-первых, что адсорбция графена на подложке в системе графен/$MnO_x$(111) сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми, а во-вторых, что допированный графен имеет зонную структуру полупроводника *p*-типа. Отмеченное явление может быть связано с различием работ выхода графена и поверхности монооксида $MnO_x$(111), как это имело место в интерфейсе графен/металл [3,4]. Нами, на основе DFT расчетов, изучено влияние нестехиометрии интерфейса на величину работы выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и поверхности интерфейса. Результаты DFT расчетов работы выхода представлены в табл. 2.

Таблица 2. Ширина запрещенной полосы $E_g$, работа выхода графена $W_G$ и подложки $W_S$, сдвиг уровня Ферми $\Delta E_F$, локальный магнитный момент ММ на атомах интерфейса для разных конфигураций в системе графен/$MnO_x$(111)

| Конфи-гурация | $E_g$, meV | | $W_G$ | $W_S$ | $\Delta E_F$, eV | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spin-up | Spin-down | eV | | Spin-up | Spin-down |
| A | 850 | 830 | 4,50, 4,58 [25] | 7,72, 8,9 [29] | 1,01, 1,1 [25] | 1,29, 1,3 [25] |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 10 | 10 | 4,69 | 6,00 | 0,95 | 0,93 |
| C | 60 | 65 | 4,55 | 5,73 | 0,90 | 0,88 |
| D | 860 | 790 | 4,53 | 6,00 | 0,78 | 0,97 |

Анализ данных табл. 2 позволяет отметить, что в случае адсорбции графена на поверхности MnO(111), ограниченной кислородом, величина сдвига уровня Ферми вниз достигает максимального значения $\Delta E_F$ = 1,29 эВ для электронной подсистемы со спином вниз. Данный случай соответствует величине разности работ выхода электронов с поверхности MnO(111) и графена без подложки $(W - W_G)$=+3,2 эВ. Исходя из общих физических представлений, можно ожидать перенос заряда от графена к подложке (*p*-допирование графена). Однако, подобный перенос заряда наблюдается только у 25 % атомов углерода. Для остальных атомов углерода происходит перенос заряда 0,03e (см. табл. 3) от атомов кислорода к атомам углерода, т.е наблюдается n-допирование графена.

Сдвиг уровня Ферми вниз для электронной подсистемы со спином вверх составляет величину $\Delta E_F$ = 1,01 эВ. Данные оценки сдвига уровня Ферми согласуются с оценками работы [2]. Отметим, что при понижении стехиометрии по кислороду в интерфейсе до 50 % величина сдвига уровня Ферми уменьшается практически по линейному закону до величины $\Delta E_F$ =0,90 эВ. При этом в системе SLG/$MnO_x$(111) наблюдается перенос заряда 0,02e от атомов кислорода к атомам углерода (см. табл. 3). При этом, полоса запрещенных энергий составляет $E_g$ = 60 мэВ, а зонную структуру (см рис. 1c) можно интерпретировать как полупроводник p-типа.

На следующем этапе мы изучили систему SLG/$MnO_x$(111) с нестехиометрией по кислороду 75% (конфигурация D), в которой свойства графена функционализировали адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности. Из рис. 1d видно, что зонная структура графена для обоих спинов претерпевает существенные изменения относительно электронной структуры графена в конфигурации B (см. рис. 1b).

В рассмотренных системах SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/MnOx(111) электронный спектр атомов углерода, кислорода и марганца очень зависит от интенсивности процессов переноса заряда (см. табл. 3) между верхними тремя атомными слоями (C, O и Mn).

Таблица.3. Вертикальная дистанция между первым слоем кислорода и слоем марганца, слоем марганца и вторым слоем кислорода, нижним слоем кислорода и пассивирующим водородом, эффективные заряды на атомах интерфейса в рассмотренных конфигурациях

| Конфигу-рация | $d_{O_1-Mn}$ | $d_{Mn-O_2}$ | $d_{O_5-H}$ | Эффективный заряд, e | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mn | O | C |
| | Å | | | e | | |
| A | 1.00 | 1.51 | 0.96 | 0,93 | -0,42 (-0,20) | -0.029 (+0.32) |
| B | 1.143 | 1,46 | 0,96 | 0,86 | -0,49 | -0,014 |
| C | 1,234 | 1,46 | 0,96 | 0,81 | -0,57 | -0,018 |
| D | 1,164 | 1,45 | 0,95 | 0,87 | -0,48 | -0,053 (+0,006) |

Для интерфейса SLG/MnO(111) в конфигурации A характерно, что для изученного интервала энергий незаполненные состояния электронов атомов углерода, кислорода и марганца лежат в области энергий 0,2-1,0 эВ. Для электронной подсистемы со спином вниз ярко выражены гибридизованные $p_z$-орбитали углерода и кислорода, лежащие в интервале энергий 0,3-0,8 эВ. Для заполненных состояний характерно образование гибридизации 2p-орбиталей атомов кислорода и углерода с 3d-орбиталями атомов марганца, лежащими в интервале -(0,01-0,25) эВ.

Рассмотрение разных конфигураций атомных поверхностей интерфейса SLG/$MnO_x$(111) показало, что нарушение стехиометрии по кислороду поверхности интерфейса и эффект допирования графена атомарным кислородом приводит к значительной перестройке их локальной атомной структуры, что проявляется в электронном энергетическом спектре поверхностных атомов углерода, кислорода и марганца в рассмотренных выше конфигурациях систем SLG/$MnO_x$(111).

**References**


1. Fan X.F. Interaction between graphene and the surface of $SiO_2$ /X.F. Fan, W.T. Zheng, V. Chihaia, Z.X. Shen, Jer-Lai Kuo // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 305004-1-10.
2. Franchini C. Density functional study of the polar MnO(111) surfacexd / C. Franchini, V. Bayer, and R. Podloucky // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 155402-1-14.
3. Jiaxin Zheng et al. Interfacial properties of bilayer and trilayer graphene on metal substrates / Scientific reports // doi: 10.1038/srep02081.
4. Khomyakov H.M., Giovannetti G., Russi P.C. et al. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. Phys.Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 195425 (12).

## СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SLG/$MnO_X$(111)

**И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов**
*Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону*
*344000, пл. Гагарина, e-mail:inna111109@rambler.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено ab initio моделирование структурных и магнитных свойств монослоя графена (SLG) на полярной поверхности (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом. Интерфейс SLG/$MnO_x$(111) содержит вакансии кислорода. Исследованы локальные атомные реконструкции границы раздела поверхностей монослоя графена и $MnO_x$(111).

## STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF SLG/$MnO_x$(111) SYSTEM

**I.G. Popova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov**
*Don State Technical University, Russia, Rostov on Don*
*344000, Sq. Gagarin 1, e-mail: inna111109@rambler.ru*

Ab initio simulation of structural and magnetic properties of monolayer graphene (SLG) upon polar MnO (111) O-terminated surface was performed within the density functional formalism. The SLG/$MnO_x$(111) interface features oxygen vacations. The local atomic reconstructions of surface boundaries of monolayer graphene and $MnO_x$(111) were studied.

Графен (SLG) является важнейшей углеродной двумерной наноструктурой для создания устройств спинтроники благодаря их удивительным физическим свойствам [1-3]. За последнее десятилетие синтезированы и исследованы графеновые слои, размещенные на поверхности металлов [4,5] и диэлектриков [6,7]. Графен при объединении с магнетиками, например, с пленками монооксида марганца, может представлять собой перспективный объект для создания новых устройств. Поверхностные атомы кислорода, обуславливают общую спонтанную намагниченность поверхности MnO(111) без графена [8]. Поэтому для формирования новых квантовых свойств графена важное значение приобретает изучение интерфейсов на магнитных изоляторах [2], в частности на ультратонких пленках монооксида марганца.

Процессы хемосорбции и магнетизма в системах SLG/MnO(111) ранее не рассматривались. Мы из первых принципов проанализировали разные варианты адсорбции графена на поверхности подложки, ограниченной кислородом и содержащей вакансии кислорода, включая допирование графена атомарным кислородом. С использованием теории функционала плотности (DFT) изучены адсорбция графена, структурные, электронные и магнитные свойства систем SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111), а также возможности модулирования запрещенной полосы и магнетизма в данных интерфейсах.

Теоретическая модель изучаемой системы SLG/$MnO_x$(111) построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку из 58-и атомов, ограниченную монослоем атомов кислорода и содержащую элементарные ячейки (2×2) MnO в плоскости (111). Данная поверхность образована сколом кубической гранецентрированной ячейки MnO вдоль пространственной диагонали и характеризуется чередованием атомных слоев кислорода со слоями марганца. При этом соседние слои марганца имеют противоположное направление спиновых магнитных моментов, что соответствует структуре антиферромагнетика. Ранее было теоретически показано [9], что изучаемая нами поверхность стабильна при высоких давлениях кислорода и является одной из возможных термодинамически стабильных форм существования полярных поверхностей MnO. На рис.1a приведен фрагмент пластины, моделирующей интерфейс SLG/$MnO_x$(111). Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки: стехиометрической модели (рис. 1e), без одного атома кислорода в интерфейсе (рис. 1f), без 2-х атомов O (рис. 1g), без одного атома O в интерфейсе и с адсорбированным атомом кислорода на поверхности графена (рис. 1h).

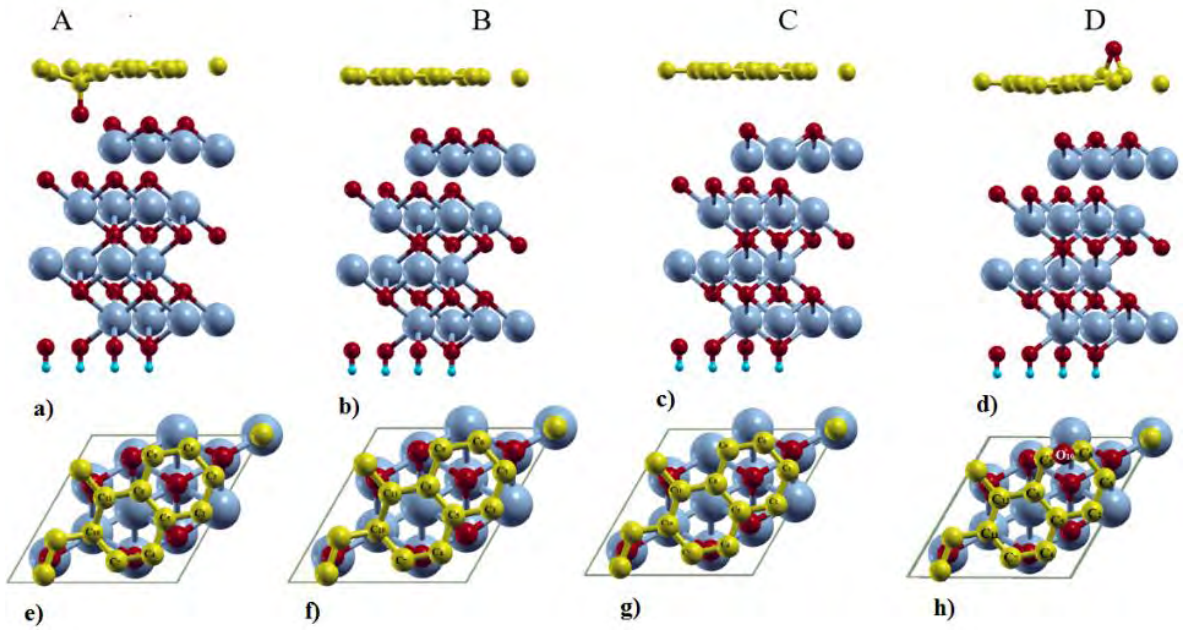



Рис.1. Фрагмент пластины, моделирующей интерфейс графен/$MnO_x$(111) (a,b,c,d) вид сбоку. Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки: стехиометрической модели (e), без одного атома кислорода в интерфейсе (f), без 2-х атомов O в интерфейсе (g), без одного атома O в интерфейсе и с адсорбированным атомом кислорода на поверхности графена (h)

Нами, на основе DFT расчетов, изучено влияние нестехиометрии интерфейса на величину работы выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и поверхности интерфейса, а также величины локальных магнитных моментов ММ на атомах интерфейса. Результаты DFT расчетов работы выхода представлены в табл. 1.

Таблица 1. Ширина запрещенной полосы $E_g$, работа выхода электронов с поверхности графена $W_G$ и подложки $W_S$, сдвиг уровня Ферми $\Delta E_F$, локальный магнитный момент ММ на атомах интерфейса для разных конфигураций в системе графен/$MnO_x$(111)

| Конфи-гурация | $E_g$, meV | | $W_G$ | $W_S$ | $\Delta E_F$, eV | | Магнитный момент, $\mu_B$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spin-up | Spin-down | eV | | Spin-up | Spin-down | Mn | O | C |
| A | 850 | 830 | 4,50, 4,58 [25] | 7,72, 8,9 [29] | 1,01, 1,1 [25] | 1,29, 1,3 [25] | -4,87, (-4,67) | 0,52, (-0,02) | $-(0,07\text{-}1,1)\cdot10^{-2}$, $(0,1\text{-}0,9)\cdot10^{-2}$ |
| B | 10 | 10 | 4,69 | 6,00 | 0,95 | 0,93 | -4,90 | 0,46 | $-(0,05\text{-}3,2)\cdot10^{-2}$, 0,005 |
| C | 60 | 65 | 4,55 | 5,73 | 0,90 | 0,88 | -5,00 | 0,46 | $-(0,09\text{-}0,6)\cdot10^{-2}$, 0,0010 |
| D | 860 | 790 | 4,52 | 6,00 | 0,78 | 0,97 | -4,97 | 0,44 | -0,003 |

Анализ данных табл. 1 позволяет отметить, что в случае адсорбции графена на поверхности MnO(111), ограниченной кислородом, величина сдвига уровня Ферми вниз достигает максимального значения $\Delta E_F$ = 1,29 эВ для электронной подсистемы со спином вниз. Данный случай соответствует величине разности работ выхода электронов с поверхности MnO(111) и графена без подложки $(W - W_G)$=+3,2 эВ. На атомах углерода индуцируются локальные магнитные моменты, величина которых в среднем на два порядка меньше, чем у остальных атомов интерфейса. В настоящей работе показано, что для стехиометрической поверхности

интерфейса на обеих решетках (A и B) графена на 75% атомов углерода индуцируются локальные магнитные моменты разного направления и перпендикулярные плоскости графена. Данная закономерность нарушается в окрестности дефектов решетки графена, обусловленных химической связью 25 % атомов углерода с атомами кислорода, что приводит к деформации длин C-C-связи. Индуцированный локальный магнитный момент на связанных атомах углерода (25%) оказывается максимальным (-0,011 $\mu_B$), а направление совпадает по знаку с магнитным моментом ближайшего слоя атомов марганца (-4,87 $\mu_B$). Наблюдаемое здесь нарушение симметрии решеток в окрестности связанных атомов углерода и индуцирование на нем максимального локального ММ позволяет нам провести аналогию с краевым магнетизмом в нанолентах графена типа зигзаг ZGNR/h-BN(0001) [11]. Мы полагаем, что наличие максимального локального ММ (-0,011 $\mu_B$) на связанных атомах углерода может быть индуцированно деформацией решеток в результате корреляции основного синглетного состояния неспаренного электрона атома углерода, аналогично работе [12].

При понижении симметрии интерфейсного слоя по кислороду индуцированные локальные магнитные моменты на атомах углерода, находящихся вдали от положения вакансии кислорода (иначе, дырочного центра кислорода), оказывается практически одинаковыми по величине (0,001 $\mu_B$). Отметим наблюдаемую закономерность, которая заключается в том, что направление локальных магнитных моментов на атомах углерода в верхнем гексагоне (атомы $C_2$-$C_3$-$C_5$-$C_9$-$C_8$-$C_5$) имеет разный знак для подрешеток A и B графена. Вторая закономерность заключается в том, что на атомах углерода, находящихся в окрестности дырочного центра кислорода, индуцируются локальные ММ, направления которых совпадают по знаку с магнитным моментом на атомах марганца (-4,94 $\mu_B$), лежащих под слоем интерфейсного кислорода.

Магнетизм бездефектного графена в системах SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111), на наш взгляд, оказывается удивительным явлением и заслуживает более детального теоретического и экспериментального изучения его природы. На наш взгляд, остается открытым вопрос о механизмах индуцирования магнетизма в бездефектном графене. Любопытно было бы провести аналогию с намагничиванием графена при наложении его на атомарно-гладкий слой иттрий-железа-граната, как это сделано в работе [10]. Однако, это уже очевидно тема следующего исследования.

Наши DFT-D2-U расчеты локальных магнитных моментов на атомах углерода показали, что наибольший интерес представляет природа магнетизма бездефектного графенового слоя в составе гетероструктуры O/SLG/$MnO_x$(111), как возможной основы приложений в молекулярных магнитах и устройствах спинтроники. В частности, для данного интерфейса полный магнитный момент графенового листа составил -0,02 $\mu_B$ на суперячейку. Ориентация локальных магнитных моментов на атомах углерода, совпадающая с направлением локальных ММ на атомах приповерхностного слоя марганца, возможно происходит аналогично механизму суперобменного взаимодействия, характерному для большинства ферромагнитных диэлектриков.

Данное рассмотрение показало, что электронный спектр и магнетизм в системах SLG/$MnO_x$(111) и O/SLG/$MnO_x$(111) могут модулироваться нестехиометрией по кислороду интерфейсного слоя, включая функционализацию свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности, что позволяет предположить высокие потенциальные возможности использования этой системы в спинтронике.

## References


1. Tan, Z.B. Cooper pair splitting by means of graphene quantum dots /Z.B. Tan, D. Cox, T. Nieminen et al.//Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 114. – P. 096602-1-5.
2. Wang, Z. Proximity-induced ferromagnetism in graphene revealed by the anomalous Hall effect /Z. Wang, C.Tang, R. Sachs, Ya. Barlas and I. Shi // Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 114. – P. 016603-1-5.

3. Fiori, G. Electronics based on two-dimensional materials /G. Fiori et. al. //Nature Nanotechnology. – 2014. – Vol. 9. – P. 768-779.
4. J. Chen, M. Vanin, Yi. Hu, and H. Guo, Tuning the magnetic moments in zigzag nanoribbons: Effects of metal substrates, Phys. Rev. B **86**, 075146 (2012).
5. Q. Tang, Z. Zhou, Materials Progress in Materials Science **58**, 1244-1315 (2013).
6. G. Giovanetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, D.J. Kelly, and J. Brink. Substrate-induced bandgap in graphene on hexagonal boron nitride. Phys.Rev. B: Condens. Matter **76** (7) 073103 (2007).
7. Ilyasov, Victor V. Electric field and substrate-induced modulation of spin-polarized transport in graphene nanoribbons on A3B5 semiconductors / Victor V. Ilyasov, Chuong V. Nguyen, Igor V. Ershov, and Nguyen N. Hieu // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 174309-1-8.
8. Ершов И.В. *Ab initio* изучение полуметалличности полярной поверхности MnO(111) /И.В. Ершов, И.Г. Попова, В.В. Илясов // Труды конф. ODPO-17. – 2014. – Т.1. – С.125-128.
9. Franchini C. Density functional study of the polar MnO(111) surfacexd / C. Franchini, V. Bayer, and R. Podloucky // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 155402-1-14.
10. Hugen,Yan. Bilayer graphene: physics and application outlook in photonics / Y. Hugen // Nanophotonics. – 2015. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 115-127.
11. D. A. Abanin, S. V. Morozov, L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, M. I. Katsnelson, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselov, L. S. Levitov and A. K. Geim. Giant Nonlocality Near the Dirac Point in Graphene. *Science*, 15 April 2011: Vol. 332 no. 6027 pp. 328-330 DOI:10.1126/science.1199595.
12. Muge Acik and Yves J. Chaba. Nature of Graphene Edges: A Review. Japanese Journal of Applied Physics **50** (2011) 070101. DOI: 10.1143/JJAP.50.070101.

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА BLG/$MnO_x$(111) С ВАКАНСИЯМИ В ИНТЕРФЕЙСЕ

**И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов**
*Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону 344000, пл. Гагарина*
*e-mail:inna111109@rambler.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено ab initio моделирование структурных свойств бислоя графена (BLG) в AB укладке Бернала на полярной поверхности (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом. Интерфейс BLG/$MnO_x$(111) содержит вакансии кислорода. Исследованы локальные атомные реконструкции границы раздела поверхностей бислоя графена и $MnO_x$(111).

## ATOMIC STRUCTURE OF BLG/MnO(111) INTERFACE WITH VACANCIES

**I.G. Popova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov**
*Don State Technical University, Russia, Rostov on Don 344000, Sq. Gagarin 1, e-mail: inna111109@rambler.ru*

Ab initio simulation of structural properties of bilayer graphene (BLG) in AB Bernal stacking upon polar MnO (111) O-terminated surface was performed within the density functional formalism. The BLG/$MnO_x$(111) interface features oxygen vacations. The local atomic reconstructions of surface boundaries of bilayer graphene and $MnO_x$(111) were studied.

Бислой графена (BLG) в AB укладке Бернала является важнейшей углеродной двумерной наноструктурой для создания устройств фотоники и спинтроники благодаря его удивительным физическим свойствам [1]. Электронные свойства графена очень чувствительны к изменению внешних условий [2], к которым можно отнести также состояние поверхности подложки. Установлено [2], что точечные дефекты кислорода в интерфейсном слое подложки $SiO_2$ могут сдвигать уровень Ферми вниз в зонном спектре системы SLG/$SiO_2$. Отмеченные выше физические свойства бислоя графена делают его уникальным материалом для спинтроники. В последние годы бислои графена высокого качества синтезированы на поверхности металлов [1] и диэлектриков [3], что открывает возможности создания реальных устройств на базе BLG. Бислой графена при объединении с магнетиками, например, с пленками монооксида марганца, может представлять собой перспективный объект для создания новых устройств. Однако, структурные свойства интерфейса BLG/$MnO_x$(111) ранее не рассматривались. Нам представляется, что изменение структурных и электронных свойств и магнетизма, индуцируемые адсорбцией бислоя графена на поверхности (111) диэлектрика $MnO_x$(111), содержащую точечные вакансионные дефекты в интерфейсном слое кислорода, заслуживает пристального внимания. В данной работе мы из первых принципов проанализировали разные варианты адсорбции бислоя графена на поверхности подложки, ограниченной кислородом и содержащей вакансии кислорода, включая допирование бислоя графена атомарным кислородом. С использованием теории функционала плотности (DFT) нами изучены структурные свойства систем BLG/$MnO_x$(111) и O/BLG/$MnO_x$(111)

Теоретическая модель изучаемой системы BLG/$MnO_x$(111) построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку из 68-х атомов, ограниченную монослоем атомов кислорода и содержащую элементарные ячейки (2x2) MnO в плоскости (111). Данная поверхность образована сколом кубической гранецентрированной ячейки MnO вдоль пространственной диагонали и характеризуется чередованием атомных слоев кислорода со слоями марганца. При этом соседние слои марганца имеют противоположное направление спиновых магнитных моментов, что соответствует структуре антиферромагнетика. Ранее было показано [4], что изучаемая нами поверхность интерфейса стабильна при высоких давлениях

кислорода и является одной из возможных термодинамически стабильных форм существования полярных поверхностей MnO. На рис.1 приведен фрагмент пластины, моделирующей интерфейс BLG/$MnO_x$(111) с одной (a,b) или двумя (c,d) вакансиями кислорода в интерфейсе. Отмеченные интерфейсы с атомарным кислородом, адсорбированным на внешней поверхности бислоя графена, приведены на рис. 1b,d.

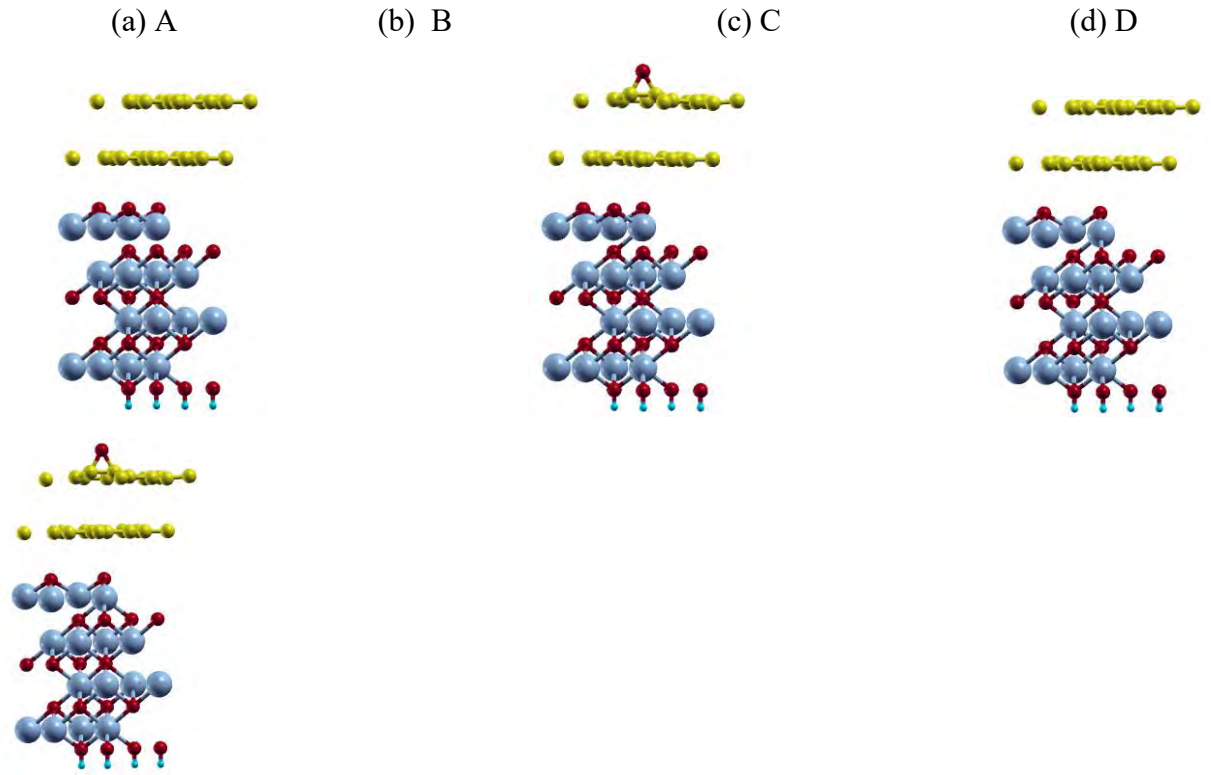



Рис.1. Фрагмент пластины, моделирующей конфигуации (A, B, C, D) интерфейса BLG/$MnO_x$(111) (a,b,c,d) вид сбоку. Атомы углерода (желтый), кислорода (красный), марганца (голубой) и водорода (бирюзовый)

Нижний слой графена центрирован на атоме кислорода подложки, что соответствует связывающему положению над атомом кислорода. Данная конфигурация соответствует минимальной энергии по сравнению с другими связывающими положениями. Нами были рассмотрено четыре различные конфигурации (A, B, C, D) системы бислой графена на подложке.

Пластина $MnO_x$(111) состоит из 11 неэквивалентных плоскостей в направлении [111]: 4 –х плоскостей марганца, 5-ти плоскостей кислорода и 2-х плоскостей водорода. Вакуумная щель выбиралась шириной 12 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [111]. В настоящей работе выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [5]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE в рамках приближения GGA [6]. Для плоских волн, использованных в разложении псевдоволновых функций, энергия обрезания составляла 952 эВ. При расчете всех поверхностей была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью 9x9x1. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже $10^{-6}$ Рид/яч. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом мы использовали ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербильта. Построение

псевдопотенциалов осуществлялось с использованием наиболее надежной схемы Труллера-Мартинса. Использовались следующие электронные конфигурации для атомов: Mn – $[Ar]3s^2 3p^6 d^5$, O – $[He]2s^2 2p^4$, C – $[He]2s^2 2p^2$. Состояния [Ar] и [Ne] относятся к остовным. При расчетах методом DFT-D2 мы использовали хорошо известный обменно-корреляционный функционал PBE с дисперсионной поправкой (PBE-D2) [7]. Влияние нижней поверхности пластины на зонную структуру было сведено к минимуму при помощи пассивации атомами водорода, т.е. нами рассматривалась подложка типа $MnO_x(111)$:H.

На первом этапе изучены особенности атомной структуры границы раздела между бислоем графена и подложкой $MnO_x(111)$, ограниченной кислородом и содержащей вакансии по кислороду. Для этого была проведена релаксация двух верхних двойных атомных слоев (Mn, O) пластины монооксида марганца и двух слоев графена для рассмотренных на рис. 1 атомных конфигураций. Первоначально бислой графена помещался на расстоянии 2 Å от поверхности $MnO_x(111)$. Нижние два двойных слоя (Mn, O) и один слой водорода снизу в системе $BLG/MnO_x(111)$ были «заморожены». Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил действующих в системе не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Атомная структура четырехслойной пластины с бислоем графена для четырех различных конфигураций систем $BLG/MnO_x(111)$ и $O/BLG/MnO_x(111)$ после релаксации, представлена на рис. 1. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атомов углерода в бислое графена и атомов верхних двух двойных слоев монооксида марганца. Определены длины связи между атомами углерода в бислое графена, дистанции между атомами C и O интерфейса $BLG/MnO_x(111)$ после релаксации. Рассчитаны длины связи и дистанции меду парами атомов интерфейса.

Следует обратить внимание на то, что бислой графена адсорбированный на реконструированной поверхности подложек, ограниченных кислородом, располагается на разных дистанциях $d_{C-O}$ от атомов кислорода в интерфейсе (см. табл. 1).

Таблица. 1. Вертикальная дистанция между слоями бислоя $d_{C-C}$, нижним слоем графена и слоем кислорода $d_{C-O}$, первым слоем кислорода и слоем марганца, эффективные заряды на атомах интерфейса в рассмотренных конфигурациях

| Конфигу-рация | $d_{C-C}$ | $d_{C-O}$ | $d_{O_1-Mn}$ | Эффективный заряд, e | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mn | O | $C_{up}/C_{down}$ |
| | | Å | | e | | |
| A | 3,145 | 2,846 | 0.964 | 0,88 | -0,51 | 0,013/-0,019 |
| B | 3.140 | 2,834 | 0,984 | 0,875 | -0,50 | 0,021/-0.019 |
| C | 3,175 | 2,830 | 1,12 | 0,82 | -0,59 | 0,010/-0,020 |
| D | 3,186 | 2,827 | 1,139 | 0,82 | -0,58 | 0,019/-0,019 |

В данной работе поверхность интерфейса меняет стехиометрию по кислороду от x = 0,75 МС до x = 0,5. Такой выбор нестехиометрии подложек обусловлен широкой энергетической щелью в них, что может оказаться важным при создании графеновых устройств. В конфигурации A поверхность раздела между бислоем графена и подложкой $MnO_x(111)$ испытывает геометрическую реконструкцию, представленную на рис. 1a. При этом степень покрытия кислородом составляет $\Theta$ = 0,75 МС. При допировании этой системы кислородом (в конфигурации B) дистанция по вертикали $d_{C-O}$ уменьшается всего лишь на 0,4%. Одновременно уменьшается на 0,2% дистанция $d_{C-C}$ между графеновыми слоями и увеличивается на 2,1% дистанция $d_{O_1-Mn}$ между монослоями интерфейсного кислорода и

марганца (см. табл. 1). При степени покрытия кислородом $\Theta$ = 0,5 МС в интерфейсе (конфигурации C и D) дистанция $d_{C-O}$ уменьшается до значений 2,830 Å и 2,827 Å соответственно. Одновременно увеличиваются дистанции $d_{C-C}$ и $d_{O_1-Mn}$ (см. табл.1). Отметим, что четвертая конфигурация (D) представляет собой модель O/BLG/$MnO_x$(111), в которой внешняя поверхности бислоя графена допирована атомарным кислородом. Наличие атомарного кислорода на внешней поверхности BLG приводит к дополнительной перестройке локальной атомной структуры интерфейса с одной (двумя) вакансиями кислорода. В частности, адсорбат в результате релаксации из свободной позиции на дистанции по вертикали 2 Å занял позицию типа мост, образовав две связи с атомами углерода длиной $d_{O-C}$ = 1,28 Å. Поэтому можно предполагать образование C-O-связи между адсорбатом и двумя атомами углерода бислоя графена, что согласуется с данными работ [8,9].

Отметим, что при возрастании числа вакансий кислорода в поверхностном слое дистанция между графеном и приповерхностным монослоем марганца возрастает, что возможно связано с характером механизмов хемосорбции, реализуемых в каждой отдельной конфигурации. Длина связи водорода с кислородом на нижней поверхности рассмотренных конфигураций практически постоянна и составила $d_{O_5-H}$ = 0.96 Å. Представленные в табл. 1 результаты характеризуют локальную атомную структуру рассмотренных конфигураций атомной поверхности границы раздела BLG/$MnO_x$(111).

Рассмотрение разных конфигураций атомных поверхностей интерфейса BLG/$MnO_x$(111) показало, что нарушение стехиометрии по кислороду поверхности интерфейса и эффект допирования графена атомарным кислородом приводит к значительной перестройке их локальной атомной структуры. Отмеченные выше нарушения локальной атомной структуры должны проявиться в электронном энергетическом спектре поверхностных атомов углерода, кислорода и марганца в рассмотренных выше конфигурациях систем SLG/$MnO_x$(111).


1. Hao,Yufeng. Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene/ Yufeng Hao, Lei Wang, Yuanyue Lui et al. // Nature Nanotechnology. – 2016. – Vol. 11. – P. 426–431.
2. Fan, X.F. Interaction between graphene and the surface of $SiO_2$ /X.F. Fan, W.T. Zheng, V. Chihaia, Z.X. Shen, Jer-Lai Kuo // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 305004-1-10.
3. Yan, Z. Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates / Z. Yan, Z. Peng, Z. Sun et al. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 8187-8192.
4. Franchini C. Density functional study of the polar MnO(111) surfacexd / C. Franchini, V. Bayer, and R. Podloucky // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 155402-1-14.
5. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials /P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al.// J. Phys.: Condens. Matter. 2009. – Vol. 21.- P. 395502-1-39.
6. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. - Vol.*77*. – P. 18-3865-3868 .
7. Grimme S./Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections // J. Comput. Chem. V. 25(12), 1463 (2004).
8. Glockler, Carbon-oxygen bond energies and bond distance / G. Glockler // J. Phys. Chem. – 1958. – Vol. 62. – P. 1049-1054.
9. Pyykkö, P. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118 / P. Pyykkö, and M. Atsumi // Chemistry A European Journal. - 2009. – Vol. 15**. - P**. 186-197.

# LEAD-FREE MAGNET-METAL-PIEZOELECTRIC DUAL SENSOR WITH GIANT GENERATED VOLTAGE

**G.S. Radchenko**
*Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.*
*e-mail: grig1980@mail.ru*

At present, development of modern resonance sensors is only possible based on physical modeling of their effective response signals. This entails a need to construct physical models capable of adequately describing physical processes in these devices. This Letter theoretically describes a magnetic field bending resonance sensor of that has been recently proposed and experimentally studied by Liu et al. [1]. The magnetoelectric (ME) voltage coefficient of 16000 V/(cm Oe) obtained in this device is the maximum value ever achieved in experiments. Note that the previous record ME voltage coefficient reported for composite materials was 751 V/(cm Oe) [2]. Attaining colossal values of the ME coefficient in experiments [1] indicates that the proposed device can be used in practice in the absence of a bias field. Complete modeling of deformation fields in bending piezoelectric transducers at various frequencies has been described in monograph [3]. However, no analytical models describing the operation of ME sensors based on the existing theory [3, 4] have been formulated until now. This state of affairs has prompted the present investigation.

Let us consider the proposed sensor (see [1, Fig. 1]) in a three-dimensional coordinate system. Under the action of an applied magnetic field, a magnetomechanical force moment is induced at the right hand end of the plate, which produces dynamic deformation (oscillations) of the structure. Figure 1 in [7] shows the calculated dependence of the ME voltage coefficient versus frequency of the applied magnetic field for the system parameters in [1]. As can be seen, the results in the vicinity of the first resonance are lower by a factor of about 1.6 as compared to the experimental data [1]. This discrepancy is related to the fact that the model under consideration does not take into account the magnetostrictive deformation and magnetic permittivity of a magnet, which are factors influencing the magnetomechanical moment. As can be seen from Fig. 1 [7], the antiresonance takes place at 95 Hz in the region of the third bending resonance. Figure 2 shows the dependence of the ME coefficient and generated voltage on the piezoelectric layer thickness. As can be seen, the thickness of piezoceramics in [1] was selected so as to obtain the maximum ME voltage coefficient. However, in order to obtain the maximum generated voltage, the thickness of the piezoelectric layer should be increased to $2.25 \times 10^{-4}$ m. This will provide a more than twofold increase in the generated voltage in the open-circuit regime. As can be seen from Fig. 2 [7], this voltage can reach up to 700–800 V, which is sufficient for wide practical application of the proposed sensor. The curves of and reach a point of saturation in strong generated fields [6,7]. At this point, the permittivity, piezoelectric coefficient, and elastic moduli are almost independent of the field and are close to values in the linear region. The results obtained in this study can be useful for developing highly effective magnetic sensors based on the external ME effect.

**Acknowledgments.** The author is grateful to Prof. V.P. Sakhnenko, scientific supervisor of the Research Institute of Physics (Southern Federal University, Rostov-on-Don), for his uninterrupted interest in this study. This study was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 11-02-00484a) and the State Program of Support for Scientific Research (project no. 2.6173.2011).

## REFERENCES

1. G. Liu, X. Li, J. Chen, et al., Appl. Phys. Lett. 101, 142904 (2012).
2. D. R. Patil, Y. Chai, R. S. Kambale, et al., Appl. Phys.Lett. 102, 062909 (2013).

3. R. G. Ballas, Piezoelectric Multilayer Beam Bending Actuators (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 2007).
4. V. I. Feodos'ev, Strength of Materials (Nauka, Moscow, 1967) [in Russian].
5. N. Wu, Q. Wang, and S. T. Quek, J. Sound Vibr. 329, 1126 (2010).
6. G. S. Radchenko, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 155421 (2008).
7. G. S. Radchenko, M.G. Radchenko, Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 2014, Vol. 40,
No. 12, pp. 19–23.

# STUDIES OF (1-x)$PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ - x$PbCr_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ SOLID SOLUTION CERAMICS OBTAINED BY USUAL SINTERING AND BY HIGH-PRESSURE SYNTHESIS

**S.I. Raevskaya[1], S.P. Kubrin[1], A.V. Pushkarev [2], N.M. Olekhnovich [2], Yu.V. Radyush [2], V.V.Titov[1], M.A. Malitskaya[1], I.N. Zakharchenko[1], S.M. Maksimov[3], H. Chen[4], C.-C. Chou[5], I.P. Raevski[1], A.A.Bokov[5]**

*[1]Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Stachki Ave. 194, 344090, Rostov-on-Don, Russia. igorraevsky@gmail.com*

*[2]Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072, Belarus*

*[3]Don State Technical University, Gagarin Sqr. 1, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

*[4]Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China*

*[5]National Taiwan University of Science and Technology, Keelung Road, 43, Taipei, 106, Taiwan*

*[6]Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, Burnaby, British Columbia V5A 1S6,Canada*

Structural, dielectric and Mossbauer studies of the (1-x)$PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ - x$PbCr_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN-xPCN) ceramics have been carried out. At ambient pressure PCN crystallizes in the pyrochlore structure and in the samples fabricated by a usual solid state synthesis route the content of the pyrochlore phase increases dramatically with x, exceeding 50 % for x=0.3 composition. Synthesis under high (6 GPa) pressure enabled us to obtain perovskite PFN-xPCN ceramics, though for compositions with $x \geq 0.4$ an admixture of the pyrochlore phase was still present. Both the pseudocubic lattice parameter and ferroelectric phase transition temperature decrease monotonically as x grows. The temperature of antiferromagnetic phase transition also lowers as x grows implying that there is no magnetic exchange between $Fe^{3+}$ and $Cr^{3+}$ ions.

This work was partially supported by Southern Federal University (Grant N213.01-2014/012-VG), Russian Foundation for Basic Research (grant 16-52-00072 Bel_a), Belarusian Republican Foundation for Fundamental Researches (grant T16R-079), and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

The understanding of multiferroics has advanced in recent years [1–3]. Progress in this field has the aim to find a composition that can be used in practice to convert magnetic signals to electrical responses and vice versa. One of the trends is the design of new multiferroic solid solutions in order to adjust the temperatures of ferroelectric and magnetic phase transitions to maximize the magnetoelectric coupling [4]. Multiferroics containing two different magnetic cations also attract much attention nowadays as in such systems one can expect the appearance of the ferromagnetic properties [5,6]. One of the promising multiferroic materials is a ternary perovskite oxide $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN), possessing simultaneously ferroelectric and magnetic properties [2-4]. In the present paper, we study how Cr substitution for Fe affects ferroelectric and magnetic phase transition temperatures of PFN.

At ambient pressure $PbCr_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PCN) crystallizes in the pyrochlore structure [7]. So for the present study PFN-xPCN ceramic samples were obtained by two methods. Compositions with x=0.05, 0.10, 0.20, and 0.30 were prepared by solid state synthesis and usual sintering. Reagent grade PbO, $Fe_2O_3$, $Nb_2O_5$, and $Cr_2O_3$ oxides were batched in stoichiometric proportions, and 1 wt% $Li_2C0_3$ was added to the batch. This addition promotes formation of the perovskite modification of PFN and reduces its conductivity [8, 9]. To compensate Pb losses during sintering 2 mol.% of PbO was also added at this stage. Synthesis was carried out at 900 $^0$C for 2 hours and sintering was performed at 1050-1100 $^0$C for 2 hours in a closed alumina crucible. $PbZrO_3$ powder was placed in the crucible to reduce PbO losses at high temperatures. The density of ceramics obtained was about 91-95% of the theoretical one. Compositions with x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 were prepared by high-pressure synthesis. First, we synthesized stoichiometric mixtures of PbO, $Fe_2O_3$, $Nb_2O_5$, and $Cr_2O_3$ corresponding to these compositions at T= 900 $^0$C for 4 hours. The resulting products possessed either pyrochlore crystal structure or were the mixture of the pyrochlore and perovskite phases. The second stage of this synthesis has been performed under hydrostatic pressure 6 GPa and temperature 1200 -

1300 $^0$C for 1-2 min. After the synthesis, the system was rapidly cooled to the room temperature under pressure and only then the high-pressure apparatus was unloaded. The product of the second high-pressure synthesis was dense coarse-grained (the grain size varied from 1 to 5 μm) ceramics. The sintered samples were grinded and electroded by firing on the Ag paste at 500 $^0$C. X-ray phase analysis was performed using DRON-7 diffractometer and Cu-$K_\alpha$ radiation. The volume percent of pyrochlore phase was estimated from the ratio of relative intensities of the (222) pyrochlore peak and the (110) perovskite peak [9]:

The dielectric studies were carried out in the course of both heating and cooling at a rate of 2-3 $^0$C/min with the aid of Wayne Kerr 6500B impedance analyzer. Mossbauer spectra were recorded with the aid of the MS-1104E rapid spectrometer attached to helium refrigerator CCS-850 and analyzed using the original computer program UnivemMS [2]. The isomer shifts were calculated with respect to the metallic α-Fe.

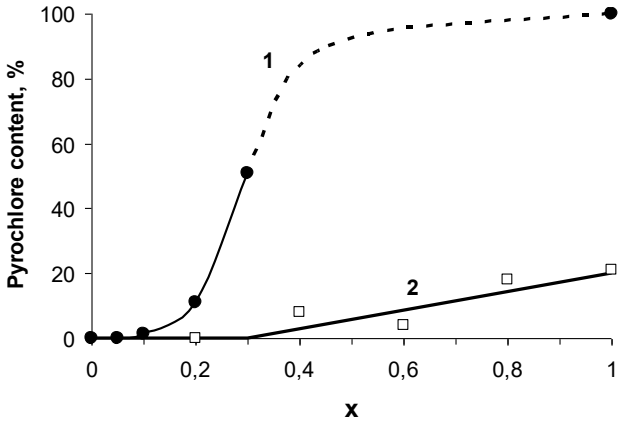



Figure 1. Content of the pyrochlore phase in PFN-xPCN ceramics obtained by usual sintering (curve 1) and by high-pressure (6 GPa) synthesis (curve 2).

Figure 1 shows the percent of the pyrochlore phase in PFN-xPCN ceramics obtained by usual sintering (curve 1) and by high-pressure (6 GPa) synthesis (curve 2). As was already mentioned, at ambient pressure PCN crystallizes in the pyrochlore structure and in the samples fabricated by a usual solid state synthesis route the content of the pyrochlore phase increases dramatically with x, exceeding 50 % for x=0.3 composition (Fig.1, curve 1). Synthesis under high (6 GPa) pressure enabled us to obtain perovskite PFN-xPCN ceramics in the whole range of concentrations, though for compositions with x≥ 0.4 an admixture of the pyrochlore phase was still present (Fig.1, curve 2).

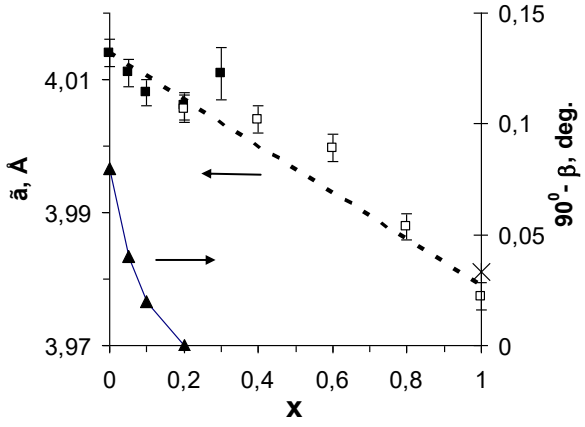



Figure 2. Concentration dependences of the lattice parameter â and rhombohedral angle β for PFN-xPCN ceramics obtained by usual sintering (filled symbols) and by high-pressure (6 GPa) synthesis (open symbols). The cross marks the lattice parameter of perovskite PCN reported in Ref. [7].

Pure PFN and PFN-xPCN compositions with x<0.2 have a rhombohedral symmetry. However the rhombohedral angle β decreases gradually as x grows (Fig.2) and compositions with x≥ 0.2 are cubic at room temperature. Pseudocubic lattice parameter ã = $V^{1/3}$ decreases gradually as x grows (Fig.2). However the ã(x) dependence deviates from a linearity predicted by an empirical Vegard's law. Such deviation is often observed for solid solutions with a large difference in the unit cell volume of end members, e.g. for $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ [10] and $BiFeO_3$ –$NaNbO_3$ [11] systems.

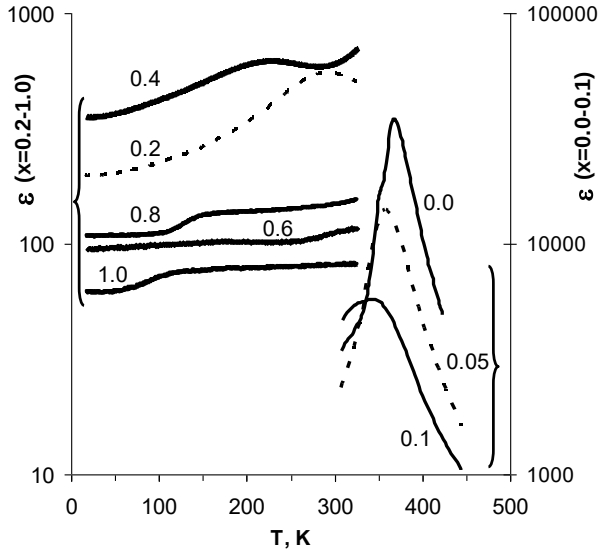



Figure 3. Temperature dependences of permittivity ε measured at 1 MHz in the heating mode for PFN-xPCN ceramics obtained by usual sintering (x=0.0-0.1) and by high-pressure synthesis (x=0.2-1.0). Figures at the curves correspond to x values.

Figure 3 shows temperature dependences of permittivity ε for the compositions studied. One can see that permittivity maximum lowers, diffuses and shifts to lower temperatures as x grows. For x=0.8 and 1.0 (pure PCN) compositions no ε(T) maximum is observed but instead, the step appears in the ε(T) curve, its position depending strongly on frequency. Such shape of the ε(T) dependence is often observed in non-ferroelectric oxides and is attributed to the Maxwell-Wagner-type relaxation due to the difference in the conductivity of the grain bulk and grain boundaries [12]. Note that these data do not confirm the data of Ref. [7] where a sharp ε(T) maximum at 260 K was reported for high-pressure synthesized perovskite modification of PCN.

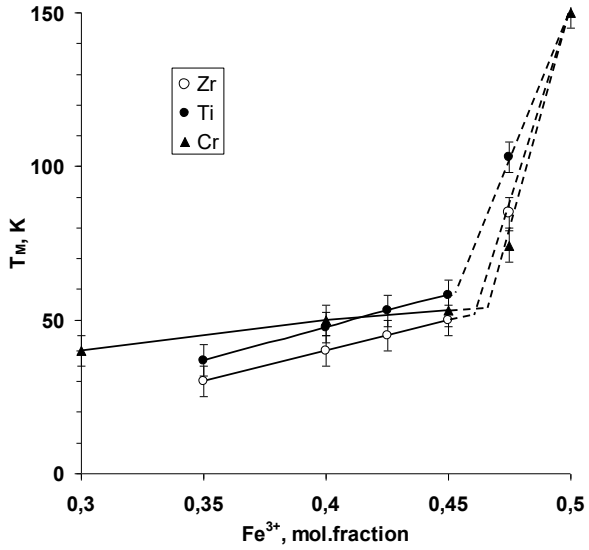


Figure 4. Dependence of the magnetic phase transition temperature $T_M$ on the concentration of $Fe^{3+}$ cations for PFN- PCN (filled triangles), PFN-x$PbTiO_3$ (filled circles) and PFN-x$PbZrO_3$ (empty circles) solid solution ceramics.

To determine the magnetic phase transition temperature $T_M$ we used the change of Mossbauer spectrum at this transition [2]. As one can see from Fig.4, $T_M$ value of PFN-xPCN compositions at first decreases rapidly as x grows, but then it saturates at $T_M \approx$ 40-50 K level. Interestingly very similar $T_M(x)$ dependence was observed for PFN-x$PbTiO_3$ and PFN-x$PbZrO_3$ solid solution systems [4,13]. Thus doping of PFN with magnetic $Cr^{3+}$ ions gives the same result as in the case od doping with non-magnetic $Ti^{4+}$ and $Zr^{4+}$ ions. In the case of both Ti and Zr doping it was established earlier that a sharp change in the slope of TM(x) dependence roughly corresponds to the percolative phase transition from a long-range antiferromagnetic order to a short-range spin-glass one [4,13].

The results obtained imply that there is no magnetic exchange between $Fe^{3+}$ and $Cr^{3+}$ ions. The reason of such behaviour seems to be a difference in electronic configuration of $Cr^{3+}$ and $Fe^{3+}$ ions. $Cr^{3+}$ has a $t^3_{2g}e^1_g$ electronic configuration, while $Fe^{3+}$ ion has a $t^3_{2g}e^2_g$ one. Thus, the value of transfer integral for 180 ° cation-anion-cation superexchange between octahedron-site $t^3_{2g}e^1_g$ and $t^3_{2g}e^2_g$ cations is close or equal to zero[14].

**References**


1. *Yu J., Chu J.H. // Chinese Sci. Bull.* 2008. V. 53. P. 2097.
2. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Stashenko V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Seredkina M.A., Smotrakov V.G., Zakharchenko I.N., Eremkin V.V.*// Ferroelectrics. 2008.V.373. P. 121.
3. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Sarychev D.A., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A.*// Phys. Rev. B. 2012.V.85.P. 224412.
4. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A., Titov V.V., Sarychev D.A., Blazhevich A.V., Zakharchenko I.N.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. 2012. V.59. P. 1872.
5. *Baettig P., Spaldin N.A. // Appl Phys Lett* 2005, V.86. P. 012505.
6. *Goffinet M., Iniguez J., Ghosez P. // Phys. Rev. B* 2012. V.86. P. 024415.
7. *Tomashpolsky Yu.Ya., Venevtsev Yu.N., Zubova E.V., Burdina K.P.* // *In collection: Solid State Physics and Chemistry. Moscow*, 1971. P. 122. (In Russian).
8. *Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.A., Eremin E.V., Kubrin S.P., Blazhevich A.V., Chen H., Chou C.-C., Raevskaya S.I., Zakharchenko I.N., Sarychev D.A., Shevtsova S.I.*// J. Mater. Sci. 2014.V.49.P. 6459.
9. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Kovrigina S.A., Raevskaya S.I., Titov V.V., Emelyanov A.S., Malitskaya M.A., Zakharchenko I.N.* // Ferroelectrics 2010.V.397. P.96.
10. *Fu D., Itoh M., Koshihara S.-Y. // J. Phys: Condens. Matter*. 2010. V.22. P. 052204.
11. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Sarychev D.A., Dellis J-L.* // *Ferroelectrics*. 2008. V.371. P.113.
12. *Raevski I.P., Kuropatkina S.A., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Titov V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A.,* Bogatin A.S., *Zakharchenko I.N.* // *Ferroelectrics*. 2009. V. 379. P.48.
13. *Raevski I.P., Kubrin S.P.,* Laguta V.V., Marysko M., Chen H., *Raevskaya S.I., Titov V.V.,* Chou C.-C., Blazhevich A.V., Sitalo E.I., Sarychev D.A.,.Minasyan T.A, Lutokhin A.G., Zakharov Yu.N., Pustovaya L.A., Zakharchenko I.N., Malitskaya M.A. // Ferroelectrics. 2015. V.475. P.20-30.
14. *Goodenough J.B. Magnetism and Chemical Bond.* Interscience Publisher (a division of Hohn Wiley & Sons), N-Y. – London. 1963. P. 393.

# FROM LEAD-CONTAINING FERROELECTRIC MATERIALS TO ENVIRONMENT-FRIENDLY CERAMICS

**L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.G. Abubakarov, B.S. Polovinkin, A.V. Gritskikh, Yu.I. Yurasov**

*Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.*
*e-mail: ilich001@yandex.ru*

In the present work we extend earlier results about influence of physical and chemical state of main starting oxide – $Nb_2O_5$ – on the properties of these materials. The new dates about dependences of these structures and electrical properties on the qualifications of niobium oxide, its defect state, polymorphic state, granulometry, stoichiometry and impurity composition were listed. The selection criteria for the synthesis of the most optimal form of the starting materials, for example resistant to hydrolysis alkaline hydro carbonates, were determined. The influence of dispersion medium in the process of phase formations and kinetics of sintering of ceramics were installed. The technological modes of manufacturing ceramics were identified. The method of manufacture of ceramic based on conventional ceramic technologies was developed.

## 1. INTRODUCTION

Fabrication of inorganic functional materials in the piezoelectrical branch is one of technologically effective and scientifically capacious production. For a long time, the high value-added tax, from the one hand, and the increasingly growing demand for the manufactured products, from the other hand, ensured the increased profitableness of enterprises of the branch. However, the ecological costs of production which are a considerable part of the piezoelectrical ceramics cost price were not taken into account.

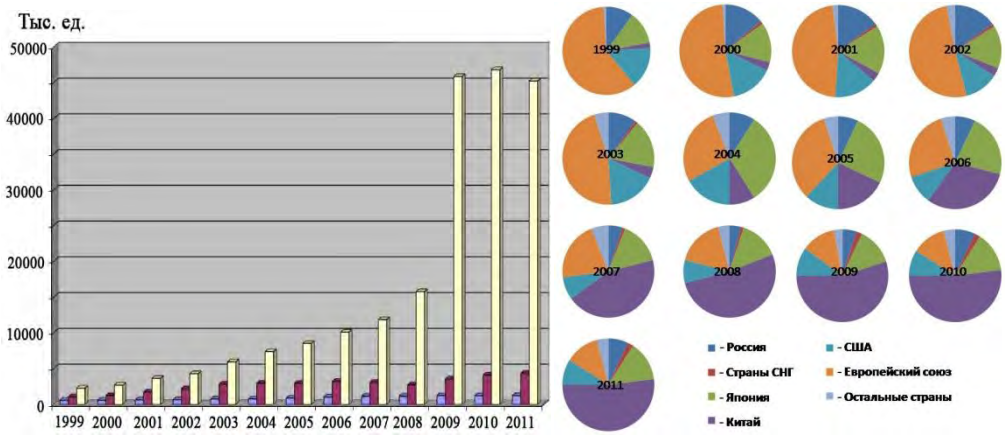



Figure 1 – The growth of interest in the lead-free piezoelectric ceramics (left) and distribution of equity over the world in their study (right).

The main reason for pollution of the environment is a wide use of lead compounds constituting a basis for most of commercial piezoelectrical ceramics [1, 2]. Lead belongs to a class of extremely toxical elements and is at the head of a list of priority, especially harmful substances of class of danger 1. Now, antropogeneous emission of lead exceeded the natural one. Lead compounds are the cumulative poisons accumulation of which in a human organism exerts a poisoning action leading to affection of all the organs of vital importance, namely: central and peripheral nervous systems, blood, skin, and so on.

Under pressure of the public the laws on the limited use of Pb-containing compounds were passed in a number of European countries [3, 4]. In the near future, similar limitations are going to be put in

force in China, Japan and Russia. Furthermore, in designing novel, ecologically pure compositions it is necessary to decrease a content or, as far as possible, to eliminate from the ceramic composition fig.1.

## 2. DISCUSSION AND RESALTS

Despite the obvious advantages, a spectrum of piezotechnical applications of Pb-free piezoelectric ceramics is very narrow. They could not replace the commercial Pb- containing similar materials because their piezoelectric parameters do not reach the level of piezoelectric parameters of the lead-based materials. Besides that, alcaline niobates are not the most “convenient” objects in terms of the technological process.

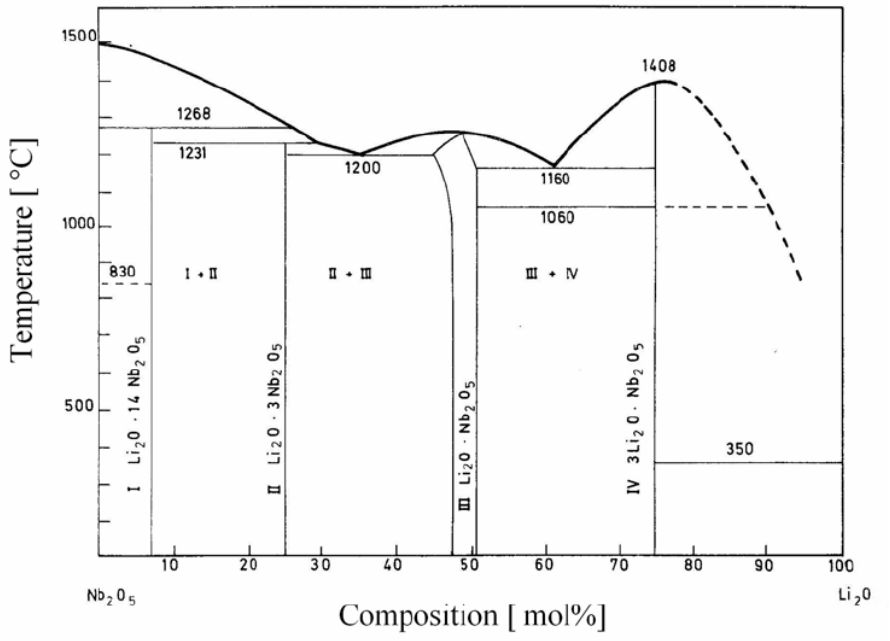



Figure 2 – The rich content of the phase diagram of the binary system of niobium oxide - lithium oxide.

Some difficulties associated with:

- physicochemical properties of $Nb_2O_5$, because polymorphism of the stoichiometric $Nb_2O_5$ defines a possibility of its crystallization in different modifications and wide variation of granulometric composition;
- Nb has a variable valence, which leads to increased electrical conductivity;
- phase diagram of niobium oxide and alkali metal oxides are very difficult (fig 2.);
- inconsistency crystallographic characteristics of the alkali metal ions and $NbO_6$-octahedra;

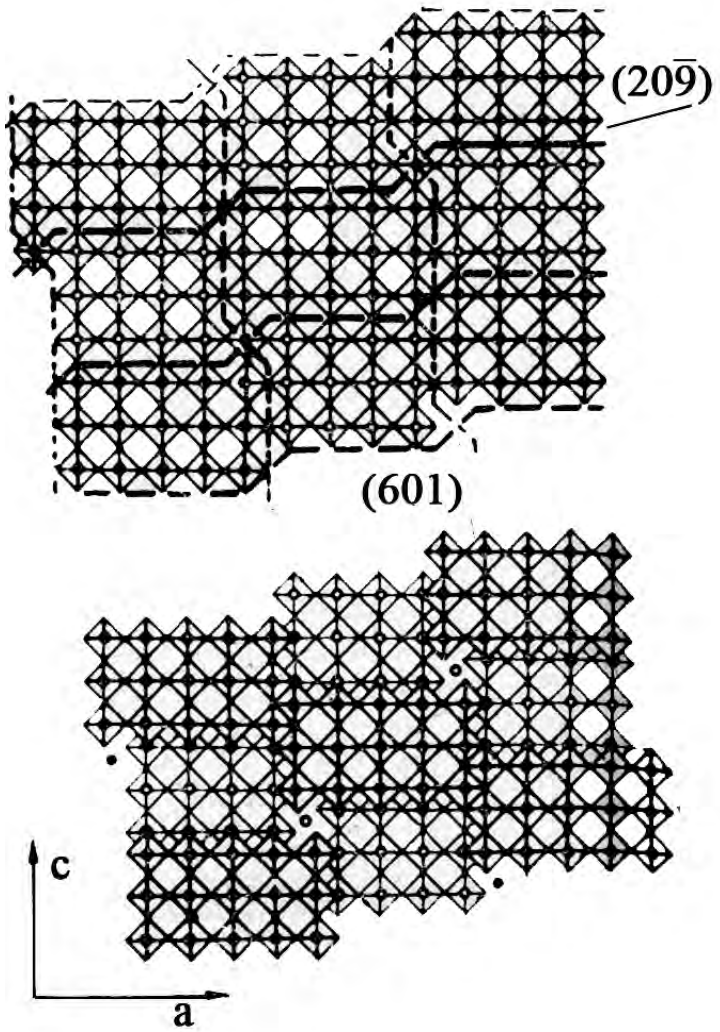



Figure 3 – The scheme of formation block structures in the perovskite - like compounds and solid solutions.

- the tendency to the formation of defective block structures (fig 3.) and coexistence of homologous series of the ordered phases of discrete nonstochiometric composition with a close atomic ratio of components and, also, the appearance of additional point and planar (Wadsley) defects;

- hydrolysis of alkali-metal compounds in the process of SS synthesis results in the formation of volatile, very aggressive media, in particular, alkali-metal hydroxides with melting temperatures "lying" considerably lower than the sintering temperatures ($T_{melt.}$ (KOH) = 673 K; $T_{melt.}$ (NaOH) = 593 K);

- and other factors [5].

Analysis of the data shows that the achievement of the required parameters for practical applications in ceramics based on alkali metal niobate possibly due to:

- Optimization of qualitative and quantitative composition of modifiers (single, composite and glass forming);

- Construction of multi-component systems based on compounds with different structural type (perovskite, psevdo ilmenite, tungsten bronzes, layered perovskite and spinel);

- The useing of methods composite formation, porous ceramics, sandwich-structures from layers with different spatial resolution, based on the shock-wave and laser effects, mechanochamical activations and textures (laying, recrystallization, polarization).

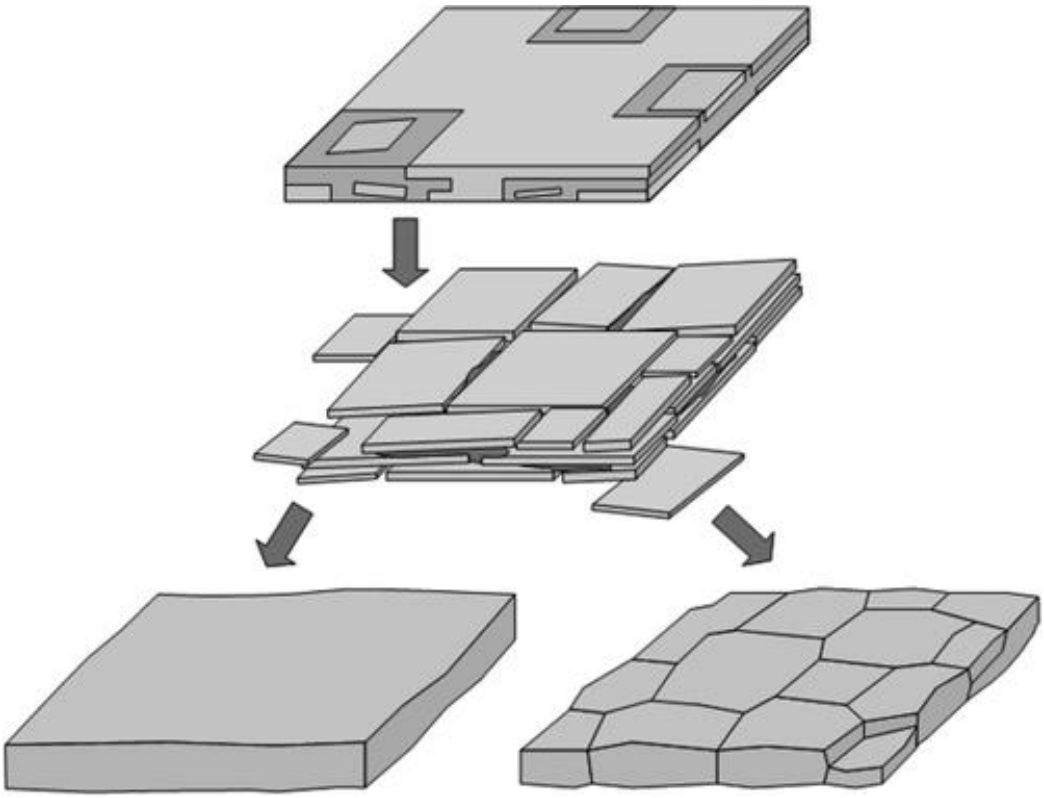


Figure 4 – The scheme topochemical process in the layered structures.

In the course of our search we have developed a new technique which allows obtaining a number of nanocrystalline lead-free FECM by a topochemical technology. An attempt has been made to obtain new lead-free ceramics, using complex scheme of modification and various methods of additional activation of chemical agent (fig 4.).

Recently we have obtained and examined the nanocrystalline materials on the basis of multicomponent system $[(Na_{0,5}K_{0,5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$ with the following electrophysical parameters $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 230$; $Kp = 0,50$; $|d_{31}| = 60$ pC/N; $Q_м = 300$; $V_E^1 = 5,5$ km/s; high-performance PCR-35 on the basis of $NaNbO_3 – LiNbO_3$ (with almost zero displacement of resonant frequency) and PCR-61 on the base $LiNbO_3$ (which have record work-temperature $\geq 1000^0$C) with parameters $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 120$, $Kp = 0,22$, $|d_{31}| = 14$ pC/N, $V_E^1 = 6,0$ km/s and $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 30$, $Kp = 0,05$, $|d_{31}| = 6$ pC/N, $K_t = 0,34$ respectively.

## 3. Conclusions

The perspectives for development new environment-friendly lead-free smart materials: nanoferroelectrics materials from layered construction; metamaterials from the ordering structures quantum wires and dots; self-organizing chemical composite structures and covers with distributed centers of absorptions of electromagnetic radiation.

## 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. Hartling G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of American Ceramic Society.* 1999, *Vol.82*, No 4, pp. 797-818.
2. Kinase W., Harada K. Ferroelectricity of perovskite ($ABO_3$) type crystals. *Ferroelectrics.* 2003, *Vol. 283*, pp. 39-47.
3. 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, *Vol. 37*, pp. 19 – 23.
4. 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.* 2011, *Vol. 54*, pp. 88 – 110.
5. 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.
6. Reznitchenko L.A., Verbenko I.A., Andryushina I.N., Andryushin K.P., Pavelko A.A., Pavlenko A.V., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Sudykov H.A., Abubakarov A.G., Talanov M.V., Gershenovich V.V., Miller A.I., Alyoshin V.A. Highly Effective Ferroelectric Materials and Technologies for Their Processing (Part I "Processing Techniques of Advanced Materials". Chapter 1, P. 3-14). // Monograph "Advanced Materials. Physics, Mechanics and Applications". *Springer Proceedings in Physics.* Vol. 152. Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London. 2014. – 380 p. (ISBN 978-3-319-03748-6). ISBN 978-3-319-03749-3 (Book). DOI 10.1007/978-3-319-03749-3.

# THE DEPENDENCES OF THE STRUCTURAL PARAMETERS AND MAGNETIC PROPERTIES AT PHASE TRANSITIONS IN $A_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ ($A$ – La, Pr)

***A.G. Rudskaya*, *M.F. Kupriyanov***
*The Department of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail*: arudskaya@yandex.ru

There are studied structural phase transitions into $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ and $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ possessing magnetoresistive properties. There are defined areas of existence of various phases for each of structures.

## Introduction

Nowadays development and creation of new materials of different function more and more relies on studying of fundamental interrelations of structural characteristics and other physical and chemical properties of these substances. Determination of structural parameters gives the major information on a microscopic condition of substance.

Discovery of the collosal magnetoresistance (CMR) effect is one of the brightest discoveries which has laid the foundation to developments of the new materials possessing the unique conductive characteristics [1-4]. CMR-materials are of fundamental and practical interest. The variation of various parameters (such as ionic radiuses, an alloying, an oxygen and cationic stoichiometry etc.) leads to essential change of physical characteristics of the studied materials that allows adapting their properties to specific practical objectives.

The effects of the colossal magnetoresistive most strongly manifested in the solid solutions with the general formula $Ln_{1-x}M_xMnO_3$, where Ln – lanthanides, $M$ – alkaline elements Ca, Sr [5].

The purpose of present work was studying of temperature structural phase transitions in the Mn-containing perovskites, such as $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ and $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$.

## Experiment

As initial materials there were taken oxides $La_2O_3$, $MnO_2$, $Pr_2O_3$, Bi2O3. The maximum temperature of synthesis was equal 900 °C. Endurance at this temperature was 2 hours. Process of oxides synthesis was controlled by the method of the x-ray phase analysis. After establishment of one-staging of the synthesized materials there were made ceramic samples (agglomeration temperature – 1000 °C and time of endurance at the maximum temperature was 3 hours).

The synthesized materials were investigated by the method of $X$-ray diffraction on the diffractometer DRON – 3M ($U$ = 35 kB, $I$ = 36 mA) with use of the filtered CuKα – radiation (Ni – filter), with focusing by Bragg-Brentano's method in the mode ($\theta$ – $2\theta$) in the range of temperatures from room temperature to 1150 °C.

Diffractograms for all samples at each temperature are written down in the range of angles $20 \leq 2\theta \leq 60$ ° by the method of step-by-step scanning with a step 0.02 ° and exposition time in each point of $\tau$ = 1 c.

All the profiles, received in the discrete mode, were processed by means of the computer Powder Cell program version 2.4 [6]. Powder Cell is a program for modeling of crystal structures and calculation of the corresponding diffractions profiles for polycrystalline samples.

In the procedure of specification there must be considered functions features of a form of reflections profiles and dependence of parameters on these functions on a angle $2\theta$, the behavior of a background. Introduction of the initial structural model for specification has to contain the specified parameters, the choice of the fixed parameters, features of specification criterion, features of atomic scattering function and other factors of intensity.

Using this program, we entered coordinates of atoms, occupation of atomic positions, temperature parameters, the cell parameters taken from the literature data and then specified them, comparing experimental and theoretical diffraction profiles.

Atoms positions for space group *Pnma* (N 62, installation 1): La/Bi, Pr/Bi: 4*c* (*x*; 0.25; *z*), Mn: 4*b* (0; 0; 0.5), O1: 4*c* (*x*; 0.25; *z*), O2: 8*d* (*x*; *y*; *z*), for space group $R\bar{3}c$ (N 167): La/Bi, Pr/Bi: 6*a* (0; 0; 0.25), Mn: 6*b* (0; 0; 0), O: 18*e* (*x*; 0; 0.25).

## Results and discussion

$Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ structural parameters are specified in table 1, 2. The table below shows the unit cell parameters of the orthorhombic phase *Pnma* ($a_O$, $b_O$, $c_O$,), the rhombohedral phase $R\bar{3}c$ in the hexagonal system ($a_H$, $c_H$). Parameters of monoclinic phase perovskite unit cells ($a_p = c_p$, $b_p$, $\beta_p$); of rhombohedral phase ($a_R$, $\alpha_R$); of cubic phase ($a_C$); perovskite subcells volumes ($V_p$); concentration of orthorhombic, rhombohedral and cubic phase ($C$, %); positional and thermal parameters of atoms and profile residual factors ($R_p$). $\Delta(a_O) = \Delta(c_O) = \Delta(a_H) = \pm 0.0003$ Å; $\Delta(b_O) = \pm 0.0004$ Å; $\Delta(c_H) = \pm 0.0006$ Å; $\Delta(a_p{=}c_p) = \Delta(b_p) = \Delta(a_R) = \Delta(a_C) = \pm 0.0001$ Å; $\Delta(\beta_p) = \Delta(\alpha_R) = \pm 0.02$ deg; $\Delta(V_p) = \pm 0.02$ Å$^3$; $\Delta(C) = \pm 2$ %; $\Delta(x) = \Delta(y) = \Delta(z) = \pm 0.0005$; $\Delta(B$ (La)) = $\Delta(B$ (Mn)) = $\Delta(B$ (O1)) = $\Delta(B$ (O2)) = $\Delta(B$ (O)) = $\pm 0.02$ Å$^2$.

Table 1. Structural parameters for $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ in the temperature range $20 \le T \le 900$ °C

| ***T*, C** | **20** | **200** | **300** | **400** | **500** | **600** | **650** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* |
| **$a_O$, $a_H$, Å** | 5.4717 | 5.4877 | 5.4769 | 5.4891 | 5.4917 | 5.4999 | 5.5120 |
| **$b_O$, Å** | 7.7181 | 7.7502 | 7.7506 | 7.7492 | 7.7675 | 7.7879 | 7.8094 |
| **$c_O$, $c_H$, Å** | 5.4954 | 5.5000 | 5.5044 | 5.003 | 5.5210 | 5.5166 | 5.5184 |
| **$a_p{=}c_p$, $a_R$, Å** | 3.8775 | 3.8847 | 3.8825 | 3.8853 | 3.8936 | 3.8949 | 3.8998 |
| **$b_p$, Å** | 3.8591 | 3.8751 | 3.8753 | 3.8746 | 3.8838 | 3.8940 | 3.9047 |
| **$\beta_p$, $\alpha_R$, deg.** | 90.25 | 90.13 | 90.29 | 90.12 | 90.30 | 90.17 | 90.07 |
| **$V_p$, Å$^3$** | 58.02 | 58.48 | 58.41 | 58.49 | 58.88 | 59.07 | 59.39 |
| **Pr/Bi *x*** | 0.4554 | 0.4556 | 0.4555 | 0.4557 | 0.4556 | 0.4557 | 0.4558 |
| ***z*** | 0.5125 | 0.5120 | 0.5117 | 0.5113 | 0.5118 | 0.5106 | 0.5101 |
| **$B$(Pr/Bi), Å$^2$** | 0.99 | 0.99 | 1.03 | 1.09 | 1.14 | 1.20 | 1.20 |
| **$B$(Mn), Å$^2$** | 0.09 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.10 | 0.0960 | 0.0962 |
| **O1, O *x*** | 0.0950 | 0.0952 | 0.0954 | 0.0956 | 0.0956 | 0.20 | 0.18 |
| ***z*** | 0.4404 | 0.4396 | 0.4396 | 0.4386 | 0.4386 | 0.4386 | 0.4395 |
| **$B$(O1, O), Å$^2$** | 0.11 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.30 | 0.40 | 0.47 |
| **O2 *x*** | 0.2080 | 0.2080 | 0.2070 | 0.2061 | 0.2061 | 0.2061 | 0.1977 |
| ***y*** | 0.0628 | 0.0628 | 0.0627 | 0.0617 | 0.0617 | 0.0617 | 0.0598 |
| ***z*** | -0.2218 | -0.2228 | -0.2229 | -0.2234 | -0.2244 | -0.2244 | -0.2255 |
| **$B$(O2), Å$^2$** | 0.50 | 0.50 | 0.55 | 0.60 | 0.60 | 0.70 | 0.80 |
| **$R_p$, %** | 5.61 | 5.30 | 5.30 | 5.48 | 5.62 | 5.54 | 5.53 |

Table 1. Structural parameters for $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ in the temperature range $20 \le T \le 900$ °C (continue)

| ***T*, C** | **700** | **750** | **800** | | **900** |
|---|---|---|---|---|---|
| | *Pnma* | *Pnma* | *Pnma* | $R\bar{3}c$ | $R\bar{3}c$ |
| **$a_O$, $a_H$, Å** | 5.5178 | 5.5187 | 5.5183 | 5.5620 | 5.5651 |
| **$b_O$, Å** | 7.7994 | 7.8144 | 7.8213 | – | – |
| **$c_O$, $c_H$, Å** | 5.5270 | 5.5275 | 5.5383 | 13.5671 | 13.5686 |
| **$a_p{=}c_p$, $a_R$, Å** | 3.9049 | 3.9054 | 3.9091 | 3.9275 | 3.9291 |
| **$b_p$, Å** | 3.8997 | 3.9072 | 3.9107 | – | – |
| **$\beta_p$, $\alpha_R$, deg.** | 90.10 | 90.09 | 90.21 | 89.84 | 89.82 |
| **$V_p$, Å$^3$** | 59.46 | 59.59 | 59.76 | 60.58 | 60.65 |
| **Pr/Bi *x*** | 0.4558 | 0.4559 | 0.4560 | – | – |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *z* | 0.5102 | 0.5104 | 0.5090 | – | – |
| ***B*(Pr/Bi), Å²** | | 1.30 | 1.10 | 0.99 | 1.70 | 1.72 |
| ***B*(Mn), Å²** | | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.20 | 0.22 |
| **O1, O** | *x* | 0.0963 | 0.0963 | 0.0969 | 0.4399 | 0.4398 |
| | *z* | 0.4392 | 0.4386 | 0.4390 | – | – |
| ***B*(O1, O), Å²** | | 0.50 | 0.30 | 0.21 | 0.60 | 0.65 |
| **O2** | *x* | 0.1973 | 0.1974 | 0.1941 | – | – |
| | *y* | 0.0596 | 0.0599 | 0.0588 | – | – |
| | *z* | -0.2256 | -0.2260 | -0.2275 | – | – |
| ***B*(O2), Å²** | | 0.8 | 0.65 | 0.5 | – | – |
| ***R*p, %** | | 5.66 | 5.19 | 4.76 | 4.16 | 5.36 |

Table 2. Structural parameters for $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ in the temperature range $20 \leq T \leq 1100$ °C

| ***T*, °C** | ***a*H, Å** | **c*H*, Å** | ***B*O, Å²** | ***B*(La/Bi), Å²** | ***B*(Mn), Å²** | **O (*x*)** | ***B*(O), Å²** | ***a*R, Å** | ***α*R, deg.** | ***V*p., Å³** | ***R*p, %** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **20** | 5.5211 | 13.4571 | 1.98 | 1.8 | 0.3 | 0.4399 | 0.5 | 3.8976 | 89.81 | 59.21 | 5.16 |
| **160** | 5.5287 | 13.4576 | 0.51 | 1.8 | 0.3 | 0.4750 | 1.7 | 3.9012 | 89.76 | 59.38 | 5.28 |
| **325** | 5.5383 | 13.5068 | 0.91 | 2.0 | 0.1 | 0.4766 | 1.3 | 3.9105 | 89.83 | 59.80 | 5.47 |
| **400** | 5.5464 | 13.5276 | 0.67 | 2.0 | 0.1 | 0.4796 | 0.6 | 3.9163 | 89.84 | 60.07 | 5.74 |
| **500** | 5.5511 | 13.5313 | 1.31 | 2.2 | 0.1 | 0.4847 | 0.6 | 3.9189 | 89.81 | 60.18 | 5.12 |
| **600** | 5.5557 | 13.5450 | 1.41 | 2.2 | 0.1 | 0.4827 | 0.6 | 3.9224 | 89.82 | 60.35 | 4.66 |
| **650** | 5.5556 | 13.5714 | 0.51 | 2.3 | 0.1 | 0.4735 | 1.7 | 3.9248 | 89.90 | 60.46 | 5.12 |
| **700** | 5.5567 | 13.5537 | 1.06 | 2.3 | 0.1 | 0.4693 | 1.7 | 3.9237 | 89.84 | 60.41 | 5.73 |
| **750** | 5.5641 | 13.5802 | 1.21 | 2.4 | 0.2 | 0.4647 | 1.9 | 3.9297 | 89.86 | 60.68 | 5.51 |
| **800** | 5.5735 | 13.6002 | 0.57 | 2.4 | 1.3 | 0.4621 | 1.9 | 3.9361 | 89.85 | 60.98 | 5.30 |
| **850** | 5.5793 | 13.6111 | 1.69 | 2.4 | 0.4 | 0.4524 | 0.9 | 3.9398 | 89.85 | 61.16 | 5.43 |
| **900** | 5.5878 | 13.6247 | 1.61 | 2.4 | 0.4 | 0.4520 | 0.9 | 3.9452 | 89.83 | 61.40 | 5.46 |
| **950** | 5.5907 | 13.6267 | 1.73 | 2.4 | 0.4 | 0.4299 | 0.9 | 3.9467 | 89.81 | 61.48 | 5.36 |
| **1000** | 5.5920 | 13.6480 | 2.21 | 2.4 | 0.4 | 0.4479 | 0.9 | 3.9494 | 89.86 | 61.60 | 5.21 |
| **1050** | 5.6014 | 13.6697 | 2.51 | 2.4 | 0.6 | 0.4679 | 0.8 | 3.9559 | 89.86 | 61.91 | 5.15 |
| **1100** | 5.5897 | 13.6488 | 2.04 | 2.4 | 0.6 | 0.4479 | 0.8 | 3.9484 | 89.88 | 61.55 | 5.60 |

In order to reveal specific features of observed phase transitions, we analyzed temperature dependencies of interatomic bond lengths of Mn atom with oxygen atoms from the closest environment *l*(Mn–O) and of *A*-type atoms with oxygen atoms from the closest environment *l*(*A*–O).

Temperature studies of the structural parameters of solid solutions and also electrical $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ and magnetic properties $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ allowed to establish the region of existence of different phases in the temperature range of $20 \leq T \leq 1100$ °C, and the influence of magnetic fields on the conductivity and permeability of the samples (Figures 1 and 2 *a*, *b* ).

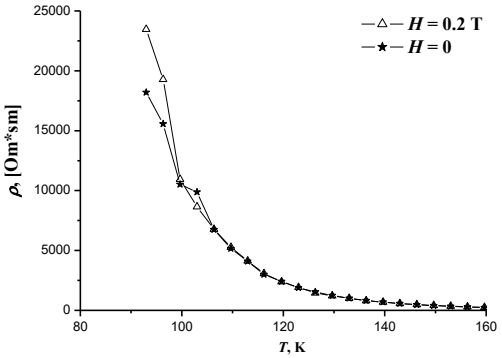
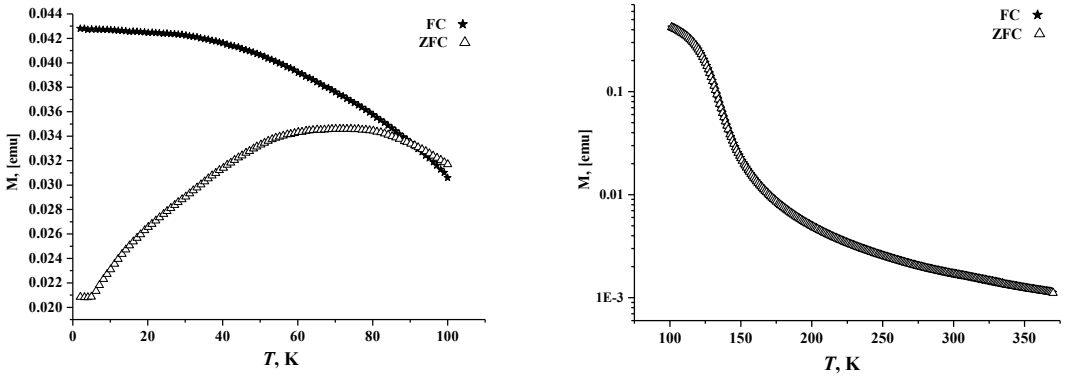



Figure 1 – Dependence of resistivity $\rho$ on the temperature $T$ $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$




$5 \le T \le 100$ K $\qquad\qquad$ $100 \le T \le 370$ K

Figure 2 – The dependence of the magnetization $M$ of the temperature $T$ $La_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$: $H = 0$, $H = 5$ Oe: *a* – in the temperature range $5 \le T \le 100$ K; *b* – in the temperature range $100 \le T \le 370$ K

The general sequence of phase transitions in structures of $A_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ (*A* – La, Pr**)** corresponds to a rotational phase transitions with simultaneous separation of the bond lengths Mn–O on shortened (*s*), elongated (*l*) and weakly altered (*m*), which can be explained by the Jahn-Teller effect (Figure 3). Octahedra rotations in transitions from rhombohedral phases into the orthorhombic phases are reflected in changes in the integral intensities of the superstructure diffraction reflections.

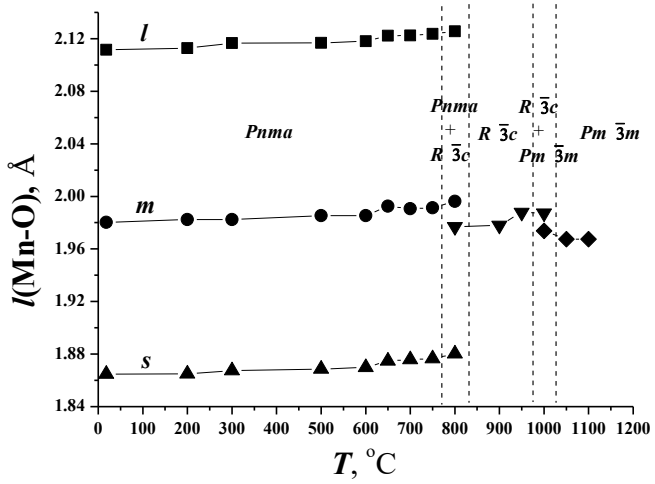


Figure 3 – Temperature dependence of bonds lengths *l*(Mn–O) в in $Pr_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ solid solution

## Conclusions

In this work there are defined temperature dependences of structural parameters and conductivity and magnetization for some of the studied solid solutions of the Mn-containing perovskites, there are specified atomic and thermal parameters.


## Acknowledgements

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/K (the basic and project parts of the state task) 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. UrushibaraA., Morimoto Y., ArimaT., AsamitsuA., Kido G., Tokura Y. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1995. V. 51. P. 14103-14109.
2. Nagaev E.L. // Physics Reports. 2001. V. 346. P. 387-531.
3. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Physics Reports. 2001. V. 344. P. 1-153.
4. Salamon M.B., Jaime M. // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 583-626.
5. J.B. Goodenaugh, and J.M. Longo. 3 Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskiterelated compounds // Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. / Ed. K.-H. Hellwege. Group III / Vol. 4a. Berlin – Heidelberg – N.Y.: Springer-Verlag, 1970. P. 207-262.
6. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29(3). P. 301-303.

## ЭФФЕКТЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ Mn В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $YMnO_3$

**Д.И. Рудский[1], Б.С. Половинкин[2], А.В. Назаренко[3], Ю.В. Кабиров[1], А.Г. Рудская[1], М.Ф. Куприянов[1]**

*[1] Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия*

*[2] Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, Россия*

*[3] Южный научный центр Российской академии наук, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, Россия*

*e-mail: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru*

В настоящее время, соединения типа $(1\text{-}x)YMnO_3 - xABO_3$ являются объектами многочисленных исследований, что обусловлено их сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. В работе методом твердофазного синтеза приготовлены образцы составов системы $(1\text{-}x)YMnO_3 - xYCoO_3$ с $x = 0$; 0.1; 0.3; 0.5; 1 при температурах синтеза от 1000 до 1150 °C. Проведен подробный анализ изменений структур твердых растворов в зависимости от концентраций и температур отжига.

## EFFECTS ON THE SUBSTITUTION Mn IONS IN THE $YMnO_3$ MULTIFERROIC

**D.I. Rudsky[1], B.S. Polovinkin[2], A.V, Nazarenko[3], Yu.V. Kabirov[1], A.G. Rudskaya[1], M.F. Kupriyanov[1]**

*[1] Southern Federal University, The Department of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

*[2] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

*[3] Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia*

*e-mail: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru*

At present, the compounds of $(1\text{-}x)YMnO_3 - xABO_3$ type are the subjects of numerous studies due to their ferroelectric and ferromagnetic properties. In this work the samples were prepared $(1\text{-}x)YMnO_3 - xYCoO_3$ with $x = 0$; 0.1; 0.3; 0.5; 1 by solid phase synthesis at temperatures from 1000 to 1150 °C. There was conducted a detailed analysis of solid solutions changes depending on the concentration and annealing temperatures.

### Введение

Манганит иттрия ($YMnO_3$) принадлежит группе двойных оксидов с химической формулой $ABO_3$ [1], в которой $A$ и $B$ являются трехвалентными ионами ($A$ – все лантаноиды Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также ионы Bi, In, Ga, Sc и Y; $B$ – ионы Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Sc). Известны также соединения с $B$ – Cu и Ti.

Составы $AMnO_3$ ($A$ – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y) в настоящее время активно исследуются [2], так как в них обнаружены и сегнетоэлектрические свойства и магнитные. Отличительной особенностью данных соединений $AMnO_3$ является то, что в зависимости от условий приготовления они кристаллизуются либо в гексагональных фазах, либо в метастабильных перовскитовых с орторомбической симметрией при комнатных температурах.

Твердые растворы системы $(1\text{-}x)YMnO_3 - xYCoO_3$ представляют особый интерес, так как оксиды кобальта проявляют тесную взаимосвязь между структурными, магнитными и транспортными свойствами, поэтому вариация межатомных расстояний и углов различными методами (например, «внутреннее» давление за счет химического замещения или внешнее высокое давление) часто приводит к существенному изменению магнитных и транспортных свойств [3]. Уникальные особенности сложных оксидов кобальта, содержащих ионы $Co^{3+}$, по сравнению с оксидами других переходных металлов, связаны с их необычной электронной конфигурацией, для которой энергия расщепления основного состояния в кристаллическом электрическом поле сравнима с энергией внутриатомного обменного взаимодействия, поэтому с ростом температуры возможно тепловое возбуждение электронов с $t_{2g}$ на $e_g$ – энергетический

уровень. С повышением температуры в соединениях $R$CoO$_3$ со структурой типа перовскита происходит переход из немагнитного в парамагнитное состояние, связанное с изменением электронной конфигурации ионов $Co^{3+}$ с низкоспиновой (НС, $t^6_{2g}e^0_g$, $S$ = 0) на промежуточно-спиновую (ПС, $t^5_{2g}e^1_g$, $S$ = 1) при $T_S$ ~100 K (LaCoO$_3$) – 800 K (YCoO$_3$), а также переход диэлектрик-металл при $T_{IM}$ ~ 500 K (LaCoO$_3$) – 800 K (YCoO$_3$) [4-7].

Результаты изучения кристаллической структуры перовскита YCoO$_3$ методами рентгеновской и нейтроновской порошковой дифракции в широком интервале температур от 100 до 1000 K представлены в [8]. Обнаружено существование орторомбической фазы с симметрией *Pbnm* во всем диапазоне температур от 300 до 900 K. Авторы [8] проводили полную структурную характеризацию YCoO$_3$ по данных нейтроновской дифракции нейтронов, вследствие чувствительности этого метода к смещению атомов кислорода.

Создание твердых растворов между YMnO$_3$ и другими соединениями Y$B$O$_3$ может позволить: 1) варьировать структуры и свойства; 2) в твердых растворах могут существовать особые точки концентраций компонентов, в составах которых могут иметь место переходы от одного типа структуры к другому (то есть реконструктивные фазовые переходы).

В твердых растворах (1-$x$)YMnO$_3$ – $x$YCoO$_3$ могут иметь место переходы между ферромагнитным (FM) и антиферромагнитным (AFM) состояниями с возможностью управления таким переходом воздействиями внешних электрических и магнитных полей.

## Эксперимент

Методом твердофазного синтеза приготовлены две партии образцов составов твердых растворов (1-$x$)YMnO$_3$ – $x$YCoO$_3$ с $x$ = 0; 0.1; 0.3; 0.5 и 1. Синтез первой партии образцов с $x$ = 0; 0.1; 0.3 и 1 проводился при температуре обжига $T_1$ = 1150 °C в течение 4 часов; второй партии образцов с $x$ = 0.1; 0.3; 0.5 – при $T_2$ = 1000 °C в течение 30 часов. Образцы приготовлены из стехиометрической смеси оксидов Y$_2$O$_3$, Mn$_2$O$_3$ и CoO согласно общей химической реакции с учетом стехиометрических коэффициентов $m$, $n$, $p$:

$$m\mathrm{Y_2O_3} + n\mathrm{Mn_2O_3} + p\mathrm{CoO} = (1\text{-}x)\mathrm{YMnO_3} - x\mathrm{YCoO_3}.$$

Исходные компоненты Y$_2$O$_3$, Mn$_2$O$_3$ и CoO смешивались в стехиометрических пропорциях в яшмовой ступке с добавление этилового спирта в течение одного часа для получения гомогенной массы. После просушивания шихты до полного удаления излишней влаги образцы прессовались в диски диаметром 10 и толщиной 3 мм под давлением 20–30 МПа. Приготовленные образцы помещались в печь и нагревались до температур обжига со скоростью нагрева 20 °C в минуту, с последующей выдержкой при постоянной температуре. После охлаждения образцов проведен их рентгендифракционный анализ при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометрах ДРОН-3М (Cu$K_\alpha$–излучение) и ДРОН-7 (Co$K_\alpha$–излучение) с фокусировкой по Бреггу-Брентано ($\theta - 2\theta$). Регистрация дифракционных профилей проводилась в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град и временем набора импульсов в каждой точке $\tau$ = 2 с. Обработка рентгенограмм осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы PowderCell, версии 2.3, 2.4 и структурных баз данных PDWin 3.0 и Inorganic Crystal Structure Database.

## Результаты и их обсуждение

На рисунках 1, 2 представлены рентгендифракционные профили, снятые при комнатной температуре, образцов системы (1-$x$)YMnO$_3$ – $x$YCoO$_3$, приготовленных для разных концентраций Co, при температурах обжига $T_1$ = 1150 и $T_2$ = 1000 °C. Пример обработки рентгендифракционного профиля образца с $x$ = 0.1 приведен на рисунке 3. Во всех изученных образцах присутствуют оксид Y$_2$O$_3$ и фаза YMn$_2$O$_5$.

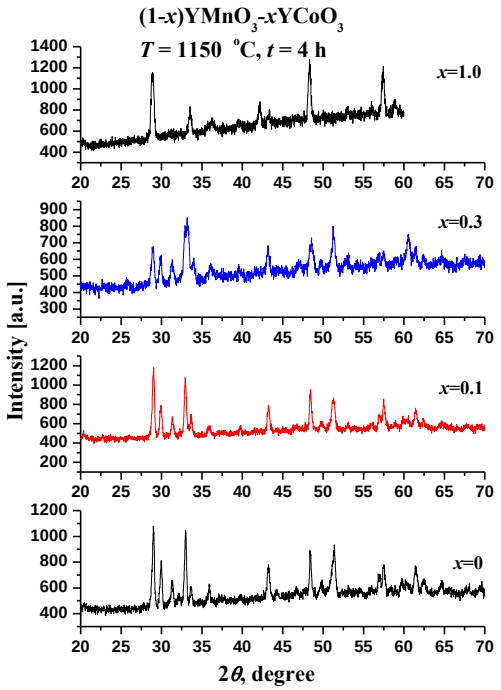



Рисунок 1 – Фрагменты дифракционных профилей образцов (1-$x$)$YMnO_3$ – $x$$YCoO_3$, после отжига при $T_1$ = 1150 °C

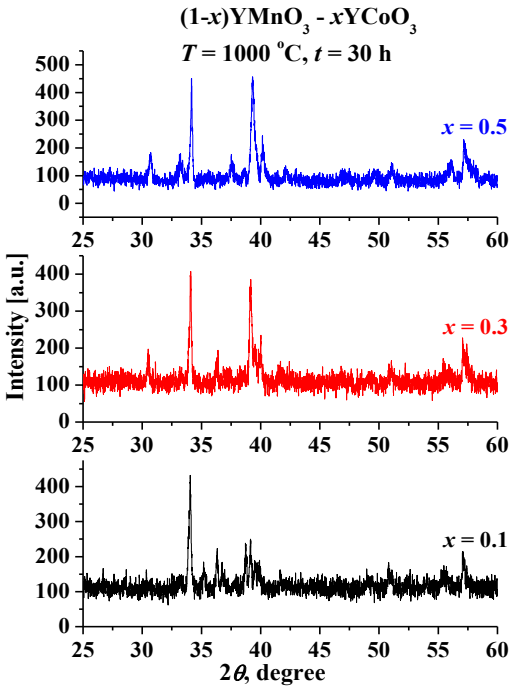
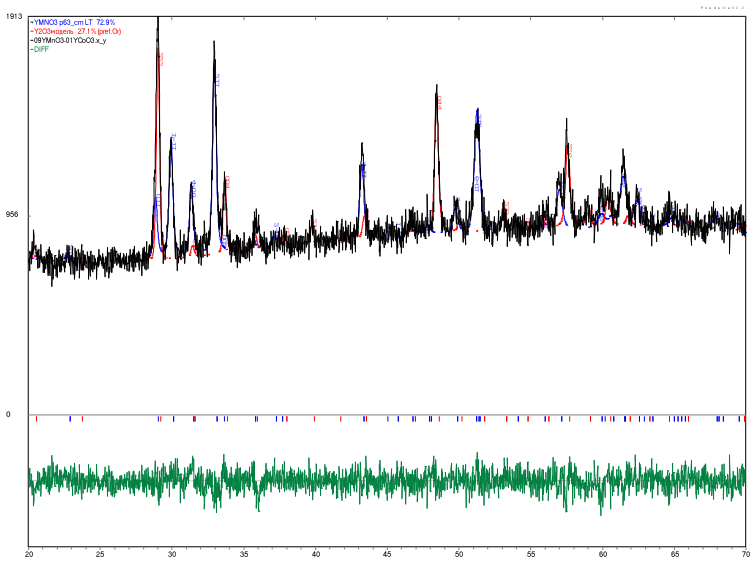



Рисунок 2 – Фрагменты дифракционных профилей образцов (1-$x$)$YMnO_3$ – $x$$YCoO_3$, после отжига при $T_2$ = 1000 °C



**2$\theta$, degree**

Рисунок 3 – Экспериментальный и теоретические рентгендифракционные профили $YMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ($T_1$=1150ºC, τ = 4 ч), $Y_2O_3$ и их разность

В таблице 1 приведены структурные параметры образцов (1-$x$)$YMnO_3$ – $x$$YCoO_3$, приготовленных при $T_1$ = 1150 °C; $t$ = 4 часа, образующихся основных гексагональных и примесных фаз: параметры элементарных ячеек, симметрия и профильные факторы недостоверности. Видно, что содержание гексагональной фазы составляет около 70 %. В

качестве примесей наблюдается кубическая модификация оксида иттрия $Y_2O_3$, содержание которой составляет от 28 и 35 %.

Таблица 1 – Структурные характеристики фаз, образующихся в составах $(1\text{-}x)YMnO_3 – xYCoO_3$ (указаны значения концентраций $x$, концентрации образующихся фаз $C$) после обжига при $T_1$ = 1150 °C; $t$ = 4 часа, параметры ячеек указаны в Å с точностью $\Delta a$, $\Delta c$ = ± 0.001 Å, объем ячеек в Å$^3$

| $(1\text{-}x)YMnO_3 – xYCoO_3$ | | |
|---|---|---|
| $x$ = 0.0 | $x$ = 0.1 | $x$ = 0.3 |
| $Y_2O_3$ ($I23$)<br>29 %<br>$a$ = 10.597 | $Y_2O_3$ ($I23$)<br>28 %<br>$a$ = 10.600 | $Y_2O_3$ ($I23$)<br>35 %<br>$a$ = 10.620 |
| $YMnO_3$ ($P6_3cm$)<br>71 %<br>$a_H$ = 6.145<br>$c_H$ = 11.368<br>$V$ = 61.96 | $YMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ($P6_3cm$)<br>72 %<br>$a_H$ = 6.155<br>$c_H$ = 11.353<br>$V$ = 62.07 | $YMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ ($P6_3cm$)<br>65 %<br>$a_H$ = 6.165<br>$c_H$ = 11.416<br>$V$ = 62.63 |
| $R_p$ = 3.96 % | $R_p$ = 3.60 % | $R_p$ = 4.71 % |

Проведенные исследования показали, что замещение ионов Mn на ионы Co ($0.1 \le x \le 0.3$) не влияет на кристаллическую структуру гексагонального $YMnO_3$, но приводит к увеличению параметра $a_H$ для $x$ = 0.1 и 0.3 и к уменьшению параметра $c_H$ для $x$ = 0.1. Изменение параметров решетки подтверждает, что ионы Co действительно встраиваются в подрешетку ионов Mn.

В [9] анализируются магнитные свойства в большой группе Co-содержащих оксидов. Показано, что среди сложных перовскитов типа $(A'_{1-x}A''_x)CoO_3$ эффекты магнитного упорядочения связаны со спиновым состоянием ионов Co.

## Заключение

Синтезированы и изучены структуры нескольких составов твёрдых растворов $(1\text{-}x)YMnO_3 – xYCoO_3$, в которых определены зависимости структурных параметров от концентрации компонентов. Установлено, что с увеличением содержания Co в твёрдых растворах, объёмы гексагональных ячеек увеличиваются.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## Литература

1. Zhou J.-S., Goodenough J.B. Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides // Phys. Rev. Lett., 2005. V. 94. P. 065501(1-4).
2. Шевчук А.В., Волков А.В., Рудский Д.И., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф. Систематика литературных данных по структурам и свойствам двойных оксидов $ABO_3$ ($A$ – La, Y, Bi; $B$ – Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In). «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Труды Четвертого Международного междисциплинарного симпозиума. Вып. 4.: в 2-х т. – Ростов-на-Дону, Издательство ЮФУ. 2015. Т. 2. С. 282-294.
3. Perovskite oxides for solid oxide fuel cells. / Ed. by Ishihara T. Springer US. 2009. 296 P.

4. Raccah P.M., Goodenough J.B. First order localized-electron – collective electron transition in $LaCoO_3$ // Phys. Rev. 1967. V. 155. P. 932-943.
5. Korotin M.A., Ezhov S.Yu., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A. Intermediate-spin state and properties of $LaCoO_3$. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 5309-5316.
6. Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Grüninger M., Lorenz T., Reutler P., Revcolevschi A. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in $LaCoO_3$. // Phys. Rev. B. 2004. V. 66. P. 020402 (1-4).
7. Knížek K., Jirák Z., Hejtmánek J., Veverka M., Maryško M., Maris G., Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with electronic and spin transitions in $LnCoO_3$. // Eur. Phys. J. B. 2005. V. 47. P. 213-220.
8. K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, B. C. Hauback, H. Fjellvåg. Structure and physical properties of $YCoO_3$ at temperatures up to 1000 K // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 214443.
9. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Savenko B.N. Spin State and Magnetic Transformations in $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$ at High Pressures. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 104431.

# ЗАГРЯЗНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ПОД ВЛИЯНИЕМ АЭРОЗОЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ И АВТОТРАНСПОРТА

**А.С. Саламова, И. Г. Тюрина, С. Н. Сушкова, А.Ю. Нефедова, В.А. Чаплыгин, Т.М. Минкина, А.В. Шаповалов**

*Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1,*
*e-mail: lika-fob@yandex.ru*

Представлены результаты исследования загрязнения естественной травянистой растительности, произрастающей на территории, находящейся под влиянием аэротехногенных выбросов Новочеркасской ГРЭС, одним из самых токсичных полициклических ароматических углеводородов - бенз(а)пиреном. Содержание бенз(а)пирена в надземной и корневой частях растений с 2008 по 2011 гг. в радиусе 20 км вокруг источника эмиссии превышает фоновую концентрацию бенз(а)пирена для травянистых растений - 5 нг/г в 1,4 – 8,7 раз для надземной части и в 2,7 – 12 раз для корневой части. Показано, что накопление бенз(а)пирена в исследуемом степном биоценозе происходило в результате осаждения твердых выбросов Новочеркасской ГРЭС на прилегающие территории и зависело от преобладающего направления ветров. Дополнительным источником эмиссии бенз(а)пирена на изучаемой территории являются выхлопы автотранспорта.

# PLANT CONTAMINATION BY AEROSOL EMISSION OF INDUSTRIAL ENTERPRISES AND VEHICLES

**A.S. Salamova, I.G. Tyrina, S.N. Shushkova, A.Yu. Nefedova, V.A. Cgapligin, T.M. Minkina, A.V. Shapovalov**

*[1]Southern Federal University, Academy of Biology and Biotechnology, 344090, Rostov-on-Don, Stachki Avenue 194/1, E-mail: lika-fob@yandex.ru*

Determination of benzo(a)pyrene in natural herbaceous vegetation in technogenic territory of Novocherkassk Power Station by high-performance liquid chromatography.

The regularities of benzo[a]pyrene (BaP) accumulation and its distribution in the herbaceous vegetation being under the influence of aerotechnogenic emissions of the power complex enterprise, were revealed on the basis of long-term monitoring researches for the first time. The BaP highest accumulation of plants in the territory located to 5 km a source of pollution in the direction of prevailing winds was established. The accumulation of BaP in the investigated steppe biocenosis occurred as a result of precipitation of solid emissions of NPS in the neighborhood and was dependent on the prevailing wind direction.

**Введение.** Актуальность комплексных исследований поведения бенз(а)пирена (БаП), главного маркера загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), в растениях обусловлена повышенной опасностью и масштабностью загрязнения почвенного и растительного покрова этим соединением. Обобщение специфики накопления и трансформации самого опасного органического поллютанта в растениях позволит предотвратить токсикацию живых организмов высокотоксичными и канцерогенными метаболитами, найти пути фитомелиорации и самовосстановления окружающей среды [1].

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования изучались растения территорий, прилегающие к Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС), предприятию I класса опасности. НчГРЭС является одной из крупнейших тепловых электростанций России, общий объем выбросов которой составляет более 90 тысяч тонн в год, из них около 10% приходится на долю ПАУ [2, 3]. Мониторинговые площадки были заложены в 2000 году и расположены на разном удалении от НчГРЭС (1-20 км) (рис. 1).

По линии преобладающего направления розы ветров образцы отбирались в почвах мониторинговых площадок № 4, № 8, № 9, № 10, а также вокруг источника эмиссии поллютанта № 1, № 2, № 3, № 5, № 6, № 7 (рис. 1). Условие расположения мониторинговых площадок – наличие целинного почвенного покрова, либо залежи. Основная часть растительности мониторинговых площадок представлена дикорастущей травянистой растительностью семействами Астровые (*Asteraceae*) и Мятликовые (*Poaceae*): амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisiifolia L.*), полынь австрийская (*Artemisia austriaca Pall. ex. Wild.*), тысячелистник благородный (*Achillea nobilis L.*), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus L.*), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare L.*), пырей ползучий (*Elytrigia repens (L.) Nevski.*).Для определения содержания БаП образцы естественной травянистой растительности отбирались ежегодно во второй декаде июня в фазу массового цветения и анализировали на содержание БаП. В данной работе представлены средние данные по содержанию БаП в растительности исследуемой территории за 4 года с 2008 по 2011 гг.

Извлечение БаП из растительных образцов исследуемых объектов проводилось стандартным методом с использованием гексана [4]. Количественное определение БаП в экстрактах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с помощью жидкостного хроматографа Люмахром с спектрофлуориметрическим детектором (СФЛД 2310 Флюорат-02-Панорама) в соответствии с требованиями, установленными международным стандартом ИСО 13877 [5].

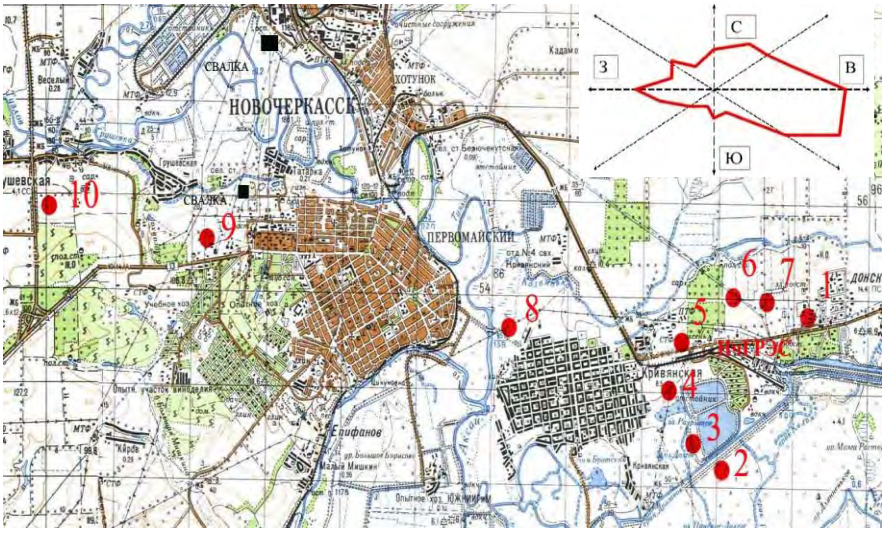



Рис. 1. Карта-схема расположения мониторинговых площадок в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС

***Результаты исследований.*** По результатам исследования (табл. 1) содержания БаП в растениях с 2008 по 2011 гг. показано, что содержание поллютанта в надземной части растений в радиусе 20 км вокруг источника эмиссии выше фоновой концентрации БаП для травянистых растений – 5 нг/г [6, 7] и колеблется от 7,0 до 43,7 нг/г, а в корневой части растительности – от 13,3 до 57,9 нг/г. Максимальная степень накопления БаП в надземной и корневой частях растительности наблюдается в растениях мониторинговой площадки № 4, наиболее близко расположенной к НчГРЭС по линии генерального направления ветра (рис. 1). Соотношение содержания поллютанта в корнях к его содержанию в надземной части травянистой растительности площадки № 4 самое низкое (табл. 1). Это свидетельствует о том, что растения, произрастающие на данном участке, испытывают наибольшую техногенную нагрузку под влиянием аэрозольных выбросов предприятия. Следует отметить, что содержание БаП в корнях растений на всех мониторинговых площадках, выше, чем в вегетативной части (табл. 1). Наблюдается накопление БаП в растениях, произрастающих на расстоянии до 5 км от источника эмиссии, что указывает на антропогенный источник поступления поллютанта [7, 8].

Таблица 1. Содержание БаП в естественной травянистой растительности мониторинговых площадок

| Номер площадки мониторинга | Удаление и направление от источника загрязнения | Надземная часть растений, нг/г | Корневая часть растений, нг/г | Отношение корневой к надземной частях растений | Превышение фонового содержания в надземной части растений |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 С-В | 32,2±1,8 | 42,3±2,8 | 1,3 | 6,4 |
| 2 | 3,0 Ю-З | 19,3±1,1 | 23,0±2,1 | 1,2 | 3,9 |
| 3 | 2,7 Ю-З | 28,0±2,0 | 38,5±2,7 | 1,4 | 5,6 |
| 4 | 1,6 С-З | 43,7±3,4 | 57,8±3,9 | 1,3 | 8,7 |
| 5 | 1,2 С-З | 30,2±2,8 | 52,7±4,4 | 1,7 | 6,0 |
| 6 | 2,0 С | 12,3±0,8 | 17,6±1,5 | 1,4 | 2,5 |
| 7 | 1,5 С | 13,8±1,0 | 19,2±1,6 | 1,4 | 2,8 |
| 8 | 5,0 С-З | 28,7±2,1 | 39,5±2,1 | 1,4 | 5,7 |
| 9 | 15,0 С-З | 7,0±0,4 | 13,3±0,7 | 1,9 | 1,4 |
| 10 | 20,0 С-З | 14,5±1,1 | 21,7±1,7 | 1,5 | 2,9 |

Таким образом, проведенные исследования показали, что накопление БаП в исследуемом степном биоценозе происходило в результате осаждения твердых выбросов НчГРЭС на прилегающие территории, и зависело от преобладающего направления ветров.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта* № 16-35-00347

Список литературы

1. Павлова, Н.А. Растения и химические канцерогены. Значение растворимости бенз(а)пирена в воде для перехода его из почвы в растения / Павлова Н.А., Донина И.Л. // Наука. – Л., 1979. – С. 99-100.
2. Экологический мониторинг почв Ростовской области, находящихся в зоне действия НчГРЭС: Заключительный отчёт / Ростов н/Д, 2005. – 138 с.
3. Горобцова, О.Н. Содержания 3,4- бенз(а)пирена в растительности, расположенной в зоне влияния НчГРЭС / О.Н. Горобцова, О.Г. Назаренко, Т.М. Минкина, Н.И. Борисенко // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. – 2006. – №. 3. – С. 63-66.
4. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси: РД 52.10. 556-95: утв. Росгидрометом 04.08.1995.: ввод. в действие с 11.10.2002. – Государственный океанографический институт.
5. ISO 13877. Качество почв – определение полициароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – введ. 2006-10-01. – 21 с.
6. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояние природной среды / Ю. А. Израэль. – М.: Гидрометеоиздат., 1984. – С. 355-356.
7. Дурмишидзе, С.В. Усвоение 3,4-бенз(а)пирена -7,10-14С корнями однолетних растений. Растения и химические канцерогены / С.В. Дурмишидзе, Т.В. Девдариани и др. // Наука. – Л., 1979. – С.87-88.
8. Галиулин, Р.В. Особенности поведения стойких органических загрязнителей в системе атмосферные выпадения – растение / Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин // Агрохимия. – 1999. – № 12. – С. 69-77.

# RAMAN STUDIES OF STOICHIOMETRIC AND CONGRUENT LITHIUM NIOBATE CRYSTALS AT TEMPERATURES WITHIN THE 100-400 K RANGE

**N.V. Sidorov[1], M.N. Palatnikov[1], A.A. Kruk[1], A.A. Yanichev[1] , B.N. Mavrin[2], K. Bormanis[3]**

[1]*Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Russian Academy of Sciences, Kola Science Center, Apatity,184209 Russia*
*E-mail:sidorov@chemy.kolasc.net.ru*
[2] *Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow, 142190 Russia*
*E-mail : bnmavrin@mail.ru*
[3]*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia*
*E-mail:bormanis@cfi.lu.lv*

## ABSTRACT

Raman spectra studies of congruent and stoichiometric $LiNbO_3$ crystals in the 100–400 K temperature range are reported. The width of the $A_1$(TO) band of $Li^+$ exhibits a notably weaker dependence on temperature compared with that of the $A_1$(TO) of $Nb^{5+}$. Dependence on the temperature of the intensity of the bands of fundamental vibrations is found to be not monotonous while the intensity of the "excessive bands" is a strictly linear function of temperature.

**Keywords**: Lithium niobate, Raman spectrum, optical damage, lattice vibrations.

## INTRODUCTION

The ferroelectric lithium niobate ($LiNbO_3$) crystal is one of the most demanded nonlinear optical materials for recording, transformation, and processing of optical information [1–4]. Perfectness of the structure of $LiNbO_3$ crystals nominally pure and containing modifying admixtures regarding the ways they are obtaining is also of considerable interest in the context of the existing technological problems of the manufacturing of highly perfect optical single crystals of predetermined properties [5, 6].

Raman spectra of different scattering geometries of a congruent $LiNbO_3$ crystal ($R$ = 0.946) comprise a series of low-intensity "extra" bands that do not belong to fundamental vibrations of the crystal lattice [3, 7–10] the reasons of the appearance of which in the Raman spectrum of $LiNbO_3$ crystals are extensively discussed [3, 7, 8, 11].

Attention has been drawn [7, 8] to the suggestion that the presence of superfluous bands in Raman spectrum of $LiNbO_3$ crystals might be a manifestation of subtle features of the ordering of structural units of the cation sub-lattice along the polar axis of the crystal. The superfluous bands have are mainly observed in scattering geometries of symmetric vibrations of cations, namely, the stretching $A1$(TO) vibrations of cations along the polar axis of the crystal while not being observed in scattering geometries of the $E$(TO, LO) vibrations of cations proceeding in the direction perpendicular to the polar axis of the crystal, which means that ordering of the structural units of the cation sub-lattice along the polar axis of the $LiNbO_3$ crystal plays a significant role in the features of the vibrational spectrum.

Studies of the behaviour of the spectra of compositionally diverse crystals with temperature are considerably important for evaluation of the degree of the structural perfectness. Presented here is a comparative study of the behaviour of main parameters of Raman bands with temperature in stoichiometric ($R$=1) and congruent $LiNbO_3$ single crystals.

## EXPERIMENTAL

Stoichiometric and congruent lithium niobate crystals were grown from a melt of $Li_2O$–$Nb_2O_5$ with 58.6 mol % $Li_2O$ and from a congruent melt in ambient atmosphere by Czochralski method on a Crystal-2 setup. In details the techniques of batch preparation and crystal growth of different compositions is described elsewhere [5, 12].

The specimens in the shape of plates of the size of ~ 2×10×10 $mm^3$ were cut with edges parallel to the crystallographic axes *X*, *Y*, and *Z* (*Z* is the polar axis of the crystal). The faces of parallelepipeds were thoroughly polished.

A Linkam THMS600 camera with cooling by liquid nitrogen vapour was employed in the studies the spectra being excited by a Spectra Physics, 2018-RM argon-ion laser radiation of 514.5 nm (P=3 mW) from and were registered with resolution of 1 $cm^{-1}$ by a Horiba Jobin T64000 spectrograph. The frequency and bandwidth were fixed with the accuracy of ±1.0 and ±3.0 $cm^{-1}$, respectively, while the intensity – within 5%.

## RESULTS AND DISCUSSION

The general pattern of the Raman spectra of $LiNbO_3$ crystal is given in [3]. Figs. 1a and 1b show in more detail certain fragments of spectra measured at different temperatures, in which the superfluous lines can be clearly seen. The experimentally obtained main Raman band parameters of the congruent and stoichiometric crystals at 100 K are summarised in Table 1. Assignments and calculations of data of the $A_1$(TO) vibrations active in the $Y(ZZ)Y$ and $E$(TO) vibrations – in the $Y(ZX)Y$ geometries are taken from published references. The observed superfluous bands in Table 1 are marked with upper index 1. As seen from Table 1, the Raman bands of the stoichiometric crystal the cation sub-lattice of which compared with the congruent crystal is more ordered, are much narrower than their analogues of the congruent crystal; moreover, the superfluous bands are absent in the spectrum of the stoichiometric crystal.

Table 1.

Main parameters of lines (frequency ν, $cm^{-1}$; width S, $cm^{-1}$; and intensity I, rel. units) in the Raman spectra of congruent (congr.) and stoichiometric (stoich.) $LiNbO_3$ crystals that correspond to vibrations of the A1(TO) and E(TO) symmetry species at T = 100 K.

| Experiment, this work | | $A_1$(TO) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $1A_2$(TO) | $1A_1$(TO) | $2A_1$(TO) | $2A_2$(TO) | $3A_1$(TO) | $3A_2$(TO) | $4A_2$(TO) | $4A_1$(TO) | | $5A_2$(TO) |
| ν,$cm^{-1}$ | stoch. | | | | 256 | 275 | | 335 | | | 630 | | |
| | congr. | $104^1$ | $120^1$ | | 254 | 276 | $330^1$ | 333 | | | 632 | $694^1$ | $880^1$ |
| S, $cm^{-1}$ | stoch. | | | | 13,2 | 8,4 | | 6,1 | | | 21,3 | | |
| | congr. | 25,9 | 34,4 | | 12,6 | 8,3 | 21,6 | 6,9 | | | 16,7 | 35,8 | |
| I, rel.units | stoch. | | | | 10491 | 3429 | | 2720 | | | 664 | | |
| | congr. | 170 | 180 | | 16441 | 4956 | 897 | 2330 | | | 1270 | 1685 | |
| Calculations[14] | | | | $220^2$ | 239 | 320 | $321^2$ | 381 | $432^2$ | $462^2$ | 607 | | $893^2$ |
| [13] | | | | $153^2$ | 208 | 279 | $287^2$ | 344 | $417^2$ | $439^2$ | 583 | | $883^2$ |
| [15] | | | | | 239 | 271 | | 328 | | | 633 | | |

| Experiment, this work | | E(TO) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1E(TO) | 2E(TO) | 3E(TO) | 4E(TO) | 5E(TO) | 6E(TO) | 7E(TO) | 8E(TO) | 9E(TO) |
| ν,$cm^{-1}$ | stoch. | 152 | 180 | 237 | 262 | 322 | 368 | 435 | 579 | 610 |
| | congr. | 151 | | 235 | 264 | 320 | 370 | 430 | 581 | |
| S, $cm^{-1}$ | stoch. | 6,9 | | 6,9 | 10,7 | 9,6 | 20,2 | 9,1 | 16,6 | |
| | congr. | 6,2 | | 6,4 | 8,6 | 9,1 | 19,3 | 8,9 | 16 | |
| I, rel.units | stoch. | 8359 | | 10491 | 3429 | 6998 | 2996 | 2720 | 8359 | |
| | congr. | 8495 | | 16441 | 4956 | 14585 | 4894 | 3611 | 14585 | |
| Calculations[14] | | 157 | 214 | 269 | 349 | 419 | 423 | 446 | 605 | 690 |
| [13] | | 151 | 167 | 236 | 307 | 334 | 352 | 432 | 526 | 617 |
| [15] | | 163 | 200 | 249 | 267 | 324 | 372 | 424 | 572 | 619 |

Lattice dynamics of the $LiNbO_3$ crystal has been analysed both by ab-initio methods [13, 14] and in the valence–force field approximation [15]. Results of ab-initio calculations of frequencies and shapes of vibration bands, coordinates of atoms, and unit cell parameters have been proved being close to experimental data [13, 14]. Frequencies of fundamental vibrations in the centre of the Brillouin zone of $A_1$(TO), $E$(TO), $A_2$(TO) and vibration species (upper index 2) calculated from first principles [13, 14] are presented in Table 1. Unfortunately, in the valence–force field approximation [15] to calculate frequencies of the vibrations of $A_2$ symmetry forbidden by the selection rules is not possible. According to the calculations of the shapes of vibration bands [13. 14],

displacements of certain particular ions predominantly contribute to fundamental lattice vibrations of the $A_1$(TO) and $E$(TO) symmetry. Thus, the 239 $cm^{-1}$ $A_1$(TO) vibration (Table 1) predominantly involves displacements of $Nb^{5+}$ and $O^{2-}$ ions in opposite directions along the $Z$ axis. The 320 $cm^{-1}$ $A_1$(TO) vibration (Table 1) predominantly involves displacements of $Li^+$ and $Nb^{5+}$ ions along the $Z$ axis. The 381 and 607 $cm^{-1}$ $A_1$(TO) vibrations (Table 1) predominantly involve displacements of $O^{2-}$ ions in the plane perpendicular to the $Z$ axis [13–15]. It should be noted that vibrations of $E$(TO) symmetry have a much more mixed character compared with vibrations of the $A_1$(TO) symmetry [13–15].

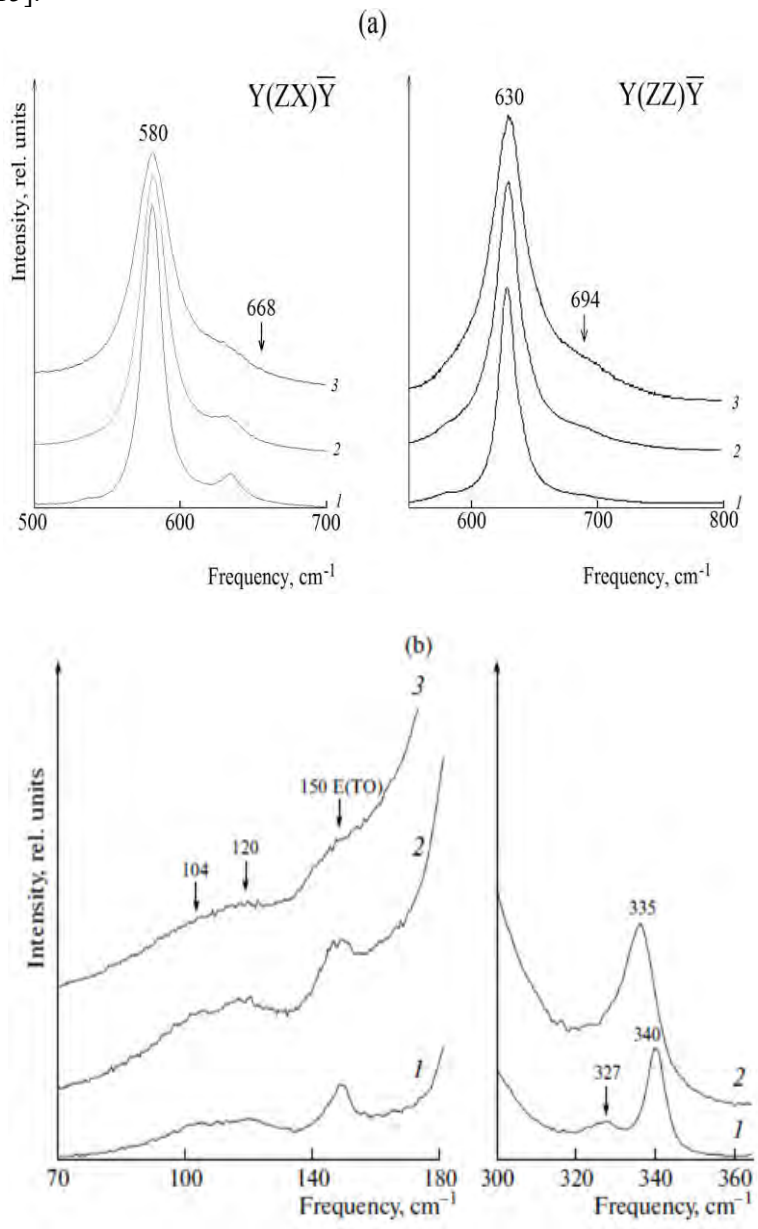



Figure 1. Temperature changes in the Raman spectrum of a congruent $LiNbO_3$ crystal, superfluous lines are indicated by arrows. Curves in (a): $T$ = (*1*) 100, (*2*) 280, (*3*) 440. Left: $E$(TO) vibrations measured in the $Y(ZX)Y$ scattering geometry; right: $A_1$(TO) vibrations measured in the $Y(ZZ)Y$ scattering geometry. Curves in (b): T= (1) 100, (2) 280, and (3) 440. $A_1(T)$ vibrations measured in the $Y(ZZ)Y$ scattering geometry along with a superfluous $E$(TO) line at 150 $cm^{-1}$ are shown.

The spectra of real congruent crystals in the range of superfluous frequencies registered in the $Y(ZZ)Y$ scattering geometry differ from the calculated spectrum (Table 1). The weak $E$(TO) at 610 and 180 $cm^{-1}$ detected in ordered stoichiometric crystals laying on the wings of strong bands in spectra of congruent crystals are masked by structural disordering effects and hardly observable while much more bands than allowed in scattering geometry for $A_1$(TO) vibrations exclusively are present.

In spectra of congruent crystals measured by different authors at $T$ = 293 K [3, 7–10, 16-20], low-intensity super-fluous bands have been reliably observed at 85, 92, 103, 117, 187, 305, 331, 412, 477, 535, 605, 668, 690, 739, 743 and 825 $cm^{-1}$. In particular, in the spectra of crystals used in the present study a low-intensity band at 694 $cm^{-1}$ is clearly observed on the wing of the strong band of 630 $cm^{-1}$ frequency (Fig. 1a, Table 1) the contradictory interpretations of which are being discussed [3, 7-9, 21].

In addition, near the band of 340 $cm^{-1}$ ($3A_1$(TO), Table 1) a weak band of 327 $cm^{-1}$ is observed at low temperatures (100 K) masked by structural disordering effects at higher temperatures and is not seen in the spectrum (Fig. 1b).

A weak band is detected at 120 $cm^{-1}$ (Fig. 1b) corresponding to vibrations of quasi-particles, two-particle states of acoustic phonons of total wave vector equal to zero [3].

The superfluous bands in Raman spectrum may appear due to ideal ordering of structural units of the cation sub-lattice along the polar axis being randomly disrupted by $Nb_{Li}$ defects. Under certain conditions it can change the symmetry of vibrations [22, 23]. In such a case the bands of fundamental vibrations broaden and deform, which is observed at decreasing the value of the Li/Nb ratio $R$ (Table 1). Interruptions of lattice ordering may also lead to dephasing of crystal vibrations [23] in which case the relevant atoms in unit cells cease moving in phase. Statistically the random dephasing of phonons by defects can be described by spatial decay coefficients $\chi = 1/l$ of waves, where $l$ is the average distance between defects [23]. The decay leads to broadening of bandwidths due to violation of the conditions of radiation interference in the crystal in the course of scattering. At higher concentrations of randomly arranged $Nb_{Li}$ defects in the structure, the Brillouin zone "unfolds" and not only frequencies of optical branches limited to $k = 0$ are active in the Raman spectrum (with intensity proportional to the concentration of defects), but other Brillouin zone frequencies determined by the scatter of the wave vector $|\Delta k| \sim 2\pi/l$ as well [23]. Taking into account the small dispersion of optical branches [3], this can lead to appearance of rather narrow additional (superfluous) bands not provided by selection rules for the alleged space group of the given crystal.

Main parameters of only 4 superfluous bands of frequencies of 104, 120, 330, and 694 $cm^{-1}$ (Table 1, Fig.2) have been successfully measured in the present study. The frequencies and widths of all bands do not experience anomalies and are linear functions of the temperature in the examined range, however notably different to $A_1$(TO) and $E$(TO) vibrations of stoichiometric and congruent crystals (Fig. 3 and Fig. 4). Moreover, no exponential dependence of bandwidths characteristic to activation mechanism (hops or reorientations of structural units between equilibrium positions) has been observed. Attention should be drawn to the noticeably different temperature dependences of the widths of $1A_1$(TO) and $2A_1$(TO) bands (Table 1, Fig. 3). Extraordinarily, the width of the $2A_1$(TO) band in accordance with calculations [13, 14] attributed to vibrations with predominant participation of $Li^+$ ions along the $Z$ axis, has a much weaker dependence on temperature compared with $1A_1$(TO) and $4A_1$(TO) bands of vibrations along the polar axis predominantly involving of $Nb^{5+}$ ions and symmetric vibrations of $O^{2-}$ ions of oxygen octahedrons perpendicular to the polar axis. This indicates that anharmonicity of both vibrations is considerably stronger than compared with vibrations of $Li^+$ ions along the polar axis. It is, vibrations of the heavy $Nb^{5+}$ cations in the oxygen octahedrons in the $LiNbO_3$ structure are more anharmonic than vibrations of the light $Li^+$ ions, which is rather unusual.

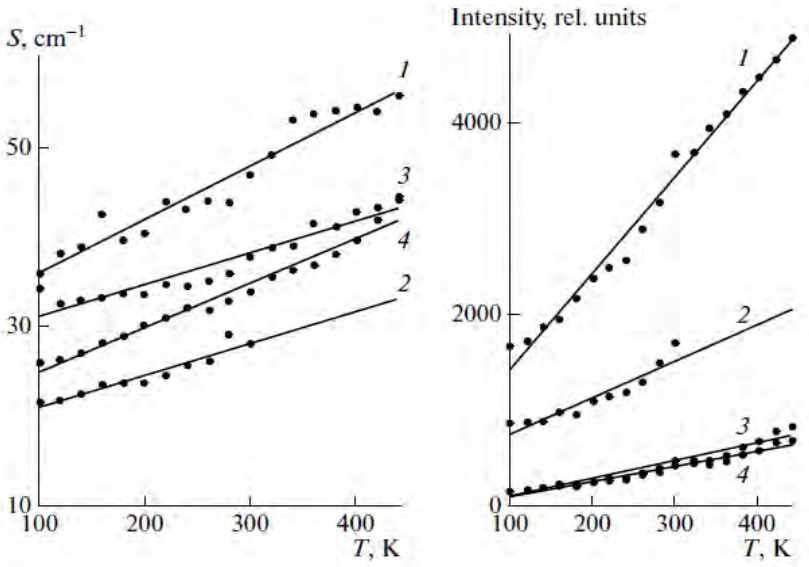


Figure 2. Temperature dependences of widths ($S$) and intensities of superfluous lines at (*1*) 694, (*2*) 330, (*3*) 120, and (*4*) 104 $cm^{-1}$ measured in the $Y(ZZ)Y$ scattering geometry.

Ab-initio calculations of lattice dynamics, frequencies, and shapes of vibrations have shown that the vibrations of $Nb^{5+}$ and $O^{2-}$ ions are strongly mixed, which can be mainly caused by an anharmonic potential of the oxygen atom in the crystal. Anharmonicity of the contribution of $O^{2-}$ ions is evidenced by a strong dependence of the bandwidth of $4A_1$(TO) vibrations of $O^{2-}$ ions on temperature similar to the temperature dependence of the bandwidth of $1A_1$(TO) (Fig.3).

Furthermore, the slope angle δ of the temperature dependence of the widths of $1A_1$(TO) and $4A_1$(TO) bands in the stoichiometric crystal is smaller than in the congruent crystal (tgδ = 0.64 and 0.86, respectively). The values of the slope angle for the temperature dependences of the bandwidths corresponding to fundamental vibrations of $E$(TO) symmetry are roughly the same for all bands.

Broadening of the $1A_1$(TO) and $4A_1$(TO) bands indicates that, with the increase of temperature, the unit cell predominantly expands in the direction of the polar axis, as confirmed by X-ray data: parameter $c$ of the unit cell of the congruent crystal is greater compared with the stoichiometric crystal [3, 4]. Intensity of superfluous lines in Raman spectrum increases simultaneously with broadening of bands corresponding to $A_1$(TO) fundamental vibrations (Fig.2).

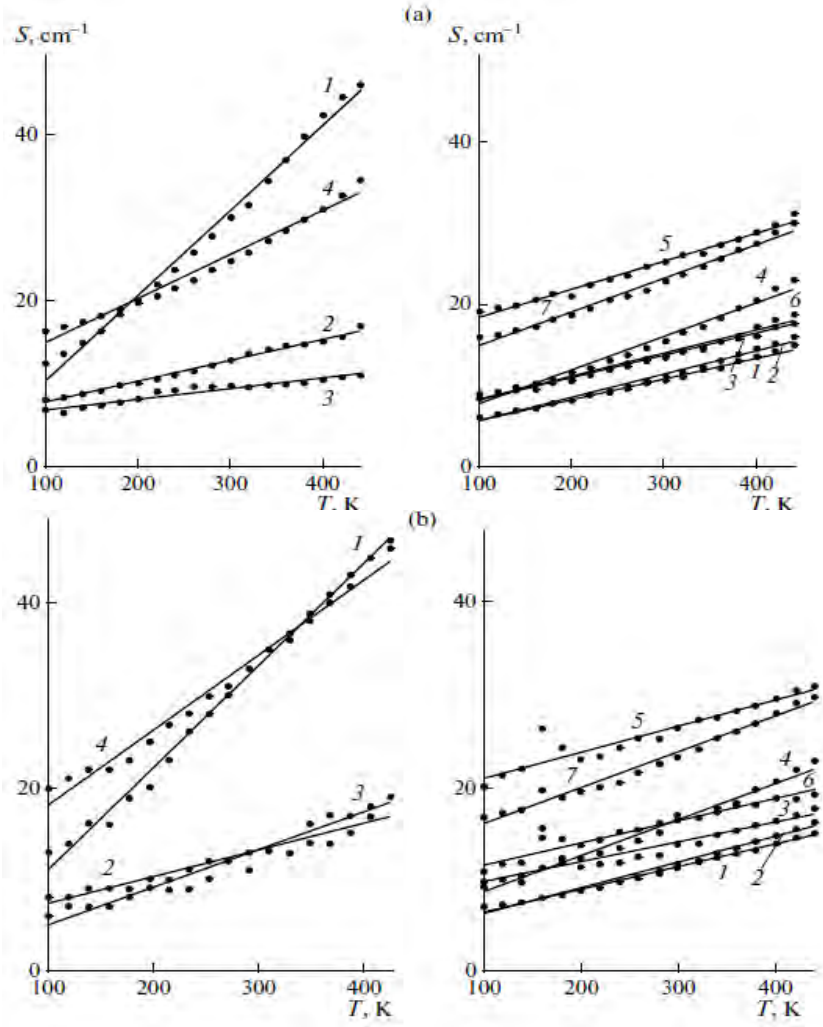



Figure 3. Temperature dependences of widths ($S$) of lines that correspond to fundamental lattice vibrations in the Raman spectra of (a) congruent and (b) stoichiometric $LiNbO_3$ crystals. Lines on the left: (*1*) $1A_1$(TO), (*2*) $2A_1$(TO), (*3*) $3A_1$(TO), and (*4*) $4A_1$(TO) vibrations; lines on the right: (*1*) $1E$(TO), (*2*) $3E$(TO), (*3*) $4E$(TO), (*4*) $5E$(TO), (*5*) $6E$(TO), (*6*) $7E$(TO), and (*7*) $8E$(TO) vibrations.

The intensities of the majority of fundamental vibration bands in Raman spectra of the congruent and stoichiometric crystals are non-monotonous functions of temperature (Fig. 4) while the temperature dependence of the intensity of superfluous lines is strictly linear (Fig. 2). This can be explained by clusters and microstructures distributed over the volume of the crystal and are inevitably present in the phase of a varying composition of the ferroelectric $LiNbO_3$ [3, 4, 24, 25]. In this case, the boundaries and the structure of clusters and micro-size elements are capable of deforming upon the change of temperature and composition. In particular, the clusters and micro-structures are reliably observed in $LiNbO_3$ crystals of different compositions by the laser conoscopy [26, 27]. The electrons in nominally pure crystals localise on these defects; therefore, they play an extremely important role in the formation of the photorefractive effect [3, 28]. As shown by computer simulation [25, 29], formation of a cluster in the $LiNbO_3$ crystal is compleme-nted by a considerable rearran-gement of the structure not only inside the cluster, but also in the crystal matrix at rather long distances from the cluster. In this case, ions occupy low-symmetry positions, which leads to appearance of dipole moments and changes of spontaneous polarisation. In addition, this can give rise to bands of the $A_2$ symmetry forbidden by selection rules in the ideal structure of the $LiNbO_3$ crystal.

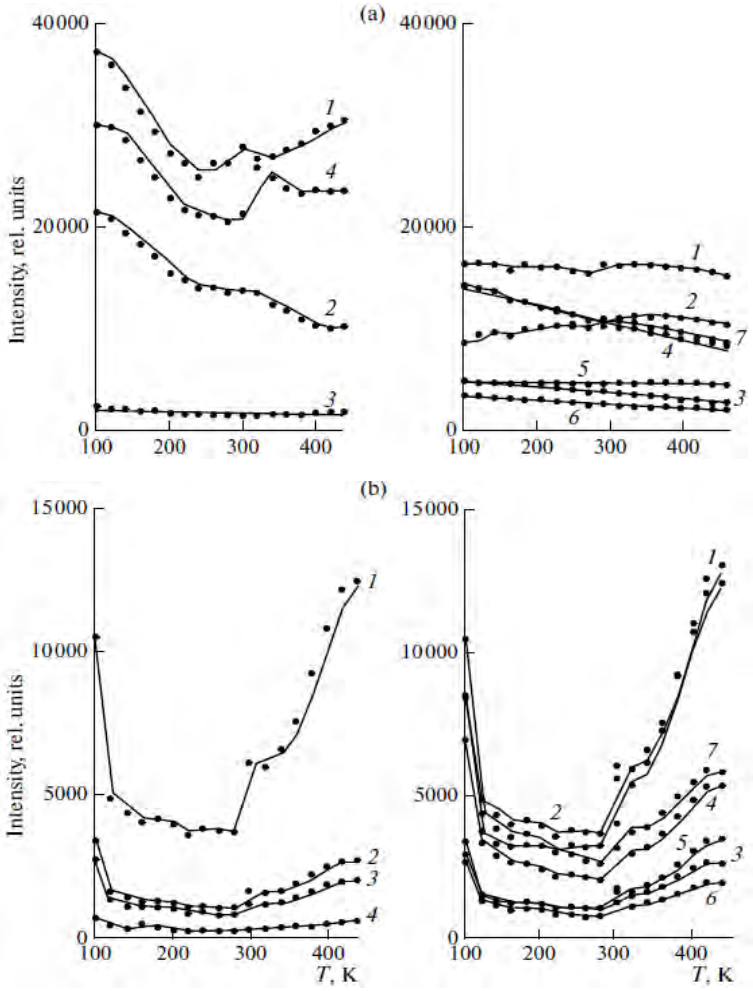



Figure 4. Temperature dependences of intensities of lines that correspond to fundamental lattice vibrations in the Raman spectra of (a) congruent and (b) stoichiometric $LiNbO_3$ crystals. The enumeration of the curves is the same as in Fig. 3.

## CONCLUSIONS

The spectrum of the stoichiometric crystal comprises bands of fundamental lattice vibrations only. Low-intensity superfluous bands of $A_2$ symmetry vibrations forbidden by selection rules and of two-particle acoustic phonon states of the total wave vector equal to zero are observed in the spectra of congruent crystals. The frequencies and widths of all Raman bands in the 100– 450 K range exhibit a linear dependence on temperature. The temperature dependence of the width of the $2A_1$(TO) band of $Li^+$ ion vibrations along the polar axis, is much weaker compared with that of the $1A_1$(TO) band of $Nb^{5+}$ ion vibrations along the polar axis suggesting a stronger anharmonicity of $Nb^{5+}$ vibrations. The anharmonicity of the $1A_1$(TO) vibrations is likely due to a substantial contribution of the $O^{2-}$ ions vibrations of which characterised by an anharmonic potential calculated from the first principles are mixed with vibrations of $Nb^{5+}$. As evidenced by the strong temperature dependence of the bandwidth of $4A_1$(TO) vibrations of $O^{2-}$ ions in direction perpendicular to the polar axis, which is close to that of the $1A_1$(TO) bandwidth. Intensity of the bands of fundamental vibrations is not a monotonous function of temperature while the intensity of superfluous bands is a strictly linear function of the temperature.

## REFERENCES


1. Gunter P. Photorefractive Materials and Their Applications // Berlin: Springer, 2007. 640 p.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching // Berlin: Springer, 2008.
3. Sidorov N.V., Volk T.R., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectrum and Polarons // M.: Nauka, 2003. 256 p. (in Russian).
4. Kuz'minov Yu.S. Electrooptical and Nonlinear Optical Lithium Niobate Crystal // M.: Nauka, 1987. 232 p. (in Russian).
5. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Crystal Growth 2006. 291. 390-397.
6. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The Search of Homogeneity of $LiNbO_3$ Crystals Grown of Charge with Different Genesis // Crystal Growth. 2014. 386. 113-118.

7. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Serebryakov Yu.A., Lebedeva E.L., Kalinnikov V.T. Features of the Structure, Properties and Raman Spectra of Lithium Niobate Crystals of Different Chemical Composition // Neorg.Mater. 1997. 33. 4. 496-506.
8. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T. Raman Spectra and Features of the Crystal Structure of Lithium Niobate // Opt. Spektrosk. 1997. 82. 1. 38-45.
9. Gorelik V.S. Research of Related and Continual State of Dielectric Crystals by Means of Raman Specroscopy // Proc. Phys. Inst. AN SSSR. 1982. 132. 15-140.
10. Sidorov N.V., Mavrin B.N., Chufyrev P.G., Palatnikov M.N. Phonon Spectra of Lithium Niobate Single Crystals // Ed. by V.T. Kalinnikov. Apatity: KNTsRAN, 2012. 214 p. (in Russian).
11. Surovtsev N.V., Malinovskii V.K., Pugachev A.M., Shebanin A.P. The Nature of the Low-Frequency Raman Scattering in Congruent Lithium Niobate Crystals // Sol. St. Phys. 2003. 45. 3. 505–512 (in Russian).
12. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Shcherbina O.B., Kalinnikov V.T. Granulated Charge for Growing Single Crystals of Lithium Niobate // J. Adv. Mat. 2011. 2. 93–97.
13. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab-initio Structure and Zone-Center Phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. B. 2000. 61. 8806-8813.
14. Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. Ab-initio Calculations of Phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. B. 2000. 61. 272-278.
15. Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. Raman Spectroscopy of Lithium Niobate and Lithium Tantalate. Force Field Calculations // J. Phys. Chem. Solids 1999. 60. 819-825.
16. Barker A.S., Loudon R. Dielectric Properties and Optical Phonons in $LiNbO_3$ // Phys. Rev. 1967. 158. 2. 433-445.
17. Kaminov I.P., Johnston W.D. Qualitative Determination of Sources of the Electro-Optic Effect in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1967. 160. 3. 519-524.
18. Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. Directional Dispersion and Assignment of Optical Phonon in $LiNbO_3$ // Z. Naturforsch. 1972. 27A. 1187-1192.
19. Nippus M. Relative Raman-Intensitaten der Phononen von $LiNbO_3$. // Z. Naturforsch. 1976. 31A. 1. 231-235.
20. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. Raman Spectra and Directional Dispersion in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Stat. Sol. (b) 1987. 141. 287-300.
21. Voron'ko Yu.K., Kudryavtsev A.B., Osiko V.V., Sobol'A.A., Sorokin E.V. The Study of Phase Transformations in Lithium Niobate and Tantalate by Means of Raman Spectroscopy // Sol. St. Phys. 1987. 29. 5. 1348-1355 (in Russian).
22. Zhizhin G.N., Mavrin B.N., Shabanov V.F. Optical Vibrational Spectra of Crystals // Ed. by G.N. Zhizhin. Moscow: Nauka, 1984. 232 p. (in Russian).
23. Maradudin A. Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals // New York: Academic; 1966. Moscow: Mir, 1968. 410 p.
24. Chufyrev P.G., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A. The Manifestation of the Structural Features of Lithium Niobate Single Crystals of Different Composition in the Raman Spectra // Opt. Spektrosk. 2008. 105. 6. 994-1000.
25. Voskresenskii V.M., Starodub O.R., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Mavrin B.N. Simulation of Cluster Formation in the Nonlinear Optical Crystal of Lithium Niobate // Kristallografiya 2011. 56. 1. 26-32 (in Russian).
26. Pikoul O.Y., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Makarova O.V. Laser Conoscopic Research Technique for Single Crystals $LiNbO_3$:Mg // J. Modern physics 2013. 4. 12–17.
27. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Kruk A.A., Yanichev A.A., Makarova O.V., Teplyakova N.A., Pikoul O.Yu. The Optical Properties of $LiNbO_3$:Mg(5.21) and $LiNbO_3$:Fe(0.009):Mg(5.04) mol.% Crystals // Opt. Spektrosk. 2014. 116. 126-132.
28. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T. Microstructural Defects and Manifestation of Photorefractive Effect in a Ferroelectric Single Crystal of Lithium Niobate // Dokl. RAN 2011. 441. 2. 209-213 (in Russian).
29. Voskresenkii V.M., Starodub O.R., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T.: Simulation of Energy Equilibrium Clusters in a Crystal of Lithium Niobate // Dokl. RAN 2014. 454. 5. 553-555.

# РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕЛАКСОРНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ЦТС

**Е.И. Ситало[1], В.Г. Гавриляченко[2], Г.М. Акбаева[1], Е.М. Панченко[1]**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"*
*[1]Научно-исследовательский институт физики*
*[2]Физический факультет*
*e-mail:sitalo@sfedu.ru*

Приведены результаты исследования диэлектрических спектров многокомпонентной релаксорной керамики на основе ЦТС, полученных в диапазоне частот $10^{-3} \div 2\times10^{7}$ Гц в широком интервале температур (-150 ÷ +300 °С), включающем область размытого фазового перехода (РФП). В этих спектрах проявляется дисперсия дебаевского типа, дисперсионная частота которой $\omega_p$ лежит в диапазоне $4\times10^{5} \div 10^{7}$ Гц. Температурная зависимость $\omega_p$ характеризуется минимумом в области РФП. Предполагается, что эта дисперсия обусловлена динамичными наноразмерными полярными кластерами, зарождающимися в высокотемпературной фазе и не переходящими в макродоменное состояние в низкотемпературной фазе после завершения РФП.

## I. Введение.

Среди многообразия многокомпонентных твёрдых растворов (ТР) на основе ЦТС, разработанных в НИИ физики ЮФУ, есть материалы, проявляющие релаксорные свойства [1,2]. Такие ТР отличаются высокой степенью разупорядочения катионов, находящихся в кристаллографически эквивалентных положениях, что важно для реализации релаксорных свойств.

В работе [1] описаны диэлектрические свойства материала ПКР-59, представляющего пятикомпонентный ТР на основе ЦТС. Для образцов этого материала характерен РФП, при котором температура $T_m$, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости $\varepsilon_m$, с ростом частоты измерительного поля смещается в сторону высоких температур. Это смещение описывается законом Фогеля-Фулчера. При $T > T_m$ зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ аппроксимируется квадратичной функцией. Обе эти особенности диэлектрических свойств образцов характерны для релаксоров [2]. Кроме того, в образцах ПКР-59, не подвергавшихся воздействию сильного электрического поля (“девственных”), исследования микроструктуры кристаллитов показали, что в них при комнатной температуре сохранилась структура наноразмерных полярных областей, находящихся в неполярной матрице, т.е. релаксор по завершению РФП не перешёл в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние, а находится в фазе дипольного стекла [3,4].

Целью данной работы было исследование релаксационной поляризации образцов ПКР-59 в широком интервале температур, включая область РФП.

## II. Образцы и методика эксперимента.

Для исследований были изготовлены стандартные образцы в виде дисков с электродами, нанесенными вжиганием серебряной пасты. Диски вырезались из блока горячепрессованной керамики материала ПКР-59. Температурно-частотные зависимости действительной ($\varepsilon'$) и мнимой ($\varepsilon''$) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости были получены с помощью широкодиапазонного импедансметра NOVOCONTROL ALPHA.

## III. Результаты исследований и обсуждение.

Диэлектрические спектры образцов ПКР-59 имеют характерный для релаксационной поляризации дебаевского типа вид (рис. 1). На рис. 2 для примера показаны спектры, полученные в разных областях температурного интервала. Основные параметры спектра изменяются с температурой следующим образом. Ширина спектра, определяемая из соотношения $\Delta\omega/\omega_p$, где $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$, частоты $\omega_2$ и $\omega_1$ отсчитываются по шкале частот справа и слева от $\omega_p$ на уровне 0,5 величины максимума $\varepsilon''$, при $T < T_m$ лежит в пределах 3,6 ÷ 3,8; затем по мере приближения к области размытого РФП она растёт и при $T \approx T_m$ она составляет 4,5 ÷ 5; а при $T > T_m$ вновь спадает до значений порядка 3,6.

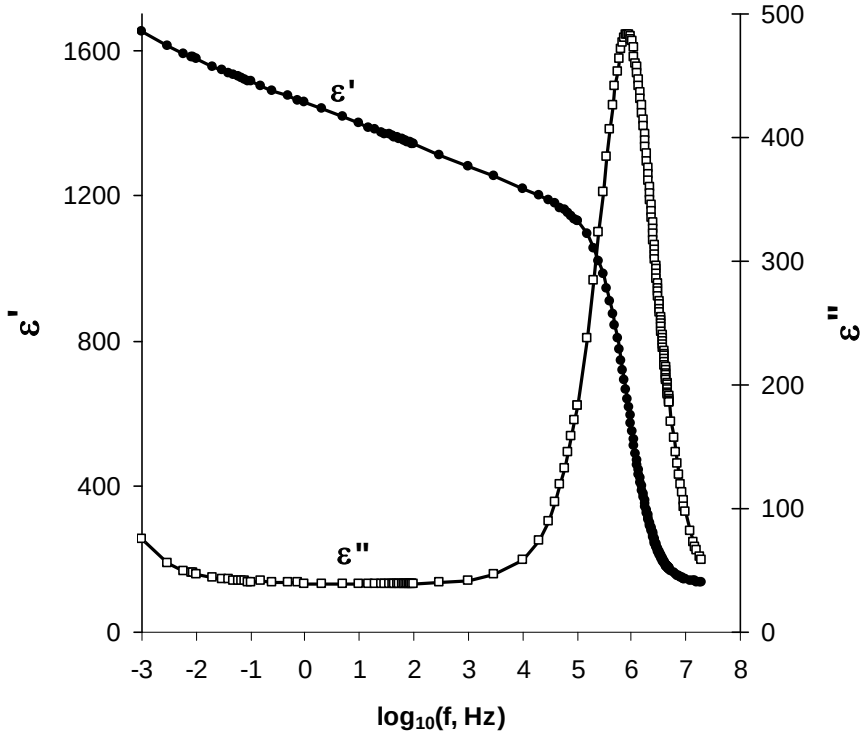



Рис. 1. Диэлектрический спектр керамики при комнатной температуре.

Глубина дисперсии, определяемая из соотношения $(\varepsilon'_0-\varepsilon'_\infty/\varepsilon'_\infty)$, где $\varepsilon'_0$ – значение диэлектрической проницаемости на низкой частоте (~1 кГц), а $\varepsilon'_\infty$ – высокочастотное значение диэлектрической проницаемости в диапазоне, где дисперсия завершилась, во всём диапазоне температур высока, достигая значений порядка 0,85 – 0,9.

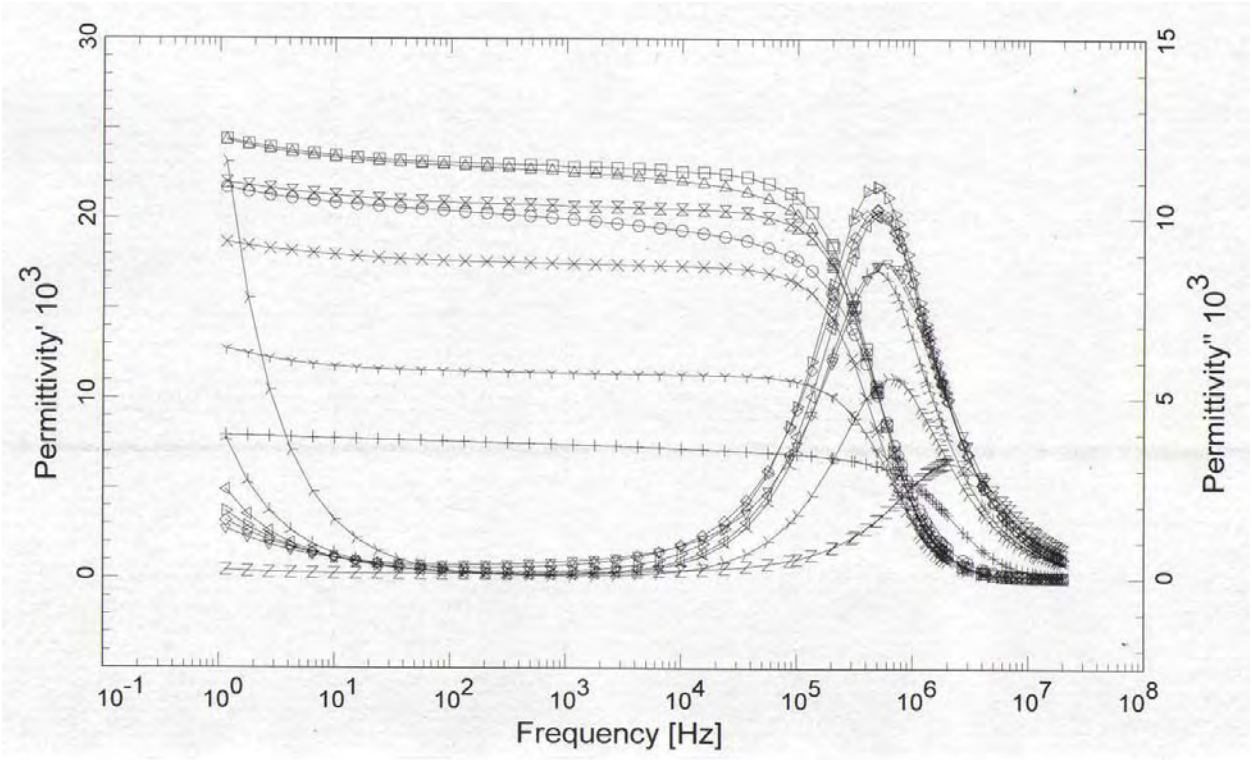



Рис. 2. Диэлектрический спектр керамики в температурном интервале от 150 до 240 °С.

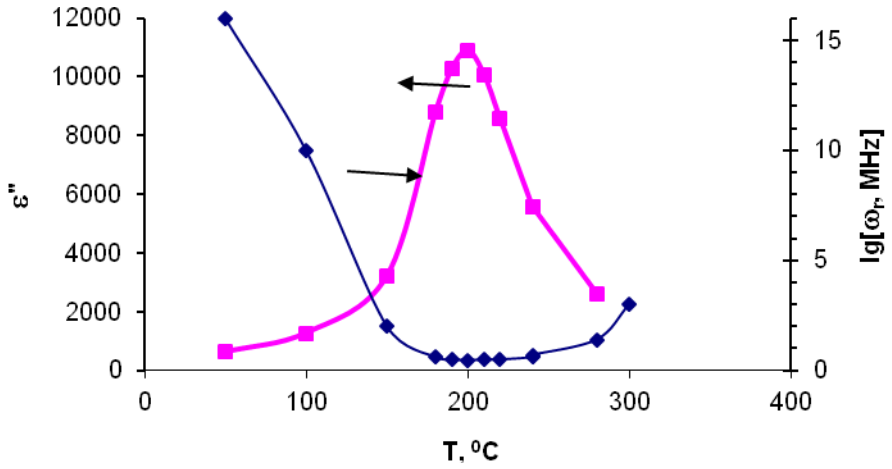



Рис. 3. Температурная зависимость дисперсионной частоты $\omega_p$ и максимума ε″.

Температурная зависимость дисперсионной частоты $\omega_p$ показана на рис. 3. В низкотемпературном диапазоне $\omega_p$ превышает значение $2\times10^7$ Гц. По мере нагревания образца $\omega_p$ заметно снижается, достигая значений порядка $3\times10^5$ Гц. Отметим, что в области РФП (180 – 220 °С) $\omega_p$ практически не изменяется. Дальнейший рост температуры сопровождается ростом $\omega_p$.Таким образом, в зависимости $\omega_p(T)$ имеет место размытый минимум, отвечающий области РФП.

Отметим основные особенности диэлектрических спектров образцов ПКР-59. Первое – они близки к слаборазмытому дебаевскому спектру, для которого величина $\Delta\omega/\omega_p$ = 3,5. Второе – зависимость $\omega_p(T)$ по своему характеру близка к температурной зависимости энергии ТО фононов в кристаллах PMN в области РФП [4]. Подобные особенности динамики решётки других релаксоров также обсуждаются в этой работе.

Принято считать, что основной вклад в релаксационные свойства релаксоров вносят полярные наноразмерные области (ПНО), представляющие собою макрорелаксоры, ориентация поляризованности которых обусловлена симметрией кристалла. Для керамики, очевидно, характерна суммарная поляризованность ПНО как статистического ансамбля диполей. Переориентация отдельных ПНО под действием слабого внешнего поля маловероятна в связи с тем, что они находятся в неполярной матрице в механически напряженном состоянии.

Можно предположить, что основной вклад в поляризацию керамических образцов обусловлен суммарным изменением величины проекций дипольных моментов ПНО на направление внешнего поля.

При положительной полуволне переменного поля растёт вклад положительных проекций и снижается вклад отрицательных, при отрицательной полуволне поля реализуется обратная картина. Этот процесс нарушает суммарную нулевую поляризованность ансамбля хаотически ориентированных диполей. Проекции дипольных моментов на направление поля, по-видимому, будут зависеть не только от динамических свойств ПНО, зависящих от температуры, но и от взаимодействия ПНО с матрицей и с другими ПНО. Слабое размытие релаксационных спектров в сравнении с дебаевским является следствием того, что размытие спектров определяется не набором релаксоров, а суммарной проекцией дипольных моментов ПНО на направление поля.

Зависимость $\omega_p(T)$ можно представить следующим образом. При $T < T_m$ релаксор находится в стеклодипольном состоянии, связь ПНО с окружением жёсткая, между ПНО взаимодействие слабое. Эти условия отвечают высоким значениям $\omega_p$ потому, что вклад в поляризацию могут дать самые динамичные, т.е. высокочастотные составляющие проекций дипольных моментов.

В области РФП жёсткость системы снижается в связи с её неустойчивостью, на что указывает минимизация энергии ТО мод кристаллических колебаний. В этих условиях возрастает вероятность взаимодействия и укрупнения ПНО, что отражается на снижении $\omega_p$. При $T > T_m$ ПНО уменьшаются в размерах, их динамические свойства растут, что ведёт к росту $\omega_p$.

**IV. Заключение.**

В многокомпонентной релаксационной керамике на основе ЦТС в широком температурном интервале, включающем область РФП, обнаружена релаксационная поляризация дебаевского типа. Температурная зависимость релаксационной частоты $\omega_p$ имеет минимум в области РФП, обусловленный укрупнением и возросшим взаимодействием ПНО в области неустойчивости системы.

**Список цитируемой литературы**

1. А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических комплексных оксидов. Ростов-на-Дону. Изд-во Новая книга. 2002.
2. G.M. Akbaeva, Yu.V. Kabirov, E.V. Milov, V.G. Gavrilyachenko // Ferroelectrics, 2013, 443:1, 57-62.
3. L.E. Cross Ferroelectrics, 1994,V. 151, 305-320.
4. A.A. Bokov, Z.G. Ye // Journ. Mater. Sci. 2006, V.41, 31-52.
5. В.А. Исупов // ФТТ, 1996, т.38, №5, 1326-1330.

## СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПКП-12 В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -140° ДО 150°С

**А.В. Скрылёв, А.Е. Панич, А.Ю. Малыхин, А.В Наганко**
*Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета,*
*344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10, email: skrylyov@sfedu.ru*

Данная работа посвящена исследованию характеристик в широком интервале температур пьезокерамического материала ПКП-12 на основе системы ЦТС. В работе были измерены диэлектрические и пьезоэлектрические свойства в интервале температур от -140°С до 150°С. Наряду с этим рассчитаны матрицы упругой податливости и пределы механической прочности при комнатной температуре, а также относительное линейное удлинение при температуре от 25°С до 400°С. В настоящей работе приведены экспериментальные результаты которые могут быть полезными при расчетах пьезотехнических устройств в гидроакустике и авиационно-космическом комплексе.
В ходе выполнения работы задействовано оборудование ЦКП «Высокие технологии» и НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ.

## PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC CERAMIC PKP-12 BETWEEN -150°C AND 250°C

**Skrylev A. V., Panich A. E., Malykhin A. Yu., Nagaenko A. V.**
*Scientific Design and Technological Bureau "Piezopribor" of Southern Federal University*
*344090, Russia, Rostov-on-Don, Milchakova 10 st., email: skrylyov@sfedu.ru*

This work is devoted to study characteristics of piezoelectric material PCP-12, based on the PZT system in a wide temperature range . The measured dielectric and piezoelectric properties in the temperature range from -140°C to 150°C. In addition to these measurements and calculated the matrix of elastic compliance and the limits of mechanical strength at room temperature and the relative linear elongation at a temperature of from 25°to 400°C. the present paper describes the experimental results concerning the applicability of hydroacoustics in the aerospace sector.
During performance of the work involved equipment of CCU "High tech" and SDTB "Piezopribor" SFEDU.

В последние годы всё большую популярность при расчетах пьезоэлектрических преобразователей приобретают системы автоматического проектирования САПР. Современное проектирование уже невозможно себе представить без таких программных пакетов, как ANSYS, COMSOL, Autodesk Simulation. Расчет в таких программах производится при помощи метода конечных элементов МКЭ и требует полного описания всех характеристик материалов, входящих в состав модели.

В связи с этим были определены параметры, необходимые для современного проектирования пьезоэлектрических преобразователей [1-2] из материала ПКП-12 при комнатной температуре в соответствии с методикой, описанной в ОСТ 11 0444-87 [3]. Полученные значения представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики материала ПКП-12 измеренные при комнатной температуре.

| ***Параметр*** | ***Единица измерения*** | ***Значение*** |
|---|---|---|
| $T_c$ | *°C* | *150* |
| $E_c$ | кВ/мм | *0,6* |
| $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ *(1кГц)* | - | *4950* |
| $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ *(1кГц)* | - | *4400* |
| *tgδ (1 кГц)* | *%* | *2* |
| $K_P$ | - | *0,66* |

| | | |
|---|---|---|
| $K_{15}$ | - | *0,71* |
| $K_{33}$ | - | *0,70* |
| $K_{31}$ | - | *0,38* |
| $K_t$ | - | *0,53* |
| $\|d_{31}\|$ | $10^{-12} \cdot$ Кл/Н | *325* |
| $d_{33}$ | $10^{-12} \cdot$ Кл/Н | *660* |
| $d_{15}$ | $10^{-12} \cdot$ Кл/Н | *940* |
| $V_1^E$ | $10^3 \cdot$ м/с | *2770* |
| $V_4^D$ | $10^3 \cdot$ м/с | *2470* |
| $V_3^D$ | $10^3 \cdot$ м/с | *3700* |
| $Q_m$ | - | *60* |
| $\delta_p$ | - | *0,34* |
| $\rho$ | кг/м$^3$ | *7400* |
| $T_{сж}$ | $H/м^2 \cdot 10^6$ | 481 |
| $T_{раст}$ | $H/м^2 \cdot 10^6$ | *27,5* |

Также были рассчитаны необходимые матрицы упругой податливости при постоянной напряженности электрического поля и постоянной индукции.

$$\begin{pmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{21}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{31}^E & S_{32}^E & S_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}^E \end{pmatrix} \cdot 10^{-11}$$

$$= \begin{pmatrix} 1,76 & -0,59 & -0,81 & 0 & 0 & 0 \\ -0,59 & 1,76 & -0,81 & 0 & 0 & 0 \\ -0,81 & -0,81 & 1,88 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4,47 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4,47 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4,71 \end{pmatrix} \cdot 10^{-11}$$

$$\begin{pmatrix} S_{11}^D & S_{12}^D & S_{13}^D & 0 & 0 & 0 \\ S_{21}^D & S_{22}^D & S_{23}^D & 0 & 0 & 0 \\ S_{31}^D & S_{32}^D & S_{33}^D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}^D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}^D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}^D \end{pmatrix} \cdot 10^{-11}$$

$$= \begin{pmatrix} 1,5 & -0,85 & -0,32 & 0 & 0 & 0 \\ -0,85 & 1,5 & -0,32 & 0 & 0 & 0 \\ -0,32 & -0,32 & 0,94 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2,21 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2,21 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4,71 \end{pmatrix} \cdot 10^{-11}$$

Для определения зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты в диапазоне температур -140°С - 150°С были построены

графики для материала ПКП-12. Измерения проводились на неполяризованных образцах. Нагрев и охлаждение осуществлялось потоком газообразного азота, что позволило предотвратить обледенение и образование конденсата. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

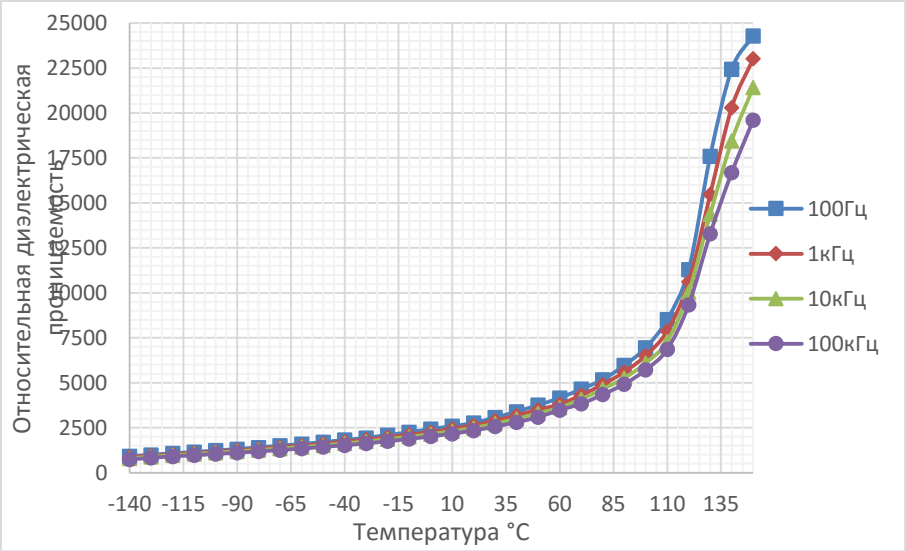



Рисунок 1- зависимость относительной диэлектрической проницаемости от температуры.

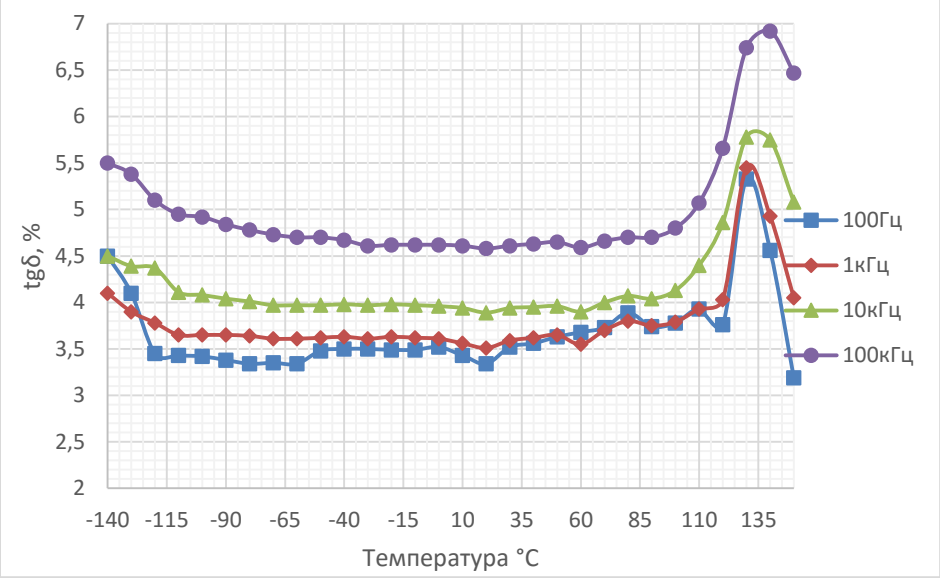



Рисунок 2 – зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры.

Рабочий диапазон был уточнен в результате измерений зависимостей планарного коэффициента электромеханической связи $(k_p)$ и пьезомодуля $d_{31}$ от температуры. Полученные результаты представлены на рисунке 3.

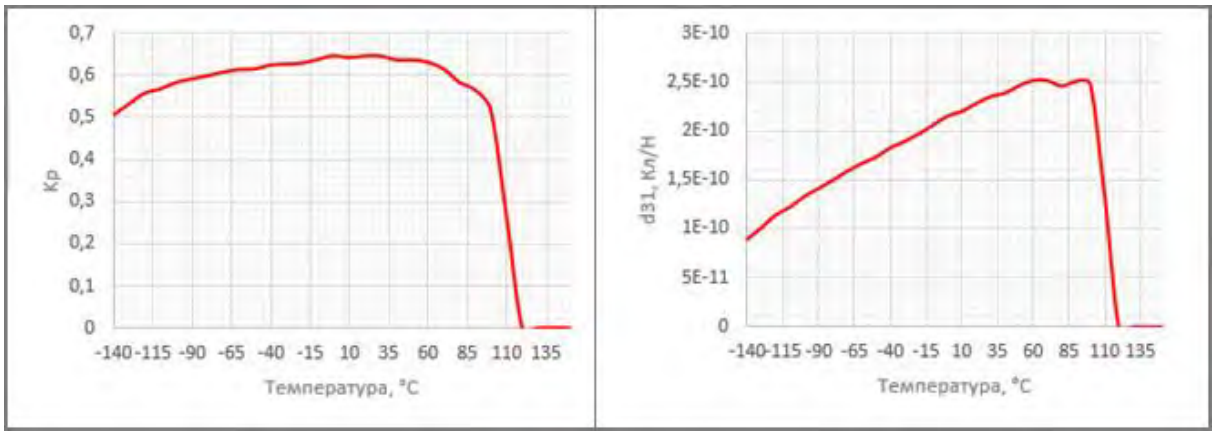



Рисунок 3 – зависимость планарного коэффициента электромеханической связи и пьезомодуля $d_{31}$ от температуры.

Относительное линейное удлинение $(\Delta l/l_0)$ от температуры показано в виде графика на Рисунке 4.

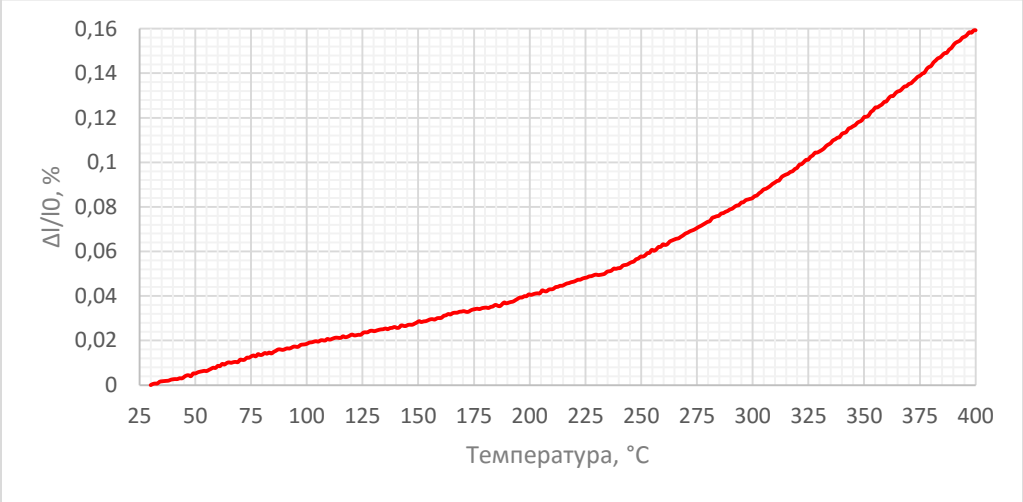



Рисунок 4 – относительное удлинение $(\Delta l/l_0)$ в зависимости от температуры.

Совокупность полученных результатов даёт возможность охарактеризовать пьезоматериал ПКП-12 как сегнетомягкий материал с высокими значениями пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи и диэлектрической проницаемости. Данный материал, ввиду низкой температуры Кюри и достаточно высокой зависимости электрофизических параметров от температуры, найдёт применение в качестве приемных гидроакустических преобразователей. Построенные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 100 Гц, 1 Кгц, 10 кГц и 100 кГц от температуры могут являться критерием для выбора диапазона рабочих температур пьезоэлетрического преобразователя. Полученный набор характеристик позволит производить расчет пьезотехнических конструкций с помощью современных САПР.

**Список используемых источников**

1. Мезон У. Физическая акустика, Том 1/ У. Мезон. –Москва: Мир, 1966 – 584с.
2. Свердлин Г. М. Прикладная гидроакустика/ Г. М. Свердлин. Ленинград: - Судостроение, 1990 – 320с.
3. ОСТ II 0444-87. Материалы пьезокерамические; Введ. с 01.01.88.

## СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

**В.Г. Смотраков[1], А.В. Павленко[1, 2], Л.А. Шилкина[1], С.П. Кубрин[1], В.В. Ерёмкин[1], Л.А. Резниченко[1]**

*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090,Ростов-на-Дону, Россия*

*[2]Южный научный центр Российской академии наук, 344006, г.Ростов-на-Дону, Россия*

*e-mail: tolik_260686@mail.ru*

Проведены исследования структуры, диэлектрических и магнитных характеристик кристаллов ферониобата свинца, выращенных из раствора-расплава, содержащего фторид калия. Полученные кристаллы имеют кубическую форму, размер ребра 4 mm и при комнатной температуре обладают ромбоэдрической структурой. Ионы железа в образцах имеют валентное состояние $Fe^{3+}$. При изменении температуры отмечено изменение мессбауэровских спектров, свидетельствующее о сильном размытии магнитного фазового перехода в интервале от –130 до -230 °C, усиливающемся за счет сопутствующего процессу синтеза встраивания атомов фтора в структуру базового соединения и ее кластеризации. С последними явлениями связано и снижение температуры перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу.

## STRUCTURE, DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

**V.G. Smotrakov[1], A.V. Pavlenko[1,2], L.A. Shilkina[1], S.P. Kubrin[1], V.V. Erëmkin[1], L.A. Reznichenko[1]**

*[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 structure, dielectric and magnetic characteristics of lead crystal ferroniobata grown under different conditions. The causes of the identified effects.

В последнее десятилетие уделяется большое внимание получению и исследованию свойств монокристаллов-мультиферроиков, предназначенных для использования в устройствах микроэлектроники и осуществляющих преобразование переменного магнитного поля в электрическое и наоборот (датчики магнитного поля, головки записи и считывания информации и пр.). Ферониобат свинца, $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, (PFN) –типичный представителей данной группы объектов, рассматриваемый и как «самостоятельный» материал, и как компонент магнитоэлектрических композитов [1]. Несмотря на более чем полувековую историю исследования PFN, получение крупных кристаллов, пригодных для проведения экспериментальных исследований и практических применений, является сложной задачей. В частности, монокристаллы PFN кубической формы, выращенные из раствора-расплава на основе PbO, имеют малый размер (до 0.8 mm) [2], либо кристаллизуются в виде друзы с максимальным размером ребра составляющих ее кристаллов до 3 mm [3]. Это связано с тем, что из-за различия плотности PFN и растворителя кристаллизуемый материал локализуется в узком приповерхностном слое расплава, в котором создается заметное пересыщение и формируется множество центров кристаллизации.

Наши исследования также показали, что, как и в [2, 3], рост кристаллов из системы PFN – PbO происходит в приповерхностном слое раствора-расплава. Характер кристаллизации не меняется даже при создании зоны пониженной температуры в придонной части Pt тигля. Поэтому для расширения зоны кристаллизации в раствор-расплав вводили фторид калия, обладающий значительно меньшей плотностью. При охлаждении со скоростью 4 $^0$C/h от 1050$^0$C до 800$^0$C раствора-расплава 41% wt PbO – 27 % wt KF – 32 % wt PFN получены кубические кристаллы с размером ребра до 4 mm (в дальнейшем - PFNF). Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования структуры, диэлектрических и магнитных характеристик кристаллов PFN и PFNF, выращенных в различных условиях.

Рентгенографическое исследование измельченных кристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Co_{K\alpha}$-излучения. Длину волны модуляции, Λ, рассчитывали по формуле: $\Lambda=|(1/d_{hkl}-1/d_c)|^{-1}$, где $d_{hkl}$ и $d_c$ – межплоскостные расстояния, соответствующие основному отражению и сателлиту [4]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), $D$, рассчитывали по формуле Шеррера, $D=\lambda/(\beta\cdot\cos\theta)$ [5], где λ-длина волны рентгеновского излучения, β-интегральная ширина рентгеновской линии (в данном случае - линия 100), θ-угол дифракции.

Мессбауэровский спектр измерялся на спектрометре MS1104Em, при этом в качестве источника гамма-квантов использовался $^{57}$Co в матрице Cr. Обработка спектров осуществлялась в программе UnivemMS, изомерные химические сдвиги приведены относительно металлического α-Fe. При низкотемпературных измерениях образец (измельченные кристаллиты) помещался в камеру гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-850.

Температурные зависимости емкости, C, и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ, образцов при T = (20 ÷ 200) ˚C и диапазоне частот $f=(10^3\div10^6)$ Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Для проведения диэлектрических измерений на грани 001 кристаллов наносилась серебросодержащая паста auromal 38 (DODUCO GmBH).

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие примесных фаз в PFN и PFNF. На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм кристаллов, включающие рентгеновские линии $(111)_к$, $(200)_к$ и $(220)_к$. Расщепление линии $(220)_к$ указывает на ромбоэдрическую симметрию перовскитной ячейки как в PFN, так и PFNF.

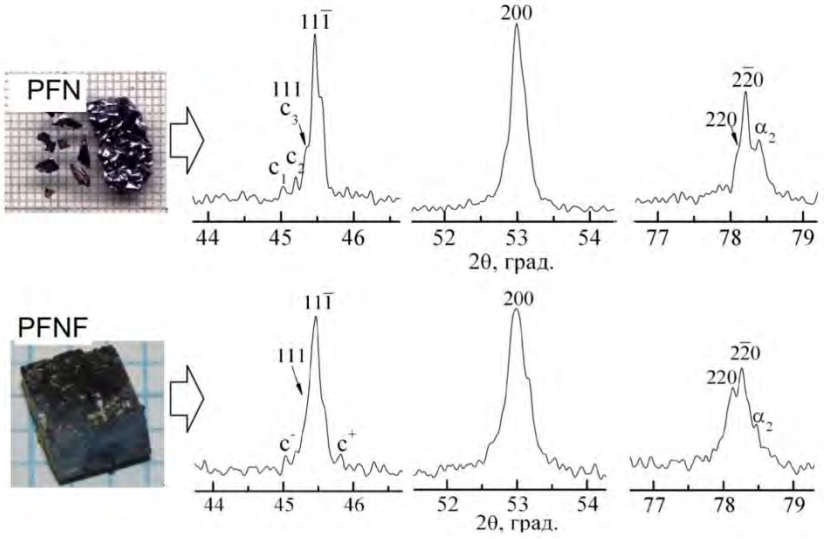



Рис. 1. Рентгеновские линии $(220)_к$, $(200)_к$, $(111)_к$ кристаллов PFNF (a) и PFN (b).

Необычным кажется то, что расщепление мультиплета $(111)_к$ в кристаллах PFN

более четкое по сравнению с мультиплетом $(220)_к$, тогда как разрешение дифракционных пиков уменьшается одновременно с уменьшением угла дифракции. Параметры ячейки PFNF – $a = 4.011$ Å, $\alpha = 89.92^o$, $V = 64.55$ Å$^3$, размер ОКР в направлении <100>, $D \approx 525$ Å. Параметры ячейки PFN – $a = 4.013$ Å, $\alpha = 89.93^o$, $V = 64.65$, $D \approx 1020$ Å. Незначительное уменьшение объема ячейки в PFNF связано, по-видимому, с замещением некоторого количества атомов кислорода атомами фтора с меньшим ионным радиусом.

Профили рентгеновских линий PFNF и PFN сильно отличаются. Так, в PFNF они размытые, диффузное рассеяние в области крыльев линии 200 асимметрично, а в области крыльев линии $(111)_к$ сгруппировано в два максимума-сателлита одинаковой интенсивности, почти симметрично расположенных относительно основной линии. Учитывая, что ромбоэдрическое искажение перовскитовой ячейки очень мало, для расчета длины волны модуляции в качестве основного выбрано отражение $11\bar{1}$. Длина волны модуляции, рассчитанная по положению сателлита $c^-$, $\Lambda(c^-) = 259$ Å, по положению сателлита $c^+ - \Lambda(c^+) = 315$ Å. Рентгеновские линии кристаллов PFN значительно уже, диффузное рассеяние явно выражено только рядом с линией $(111)_к$ со стороны меньших углов θ в виде двух сателлитов $c_1$ и $c_2$, что свидетельствует об образовании в кристаллах двух сосуществующих волн модуляции вдоль направления <111>. Отсутствие симметричных сателлитов объясняется сильной корреляцией беспорядков смещения и замещения [5], которую могут усиливать ионы свинца. Рассчитанные по положению сателлитов относительно отражения $11\bar{1}$ длины волн модуляции $\Lambda_1 = 258$ Å и $\Lambda_2 = 440$ Å. Половина разности волновых векторов $\mathbf{k_1}$-$\mathbf{k_2}$ дает волновой вектор $\mathbf{k_3}$, которому соответствует сателлит $c_3$, точно совпадающий с отражением 111 мультиплета. Это объясняет четкое разрешение последнего в области малых углов θ. В [4] показано, что появление разностных волновых векторов в обратном пространстве однозначно указывает на то, что модуляция структуры в одном кристаллографическом направлении характеризуется суперпозицией сосуществующих волн. Такая ситуация имеет место, с нашей точки зрения, в кристаллах PFN. Отсутствие разностных волновых векторов, имеющее место в PFNF, говорит о том, что эти кристаллы состоят из чередующихся областей с различными волнами модуляции. Действительно, размеры ОКР кристаллов, выращенных в присутствии фтора в два раза меньше, чем в кристаллах, выращенных без него. В обоих кристаллах есть модуляция в направлении <111> с $\Lambda \approx 260$ Å, которую по аналогии с [4] можно трактовать, как стабилизационную волну плотности дефектов. В [6] мы предположили, что атомы ниобия и железа в кристаллической решетке PFN образуют области с большим содержанием одного или другого. Для областей, богатых ниобием, характерна блочная структура, для богатых железом - нет. Атомы фтора могут встраиваться как в те и другие области, так и, отдавая предпочтение одной из них. Однозначно можно сказать только то, что фтор разрушает суперпозиционную модуляцию и разбивает структуру на области, отличающиеся характером модуляции. Такое изменение реальной структуры привело к изменению диэлектрических и магнитных свойств кристаллов.

Мессбауэровские спектры для обоих монокристаллов при комнатной температуре представляют собой парамагнитный дублет, с параметрами (таблица), соответствующим ионам $Fe^{3+}$ в октаэдрическом кислородном окружении, что характерном для перовскитоподобных соединений [7-8].

Таблица

Параметры мессбауэровского спектра кристалла PFN

| Образец | Компонента | Δ ±0,05, mm/s | Δ ±0,05, mm/s | G ±0,05, mm/s |
|---|---|---|---|---|
| PFNF | Дублет | 0,42 | 0,42 | 0,37 |
| PFN [8] | Дублет | 0,42 | 0,40 | 0,36 |

δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, G—ширина линии

В PFN температурная зависимость интенсивности линий Мессбауэровского спектра, позволяющая идентифицировать температурную область магнитного фазового перехода (из парамагнитной в антиферромагнитную фазу), убывает резко в окрестности -120 °C, а в PFNF - практически линейно в диапазоне -130-230 °C (рис. 2).

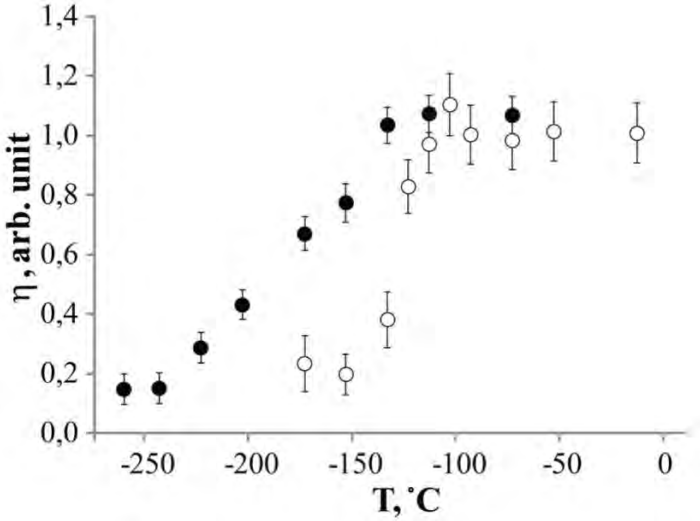



Рис. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности мессбауэровского спектра в кристаллов PFN (светлые маркеры, данные из [8]) и PFNF (темные маркеры).

Это говорит о том, что в PFNF температурная область магнитного фазового перехода, в сравнении с PFN, более сильно размыта, что может быть связано с наличием в этих материалах неоднородностей в распределении катионов B-подрешетки, обусловленных указанными обсужденными выше причинами. В областях с более высоким содержанием ионов $Fe^{3+}$ магнитный фазовый переход происходит при температуре ≈ -130 °C, а в областях с наименьшей концентрацией $Fe^{3+}$ при ≈ -230 °C.

На рис. 3 приведены результаты исследования диэлектрических характеристик кристаллов PFNF и PFN в указанном температурно-частотном диапазоне.

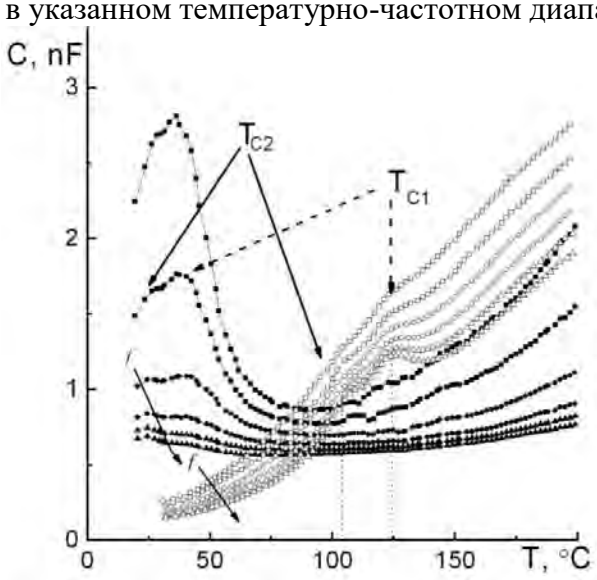



Рис. 3. Температурные зависимости C кристаллов PFN(светлые маркеры) и PFNF(черные маркеры) в температурном интервале (20÷200) °C и в диапазоне частот ($10^3 \div 10^6$) Hz. Стрелкой указано направление роста f.

В обоих случаях образцы характеризовались высокой электропроводностью, что не позволило провести измерения при $f < 10^3$ Hz. В PFN повышение температуры привело к росту емкости и формированию максимумов при 80 °C ($T_{C1}$) и 110 °C($T_{C2}$), которые, учитывая [6], связаны с сегнето-сегнетоэлектрическим и сегнето-параэлектрическим фазовыми переходами (ФП), соответственно. Внедрение атомов фтора в базовую структур PFN приводит, как и в случае, например, встраивания катионов Li [9], к снижению $T_{C1}$ и $T_{C2}$, увеличению дисперсии в области сегнето-параэлектрического ФП. Это и обуславливает отмеченное при проведении рентгеноструктурных исследований размытие профилей рентгеновских линий и появление диффузного рассеяния в PFNF.

Таким образом, использование раствора-расплава с участием фторида калия при получении монокристаллов ферониобата свинца позволяет получать образцы кубической формы (размер ребра - до 4 mm) с ромбоэдрически искажённой перовскитовой ячейкой. Сопутствующее процессу синтеза встраивание атомов фтора в структуру базового соединения приводит к незначительному уменьшению объема ячейки, кластеризации структуры, уменьшению в два раза размеров ОКР и, как следствие, - к усилению размытия магнитного ФП, снижению температур сегнето-сегнетоэлектрического и сегнето-параэлектрического ФП. Это позволяет ожидать в них более яркого проявления магнитоэлектрических взаимодействий при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-32-60095 мол_а_дк и МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания проект №1927, тема № 213.01-2014/012-ВГ и задание 3.1246.2014/К).

## Список литературы

[1] *Pradhan, D.K., Puli, V.S., Kumari, S., Sahoo, S., Das, P.T., Pradhan, K., Pradhan, D.K., Scott, J.F., Katiyar, R.S.* // Journal of Physical Chemistry C. 2016. V. 120 (3). P. 1936.
[2] *Астров Д.Н., Альшин Б.И., Зорин Р.В., Дробышев Л.А.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 55. № 6. С. 2122.
[3] *Дулькин Е.А., Раевский И.П., Емельянов С.М.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 2. С. 363.
[4] *Багаутдинов Б.Ш., Шмытько И.М.* //Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 3. С. 171.
[5] *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во Физ.-мат. лит. 1961. 604 с.
[6] *Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 125.
[7] *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Titov V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Zakharchenko I.N., and Prosandeev S.A.* // Physical review B. 2009. V. 80. P. 024108.
[8] *Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Kuropatkina S.A., Sarychev D.A., and Raevski I.P.* // Ferroelectrics. 2006. V. 340. P. 155.
[9] *Болдырев Н.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 80.

# ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА МЕЖДУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ, ОПИСЫВАЕМЫХ РАЗНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРЯДКА.

**А. А. Спиваков.**
*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета*
*Ростов-на-Дону, 344090, пр. Стачки, 194.*
*Aleksander_Spivakov@mail.ru*

Аннотация:
В рамках феноменологической теории фазовых переходов показано, что фазовые переходы второго рода, происходящие между двумя сегнетоэлектрическими фазами, для которых параметром порядка является не поляризация, должны сопровождаться скачкообразной аномалией на зависимостях диэлектрических свойств. Так же, на основе модельного термодинамического потенциала, даётся объяснение, почему в экспериментах, проведённых, для примера, на керамике ЦТС, данные аномалии могут не фиксироваться.

# FEATURES OF DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$.

**A. A. Spivakov.**
*Institute of Physics SFU*
*Rostov-on-Don, 344090, pr. Stachki, 194*

Abstract:
Within of the phenomenological theory of phase transitions it is shown that the second-order phase transitions take place between two ferroelectric phases, for which the other parameter than polarization acts as an order parameter are attended with a jump-like anomaly under dependence of the dielectric properties. Also, on the base of thermodynamic potential model detection impossibility of these anomalies in for instance PZT ceramics under experiment was accounted for.

Сегнетоэлектрические вещества являются предметом многочисленных научных исследований, а сфера их применения продолжает расширяться (см., например [1]), поэтому исследование и выявление особенностей поведения данных соединений остаётся важной задачей. В ряде таких веществ наблюдаются структурные фазовые переходы, между сегнетоэлектрическими фазами, которые, в рамках феноменологической теории, не могут быть описаны одним параметром порядка (например, структурный фазовый переход в области существования сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в ЦТС). Задача данной работы выяснить, какие особенности диэлектрических свойств должны наблюдаться при фазовых переходах второго рода между сегнетоэлектрическими фазами, описываемых разными параметрами порядка.

В рамках феноменологической модели фазовых переходов второго рода термодинамический потенциал может быть записан в виде:

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2}P^2 + \frac{\alpha_2}{4}P^4 + \frac{A_1}{2}\eta^2 + \frac{A_2}{4}\eta^4 + \frac{\delta}{2}P^2\eta^2 - EP \quad (1)$$

Здесь P - поляризация, η - параметр порядка, не связанный с поляризацией.

В отсутствии поля данный потенциал, помимо исходной фазы, в которой $P^2=\eta^2=0$, описывает 3 диссиметричные фазы. Рассмотрим переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами, происходящий по параметру порядка η: $(P^2,0)\leftrightarrow(P^2,\eta^2)$.

Выясним, какие особенности должны проявляться на зависимости диэлектрической восприимчивости при данном фазовом переходе. Для величин обратной восприимчивости в каждой из фаз находим выражения:

$$\frac{1}{\chi}(P^2,0) = -2\alpha_1 \quad (2) \qquad \frac{1}{\chi}(P^2,\eta^2) = \frac{2(A_1\delta - \alpha_1 A_2)}{A_2} \quad (3)$$

Отсюда следует, что при фазовом переходе второго рода должен наблюдаться скачок обратной восприимчивости, величина которого определяется выражением:

$$\Delta\frac{1}{\chi}=\frac{1}{\chi}(P^2,0)-\frac{1}{\chi}(P^2,\eta^2)=-\frac{2A_1\delta}{A_2}(4)$$

Таким образом, при переходе между сегнетоэлектрическими фазами, при возникновении параметра порядка η, диэлектрическая восприимчивость должна увеличиваться скачком, хотя в случаи перехода между не сегнетоэлектрическими фазами возникновения параметра порядка η не вызывает скачка.

В качестве примера нами были выполнены диэлектрические исследования образцов керамики ЦТС с содержанием титаната свинца $x$=0,2 и $x$=0,22. На рисунке 1 представлены зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры для этих составов. Как видно из рисунка скачков, которые можно было бы ожидать из теории, зафиксировать не удаётся (например, в работе [2], зависимость для состава с $x$=0,18, скачков тоже не наблюдается). В этих образцах переход удаётся зафиксировать лишь по отклонению от линейной зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$.

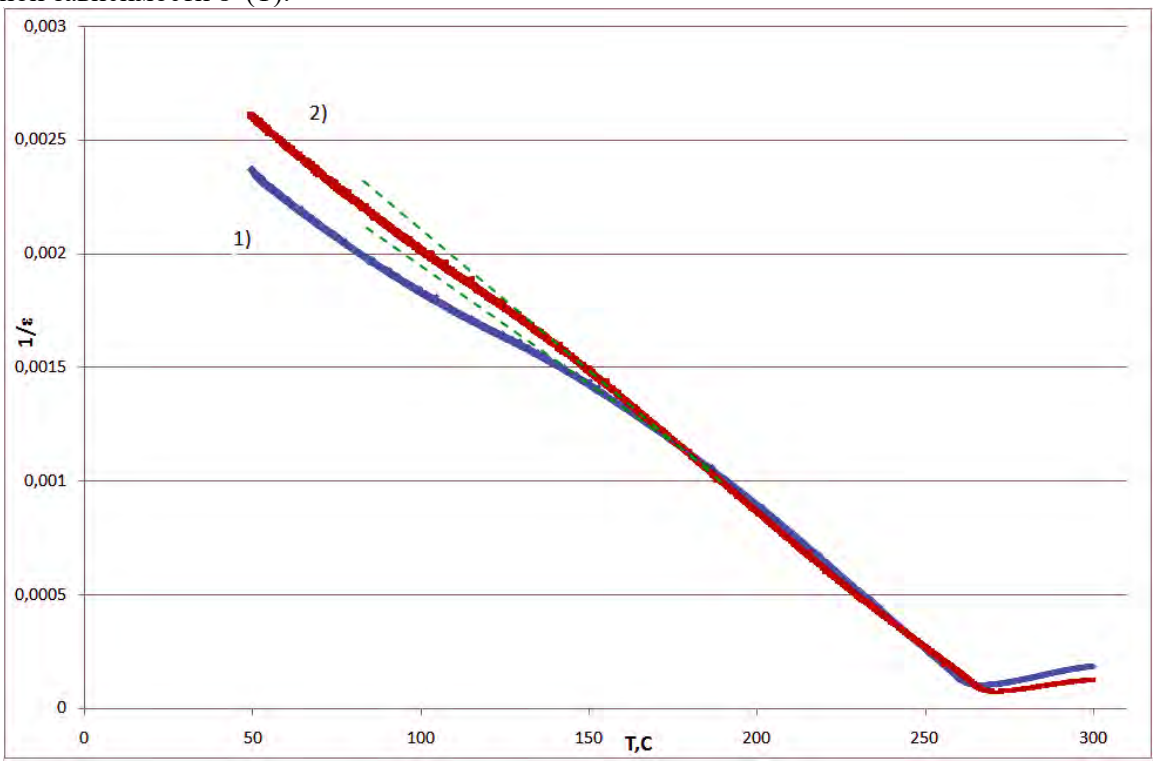



Рис.1. Экспериментальные зависимости для составов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $x$=0,20 (зависимость 1) и $x$=0,22 (зависимость 2). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости 1/ε(T).

Чтобы понять, почему не удаётся зафиксировать скачок при фазовом переходе R3m↔R3c в исследованных образцах керамики, рассмотрим модельный термодинамический потенциал с двухкомпонентным параметром порядка P:

$$\Phi=\frac{\alpha_1}{2}(P_x^2+P_y^2)+\frac{\alpha_2}{4}(P_x^2+P_y^2)^2+\frac{\beta_1}{4}(P_x^4+P_y^4)+\frac{A_1}{2}\eta^2+\frac{A_2}{4}\eta^4+\frac{\delta}{2}(P_x^2+P_y^2)\eta^2-E_xP_x-E_yP_y(5)$$

Рассмотрим переход между фазами ( $P_x^2$,0,0) и ( $P_x^2$,0,$\eta^2$), аналогичный переходу ($P^2$,0)↔($P^2$,$\eta^2$). Аналогом данного перехода в ЦТС является фазовый переход R3m↔R3c, для которого параметром порядка η является поворот кислородных октаэдров. Из условий устойчивости каждой из фаз можно определить уравнение линии фазовых переходов второго рода, которое будет определяться выражением:

$$\delta\alpha_1-A_1(\alpha_2+\beta_1)=0(6)$$

В случаи потенциала (5) можно определить выражения для скачка диэлектрической восприимчивости, измеренной вдоль оси $x$ и вдоль оси $y$. Для восприимчивости вдоль $x$ это

выражение будет совпадать с выражением для скачка восприимчивости при рассмотрении потенциала с однокомпонентным параметром порядка P. A для скачка восприимчивости вдоль перпендикулярной оси получаем:

$$\Delta\chi_y = \chi_y(\mathrm{P}_x^2, 0, \eta^2) - \chi_y(\mathrm{P}_x^2, 0, 0) = \frac{\delta(\delta\alpha_1 - A_1(\alpha_2 + \beta_1))}{\alpha_1\beta_1(\delta A_1 - \alpha_1 A_2)} \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) видно, что при измерении вдоль оси, перпендикулярной направлению спонтанной поляризации, скачка диэлектрической восприимчивости не будет. Таким образом, становится понятно, что при исследовании керамических образцов скачок диэлектрической проницаемости, при фазовых переходах второго рода, может и не наблюдаться, поскольку в керамике зёрна ориентированы беспорядочно, в результате, за счёт усреднения, скачок не удаётся зафиксировать. В монокристаллических образцах данный скачок должен наблюдаться.

Скачкообразное изменение диэлектрической восприимчивости в направлении спонтанной поляризации должно наблюдаться при любых структурных и магнитных фазовых переходах в сегнетоэлектрическом состоянии.

Литература:

1. F. Cordero, F. Craciun, C. Galassi. «Anelastic and dielectric study of the phase transformations of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ around the morphotropic phase boundary». Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, v. 69, p. 2172.

2. T. Asada, Y. Koyama. «Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in lead zirconate titanate». Phys. Rev. B, 2004, v.70, p. 104105.

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТРОЙНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА $A(Fe'_{1/2}Nb''_{1/2})O_3$ (A=Ca, Sr, Ba).**

**В.В. Сташенко[1], Раевский И.П. [1], Кубрин С.П. [1], Сарычев Д.А.[1]**
*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета*
*344090, г. Ростов-на-Дону, Россия*
stasskp@gmail.com

Проведено мессбауэровское исследование соединений $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$. Установлено, что мессбауэровские спектры данных соединений обладают тремя дублетами, соответствующих ионам $Fe^{3+}$ в кислородных октаэдрах с различной степень кристаллического искажения. Полученные данные указывают на отсутствие ближнего композиционного упорядочения подрешётке *B*, из-за распределения ионов $Fe^{3+}$ в позициях, несимметрично окруженных ионам $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$. А также на неоднородность распределения ионов $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$ , приводящей к кластеризации B-подрешетки, то есть возникновению областей с большим и меньшим содержанием ионов $Fe^{3+}$ по сравнению с $Nb^{5+}$.

**MOSSBAUER STUDY OF COMPOSITIONAL ORDERING IN PEROVSKITES LIKE OXIDES $A(Fe'_{1/2}Nb''_{1/2})O_3$ (A=Ca, Sr, Ba).**

**V.V. Stashenko, Raevsky I.P. [1], Kubrin S.P. [1], Sarychev D.A.[1]**
*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета*
*344090, г. Ростов-на-Дону, Россия*
stasskp@gmail.com

The Mossbauer study of $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ was made. Mossbauer spectra of all compounds consist of three doublets corresponds to $Fe^{3+}$ ions in oxygen octahedron with different distortions. This results indicates the absent of composition ordering and heterogeneity in distribution of $Fe^{3+}$ and $Nb^{5+}$ ions. The heterogeneity leads to clusterization in *B*-lattice.

Исследование процессов упорядочения в сплавах, полупроводниковых и диэлектрических соединениях является важной задачей физики конденсированных сред и материаловедении, поскольку нарушение идеальной периодичности структуры влияет на фазовые превращения и свойства веществ. Интересными объектами для исследования процессов упорядочения являются тройные оксиды со структурой перовскита $A(Fe'_{1/2}Nb''_{1/2})O_3$ (A=Ca, Sr, Ba). В работе методами мессбауэровской спектроскопии определено локальное окружение ионов $Fe^{3+}$ в структуре оксидов $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ в диапазоне температур $T = 300…750$ К.

Образцы керамики $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ приготовлены обычным твердофазным синтезом. Мессбауэровские спектры измерены на спектрометре MS1104Em. Изомерные сдвиги определены относительно металлического α-Fe. Модельная расшифровка спектров осуществлялась программой SpectrRelax.

Мёссбауэровские спектры образцов керамики $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ имеют одинаковую сложную структуру [1] из трёх дублетов с близкими значениями изомерного сдвига (≈0,4 мм/с) и существенно различным квадрупольным расщеплением, указывающими на наличие трёх неэквивалентных позиций атомов Fe в этих оксидах.

Оценка углов и расстояний между первыми и вторыми ближайшими соседями в ячейках с усреднёнными атомами *B*-подрешетки исследуемых перовскитов показала почти тождественное окружение ионов $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$ и не обнаружила значительного искажения кислородного октаэдра. Изомерные сдвиги всех компонент их экспериментальных спектров совпадают, а квадрупольное расщепление трёх компонент их спектров свидетельствуют о наличии трёх существенно различных искажений ближайшего окружения ионов $Fe^{3+}$ при одинаковой электронной плотности вокруг них. Для установления природы распределения компонент спектров нами в работе [1] оценены различные возможные конфигурации ближайших ионов в подрешётке *B*, вызывающие смещения ионов $O^{2-}$ в октаэдрах тройных

перовскитов и обеспечивающие градиент электрического поля на ядре. Из 12 возможных конфигураций в структуре исследуемых перовскитов в парамагнитном состоянии значимыми являются 6 комбинаций (рис. 3), а остальные 6 комбинаций ионов получаются инверсией атомов соседей и обуславливают те же значения квадрупольного расщепления, что и первые. Конфигурация 1 соответствует полному порядку, не создаёт градиента электрического поля на ядре и должна вызвать в мёссбауэровском спектре одиночную линию поглощения, как и конфигурация 5. Статистический вес этих конфигураций составляет 15,5 % (табл.), однако в экспериментальных спектрах синглета не обнаружено.

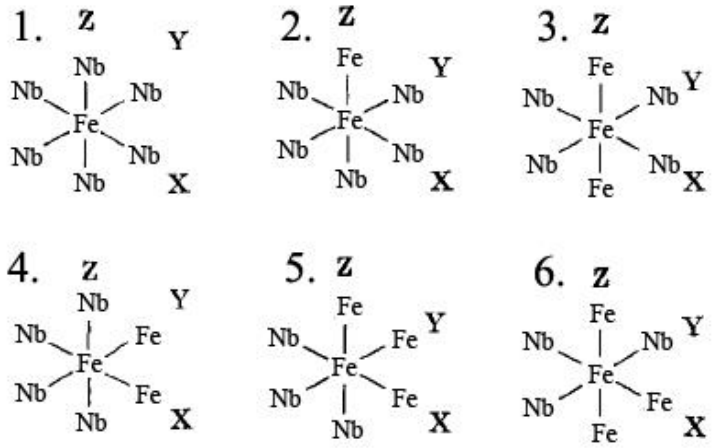



Рис. 1 - Комбинации размещения ионов *B*' и *B*'' в решетке тройного оксида $A_2B'B''O_6$ со структурой перовскита.

Таблица 1.

Доли компонент в статистически рассчитанных и экспериментальных спектрах тройных перовскитов для различных конфигураций размещения атомов *B′* и *B″* в их кислородных октаэдрах

| Конфигурации | Номера конфигураций размещения атомов *B′* и *B″*(см. рис. 3) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2 и 4 | 6 | 3 | 1 и 5 |
| Доли компонент в спектре, расчётном и экспериментальном (отношение к расчётной доле) для тройных перовскитов: | трёх дублетов, % | | | синглета, % |
| | 1 – $\boldsymbol{Q}_{мин}$ | 2 – $\boldsymbol{Q}_{ср}$ | 3 – $\boldsymbol{Q}_{макс}$ | |
| | 56,3 | 18,8 | 9,4 | 15,5 |
| $Pb_2FeNbO_6$ | 65,4±1,1 (1,16) | 31,5±1,1 (1,68) | 3,1±0,3 (0,33) | 0 |
| $Ca_2FeNbO_6$ | 53,9±2,1 (0,96) | 38,9±1,5 (2,07) | 7,2±0,7 (0,77) | 0 |
| $Sr_2FeNbO_6$ | 27,8±1,5 (0,49) | 59,7±1,6 (3,18) | 12,5±0,6 (1,33) | 0 |
| $Ba_2FeNbO_6$ | 30,1±0,5 (0,53) | 55,4±0,3 (2,95) | 14,5±0,8 (1,54) | 0 |

Конфигурации 2 и 4 обуславливают обратные по знаку, но неразличимые в парамагнитном состоянии значения квадрупольного расщепления в спектрах $Q_{мин}$ = 0,3...0,4 мм/с; конфигурации 3 и 6 соответствуют обнаруженным в спектрах дублетам с $Q_{ср}$ = 0,5...0,6 мм/с и $Q_{макс}$ = 0,8...0,9 мм/с. Конфигурация 1, соответствующая полному упорядочению атомов, как и инверсная ей, соответствующая кластеризации, имеет (см. табл.) минимальный статистический вес. Совпадение же со статистическим распределением долей компонент спектров должно происходить при полном разупорядочении ионов $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$. Наиболее близок к последней ситуации оказался $Pb_2FeNbO_6$, однако и в нём отношение долей дублетов к расчётным (см. табл.) отличается от 1, что показывает влияние нарушения пространственного заряда на формирование его структуры. Согласно отношению площадей дублетов экспериментально полученных спектров к расчетным (см. табл.) конфигурация 6, наименее нарушающая пространственное распределение заряда в кристаллической решетке, возникает в

составах $Ca_2FeNbO_6$, $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ значительно чаще, чем конфигурация 3 и, тем более, конфигурации 2 и 4. В эту тенденцию укладывается и $Pb_2FeNbO_6$, хотя в нём из-за отличия электронной структуры *p*-оболочки атомов Pb от *s*-оболочек ионов $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ конфигурации 2 и 4 на стадии синтеза оказываются более выгодными, чем конфигурация 3.

Изомерный сдвиг дублета с наименьшим значением квадрупольного расщепления в мёссбауэровском спектре $Ba_2FeNbO_6$ отличается от двух других, что приводит к асимметрии полного спектра, и обусловлено возможным сдвигом части атомов $^{57}Fe$, оказавшихся в окружении, описываемом конфигурациями 2 и 4 из позиции *B* в кристаллической решётке. В составах $Sr_2FeNbO_6$ и $Ba_2FeNbO_6$ обнаружено одинаковое разупорядочение ионов $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$, о чём говорит схожее распределение компонент их мёссбауэровских спектров, в отличие от составов $Ca_2FeNbO_6$ и $Pb_2FeNbO_6$, для которых это распределение ближе к расчётному, и, следовательно, менее обусловлено энергией взаимодействия.

1. И.П. Раевский И.П., Д.А. Сарычев, В.В. Сташенко. Мёссбауэровские исследования $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ в диапазоне температур 300-700 К / // Сб. материалов XIII Междунар. конф. «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», Суздаль, 2014 - С. 44

# THE EFFECTS OF «PRESSURE» IN THE NANOCRYSTALLINE $BaTiO_3$

**A. Surahman[1*], A.G. Rudskaya[2**], M.F. Kupriyanov[2]**
[1] *University of Lampung, 35145, Bandar-Lampung, Indonesia*
[2] *The Department of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail:* *surakhman@mail.ru; **arudskaya@yandex.ru

In this paper we report results of analysis of nanosized effects in $BaTiO_3$ and description of unit cells volume changes as effects «negative pressure».

The development of nanocrystalline ferroelectric materials (with ideality regions less than 100 nm in size) for nanoelectronic applications is confronted with a number of fundamental problems. The structure and ferroelectric properties of many nanocrystalline oxide materials differ drastically from those of bulk ferroelectrics (ideality regions more than 100 nm in size). In particular, the ferroelectric transition temperature of nanocrystalline materials decreases with decreasing crystallite size [1, 2]. Noteworthy is the increase in all cases, the unit cell volume and the decrease in the values of the spontaneous deformation with increasing temperature, with increasing number of radiation-induced defects and decreasing the size of crystals.

In this work we are considered depending on changes in the volume of the unit cells of barium titanate on the changes, both positive and «negative» pressure. In our opinion, nanocrystallinity should be taken to mean the state of crystals in which the size of regions with an ideal structure, rather than the crystallite size, is less than the critical one.

In our work, we consider the dependence of the parameters of the cells $BaTiO_3$ in the cubic phase of the crystallite size at room temperature. As the base state selected cell volume of cubic phase with a minimum size of the crystallites according [1]. The increase of crystallite size corresponds to a decrease $\frac{V}{V_o}\left(\frac{V}{V_o}<1\right)$. This dependence is similar dependencies $\frac{V}{V_o}$ when increasing external (thoroughly) pressure. It is obvious that if in an initial state to select a point of the phase transition between the cubic and tetragonal phases of the reduction of crystallite sizes $BaTiO_3$ will match the increase $\frac{V}{V_o}\left(\frac{V}{V_o}>1\right)$. Such dependence $\frac{V}{V_o}\left(<D>\right)$ can be compared with the dependence of the negative pressure. This approach to the analysis of changes in the parameters of the cubic cells $BaTiO_3$ of the crystallite size allows us to describe the observed changes, depending on the positive or negative pressure.

Consideration of nanosized effects in $BaTiO_3$ can be properly carried out for the cubic phase as in the tetragonal phase is present lists for additional changes $\frac{V}{V_o}$ associated with spontaneous deformation. At [3] shows the options to describe the effect of pressure in a number of nanomaterials using the equation of state is most often used

$$P = B_o\left(1-\frac{V}{V_o}\right)+\frac{B_o\left(B_o'+1\right)}{2}\left(1-\frac{V}{V_o}\right)^2.$$

Depending on the impact $\frac{V}{V_o}=f(P)$ of the quantities $B_0$ and $B_0'$ shown in Figure 1. It can be seen that different values $B_0$ correspond to different slopes. At these lower values $B_0$ depending characterized steeper $\frac{V}{V_o}(P)$ [4].

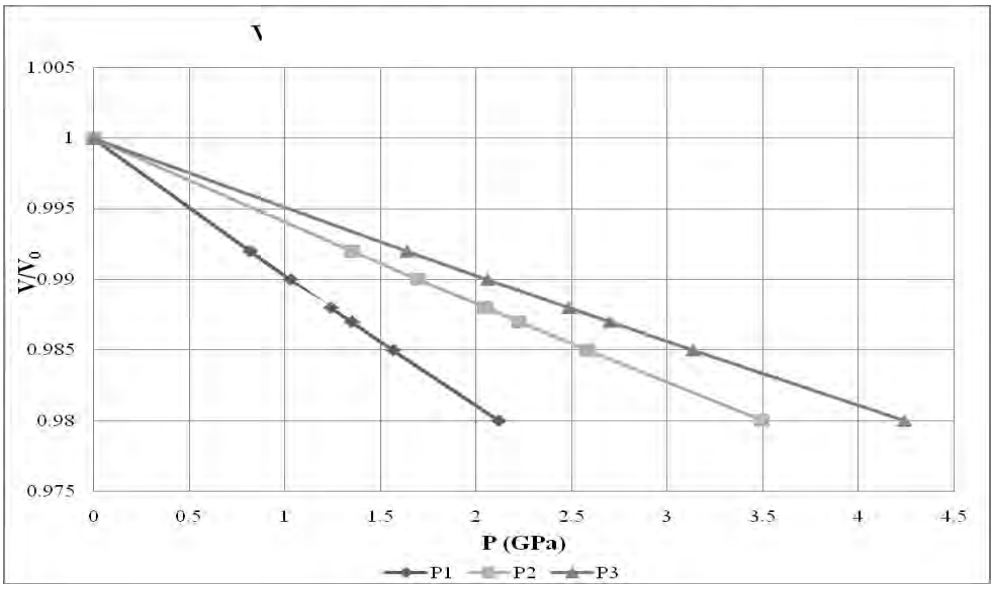



Figure 1 – Volume expansion $\frac{V}{V_o}$ as a function of pressure $P$ for nanosized $BaTiO_3$ ($P1$ at $B_0$ = 100 GPa, $B_0' = 5$; $P2$ at $B_0$ = 165 GPa, $B_0' = 5$; $P3$ at $B_0$ = 200 GPa, $B_0' = 5$).

Analysis of the relationship $\frac{V}{V_o}$ (<$D$>) in select the highest value of the volume cell $BaTiO_3$ origin ($\frac{V}{V_o}$ = 1 at $D$ = 0.019 μm) (Figure 2) shows that the nanosized effects are characterized by two regions dependencies $\frac{V}{V_o}(P)$ with $B_0$ = 100 GPa ($D$ < 0.035 μm) and $B_0$ = 200 GPa ($D$ > 0.035 μm). This fact means that there is $D_{critical}$ = 0.035 μm in $BaTiO_3$ nanocrystallites. At a lower $D$ by modulus of elasticity correspond to a soft structure and when $D > D_{critical}$ correspond to a rigid structure.

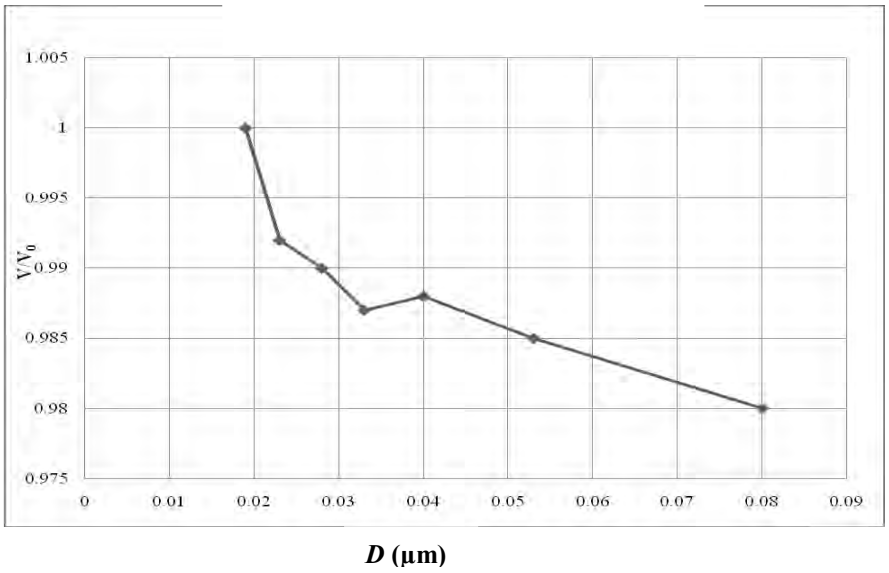



Figure 2 – Volume expansion $\frac{V}{V_o}$ as a function of the crystallite size for nanosized $BaTiO_3$ at cubic phase.

The first considered depending on the parameters of $BaTiO_3$ nanocrystalline cubic cells in scale depending on how positive or negative pressure. It is found a critical crystallite size of $BaTiO_3$ ($D_{critical}$ = 0.035 μm) that is less than the elastic modulus of which corresponds to the soft state.

**Acknowledgements**

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/K (the basic and project parts of the state task) 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. Caboche G., Chaput F., Boilot J.P., et al. // Mater. Sci. Forum. 1993. V. 133-136 (2). P. 801.
2. Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.P., and Multani M. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52 (18). P. 13177.
3. Singh M., Tlali S., Narayan H., Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V. 2 (6). P. 201.
4. Verma A.S., Kumar A. // Journal of Alloys and Compounds. 2012. V. 541. P. 210.

# ВЛИЯНИЕ $CuNb_2O_6$ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $NaNbO_3$-$KNbO_3$-$CuNb_2O_6$

**М.В. Таланов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко**
*НИИ физики Южного федерального университета, Стачки 194, 344090 Ростов-на-Дону, Россия*
tmikle-many@mail.ru

Керамики системы $0.5NaNbO_3$–$(0.5\text{-}2x)KNbO_3$–$xCuNb_2O_6$ с $x$=0–0.05 получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Показано, что стехиометрическое модифицирование исследуемых керамик $CuNb_2O_6$ ($x$=0–0.05) не приводит к структурным фазовым переходом, но связано с образованием примесной фазы $K_2Nb_4O_{11}$ со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы. Обнаружена корреляция диэлектрических свойств изучаемых ТР с величиной их экспериментальной плотности и содержанием примесей. Обсуждаются перспективы применения твердых растворов в устройствах СВЧ техники.

# INFLUENCE OF $CuNb_2O_6$ ON THE STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF $NaNbO_3$-$KNbO_3$-$CuNb_2O_6$ SYSTEM

*Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
**M.V. Talanov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko**
tmikle-many@mail.ru

Ceramics system $0.5NaNbO_3$–$(0.5\text{-}2x)KNbO_3$–$xCuNb_2O_6$ with x = 0–0.05 were produced by solid phase synthesis and sintered by conventional ceramic technology. It is shown that the stoichiometric modification of the studied ceramics by $CuNb_2O_6$ (x = 0–0.05) does not lead to a structural phase transition, but the formation of $K_2Nb_4O_{11}$ impurity phase with the structure of the tetragonal potassium tungsten bronze are observed. It is shown a correlation of the dielectric properties of the studied SS with the value of the experimental density and impurity phase content. The possible applications of the solid solutions in the devices of microwave technology are discussed.

В большинстве современных пьезоэлектрических устройств используются керамические материалы на основе бинарной системы $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ (PZT). Она характеризуется наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) при $x \sim 0.48$, вблизи которых пьезоэлектрические свойства экстремальны. Однако, керамики системы PZT содержат в своем составе более 50 масс. % свинца – крайне токсичного элемента. Одной из основных задач современного материаловедения является поиск альтернативных экологически чистых пьезоэлектрических материалов, не содержащих свинец, что отвечает требованиям современной законодательной базы [1]. Перспективной основой таких материалов являются керамики бинарной системы $(Na_{1-x}, K_x)NbO_3$ (KNN) вблизи МФГ при $x \sim 0.50$ [2], которые по своим характеристикам (пьезомодуль $d_{33} \sim 80$ пКл/Н, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p \sim 0.36$) наиболее приближены к PZT – композициям, а ввиду более высокой скорости звука в них – имеют преимущества перед последними при использовании в СВЧ-технике.

Технологические трудности получения сложных ниобиевых оксидов и их твердых растворов (ТР), прежде всего, летучесть щелочных металлов при высоких температурах и гигроскопичность исходных реагентов, во многом были преодолены конструированием систем с участием различных купратов (CuO, $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$, $K_4CuNb_8O_{23}$ и $CuNb_2O_6$) [3-11], введение которых приводит к значительному снижению оптимальных температур спекания, сохранению стехиометрии заданного состава и повышению относительных плотностей керамик.

В связи с вышесказанным целью данной работы явилось установление влияние $CuNb_2O_6$ на процессы структурообразования в системе $0.5NaNbO_3–(0.5\text{-}2x)KNbO_3–xCuNb_2O_6$ с $x$=0–0.05 и диэлектрические свойства ее ТР.

Объектами исследования стали керамики системы $0.5NaNbO_3–(0.5\text{-}2x)KNbO_3–xCuNb_2O_6$ с $x$=0–0.05, полученные твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Измерительные образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с нанесенными на торцевые части серебросодержащими электродами.

Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН 3.0 ($Co_{K\alpha}$ – излучение, фокусировка по Брэггу-Брентано). Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике [3], погрешности измерений имели следующие величины: $\Delta a = \Delta b = \Delta c$ = ±(0.002-0.004) Å, $\Delta V$ = ± 0.05 Å$^3$, Δβ = ±0.05 º, где $a$, $b$, $c$ – линейные, β – угловой параметры, $V$ – объем перовскитной ячейки. Определение экспериментальной ($\rho_{эксп.}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рент.}$) производили по формуле: $\rho_{рент.}=1.67 \cdot M/V$, где $M$ - вес формульной единицы в граммах. Относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп.}/\rho_{рент.}$)·100%.
Определение относительных диэлектрических проницаемостей неполяризованных образцов ($\varepsilon/\varepsilon_0$) осуществлялось при комнатной температуре с использованием прецизионного измерителя импеданса Wayne Kerr 6500B.

Рентгенофазовый анализ показал, что беспримесные ТР со структурой перовскита образуются только в интервале $0 \le x \le 0.01$, при бóльших концентрациях меди появляется вторая фаза - $K_2Nb_4O_{11}$ со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы (ТВБ) [4, 5]. Появление структурно оформленной фазы $K_2Nb_4O_{11}$ уже при $x$>0.01 вполне закономерно, так как разность электроотрицательностей K и Cu значительно превышает пороговую для образования ТР замещения величину 0.4 [6] (K-0.8, Cu-2.0 [7, табл. 31]), а разность ионных радиусов превышает 15 % (R $K^{+1}$ =1.33 Å, R $Cu^{+2}$ =0.80 Å при к.ч. 6 по Белову-Бокию [8]). Поэтому при образовании ТР замещения Cu→K может иметь место только микроизоморфизм.
Перовскитовая фаза сохраняет ромбическую симметрию с моноклинной P(M) приведенной ячейкой во всем интервале $x$. На рисунке показаны зависимости от $x$ параметров $a$=$c$, $b$, β, экспериментального и теоретического объемов, $V$, М ячейки, относительной интенсивности, $I_{отн}$, сильной линии соединения $K_2Nb_4O_{11}$, экспериментальной и относительной плотностей, ρ, керамик и $\varepsilon/\varepsilon_0$. Поскольку содержание колумбита $CuNb_2O_6$ в ТР не превышает 5 мол. %, теоретический объем, $V_{теор}$, М ячейки рассчитывался по формуле для ТР замещения в А позиции структуры перовскита $ABO_3$ [9]. На рисунке видно, что $I_{отн}$ примесной фазы при $x$ >0.01 увеличивается с ростом $x$, что свидетельствует об уменьшении концентрации калия в исследуемом ТР. Это определяет поведение параметров и объема ячейки, а именно, пока примесная фаза отсутствует, $V_{эксп}(x)$ и $V_{теор}(x)$ совпадают. Как только появляется примесная фаза, при $x$ =0.015 $V_{эксп}$ увеличивается, практически достигая своего значения в ТР с $x$ =0.00, и в интервале $0.015 \le x \le 0.025$ снова уменьшается соответственно $V_{теор}(x)$. При $0.025 < x \le 0.04$ $V_{эксп}$ почти постоянно, а далее уменьшается быстрее, чем $V_{теор}$. Аномальный характер зависимости $V_{эксп}(x)$ обусловлен несколькими факторами: нарушением стехиометрии по K и Cu, вхождение в B-позицию и возможным присутствием, наряду с $Nb^{+5}$ и $Cu^{+2}$, также $Nb^{+4}$ и $Cu^{+}$ с бóльшими ионными радиусами. Превалирование одного из этих факторов приводит либо к росту $V_{эксп}$, либо к его постоянству при увеличении концентрации меди. Такое предположение не лишено оснований, так как установлено, что в $K_2Nb_4O_{11}$, легированном Cu, Nb находится в двух валентных состояниях $Nb^{+5}$ и $Nb^{+4}$ [10], а в ниобате бария, натрия, легированном медью последняя находится в валентных состояниях $Cu^{+2}$ и $Cu^{+}$ и встраивается частично в пятиугольные каналы, частично замещает $Nb^{+5}$ в октаэдрах [11].

Плотность керамик изменяется волнообразно и в интервале $0.01 < x \le 0.05$, то есть в присутствии второй фазы, четко видна корреляция с зависимостью $V_{эксп}(z)$. Минимум $\rho_{эксп}(x)$ имеет в тех интервалах $x$, в которых уменьшается $V_{эксп}$, но в области концентраций Cu, где $V_{эксп} \approx$ const, $\rho_{эксп}(x)$ имеет широкий максимум. Это подтверждает высказанное нами в [12] предположение о том, что плотность керамики зависит не только от технологических режимов, но и от особенностей ее структуры.

При увеличении $x$ наблюдается резкое снижение значений $\varepsilon/\varepsilon_0$, что по всей видимости, может быть связано с образованием кислородных вакансий (в случае вхождения ионов меди в B-подрешетку). Образовавшиеся кислородные вакансии, являясь источником внутренних электрических полей, тормозят движение доменных стенок (эффект пиннинга), в результате чего происходит усиление сегнетожесткости керамик, в частности понижение диэлектрических параметров [13, 14], что и наблюдается в эксперименте. Дальнейшее поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$ ($x$) зависимости коррелирует с изменениями $\rho_{эксп}$ и содержанием примесей.

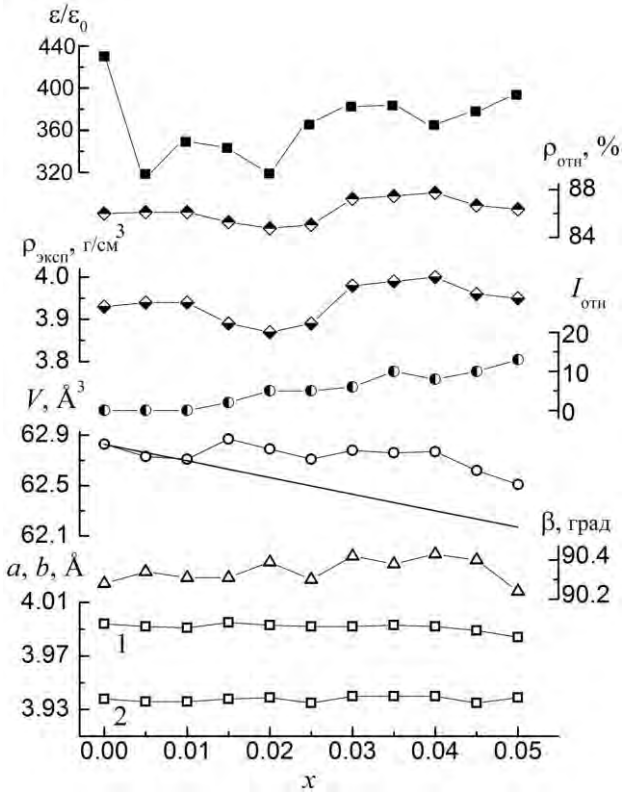



Рисунок. Зависимости параметров $a=c$ (1), $b$ (2), β, экспериментального и теоретического (прямая линия) объемов, $V$, перовскитовой моноклинной ячейки, экспериментальной и относительной плотностей, ρ, керамик исследуемых твердых растворов и относительной интенсивности, $I_{отн}$, сильной линии примесной фазы, а также $\varepsilon/\varepsilon_0$ от концентрации Cu ($x$).

В работе изучены особенности закономерностей изменения параметров структуры и диэлектрических откликов ТР системы $0.5NaNbO_3$–$(0.5\text{-}2x)KNbO_3$–$xCuNb_2O_6$ с $x$=0–0.05. Показано, что стехиометрическое модифицирование исследуемых керамик $CuNb_2O_6$ ($x$=0–0.05) не приводит к структурным фазовым переходом, но связано с образованием примесной фазы $K_2Nb_4O_{11}$ со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы. Обнаружена корреляция диэлектрических свойств изучаемых ТР с их $\rho_{эксп}$ и содержанием примесей.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании материалов для применения в СВЧ технике.

Работа выполнена при поддержке грантов МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: темы № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, Задание № 3.1246.2014/К), РФФИ (No. 16-32-00144 мол_а.) и СП-96.2016.1. Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования ”Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел“ НИИ физики Южного федерального университета.

**Литература**

1. *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003. Official Journal of the European Union*. 2003, V. 37. P. 19.
2. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика* // М.: Мир. 1974. 288 с.

3. *Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество* // М.: Атомиздат. 1972. 248 с.
4. *Lundberg M., Sundberg M.* // *J. Solid State Chem.*1986, V. 63. P. 216.
5. *Madaro F., Sæterli R., Tolchard J.R., Einarsrud M.-A., Holmestad R., Grande T.* // *Cryst Eng Comm*. 2011,.V. 13. P. 1304.
6.*Урусов В.С.Теория изоморфной смесимости* // М.: Наука. 1977. 251 с.
7. *Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь* // Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения АН СССР. 1962. 197 с.
8. *Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию* // Изд-во МГУ. 1954. 491 с.
9. *Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г.* // *Кристаллография*. 1978, Т. 23. С. 94.
10. *Zhang G., Zou X., Gong J., He F., Zhang H., Ouyang S., Liu H., Zhang Q., Liu Y., Yang X., Hu B.* // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, V. 255. P. 109.
11. *Zhang G.K., Qin L.Q.*// *Mater. Chem. Phys*. 2002, V. 74. P. 324.
12. *Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Титов С.В., Шабанов В.М., Разумовская О.Н.* // ФТТ. 2015, Т. 57. № 4.С. 712.
13. *Li E., Kakemoto H., Wada S. et al*. // *IEEE transact. ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2008, V. 55. P. 980.
14. *Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов* // Ростов-на-Дону: Новая книга. 2001. Т.1, 2. 900 с.

# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБИДА ЕВРОПИЯ В ВИДЕ МАЛОРАЗМЕРНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**Ю. В. Техтелев**
*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования*
*«Луганский государственный университет имени Тараса Шевченко»*
*ул. Оборонная, 2, Луганск*
*e-mail:* tehtelev@gmail.com

Проведены спектрально-люминесцентные исследования соединения $CN_x:Eu^{3+}$, полученного в результате ионно-плазменного осаждения. Показано сохранение системы излучательных переходов иона $Eu^{3+}$ после завершения всех процессов в плазме магнетрона. Применено оригинальное аппаратное решение спектрофотометрической приставки люминесцентного микроскопа. Разработан алгоритм получения и дальнейшей математической обработки цифрового изображения спектра образца.

# SPECTRAL-LUMINESCENT STUDIES OF SMALL-SIZED STRUCTURE OF EUROPIUM CARBIDE

**Y. V. Tekhtelev**
*Government Educational Institution of Higher Professional Education*
*«Taras Shevchenko Lugansk State University»*
*2 Oboronnaya Str., Lugansk*
*e-mail:* tehtelev@gmail.com

Spectral-luminescent studies of the $CN_x:Eu^{3+}$ compound received as a result of cathodic arc deposition are conducted. Preservation of system of radiating transitions of an ion of $Eu^{3+}$ after completion of all processes in magnetron plasma is shown. The original hardware solution of a spectrophotometric unit of a luminescent microscope is applied. Algorithm for obtaining and further mathematical processing of digital images of the specimen spectrum was developed.

Безводородные алмазоподобные углеродные структуры с высоким (более 80%) содержанием $sp^3$ – связанного углерода обладают близкими к алмазу физическими характеристиками. Для их получения использовался метод ионно-плазменного осаждения [1]. Ранее такие структуры изучались в связи с обнаруженными уникальными механическими, электрическими и оптическими свойствами.

В связи с широким применением лазеров, актуальным является исследование эффективных способов получения излучающих и переизлучающих структур с требуемыми параметрами. Решение проблемы спектрального анализа [2], связанной с необходимостью получения полноты информации и регистрации слабых световых потоков, потребовало оптимизацию и ускорение процесса обработки и анализа спектров люминесценции.

Целью настоящей работы является исследования излучательных переходов иона $Eu^{3+}$ до осаждения, в виде соединения $Eu_2O_3$, и после — в виде алмазоподобных слоев $CN_x:Eu^{3+}$.

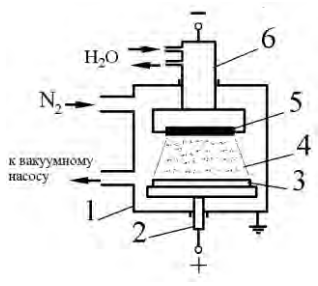
В работе был получен образец $CN_x:Eu^{3+}$ на подложке $SiO_2$ методом ионно-плазменного сораспыления соединения $Eu_2O_3$ и композитной углеродной мишени в атмосфере азота на серийной установке магнетроном постоянного тока (рис. 1). Процесс произведен в Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина.

Осажденные структуры $CN_x:Eu^{3+}$ должны обладать одним обязательным свойством — оптическая однородность. Это связано с тем, что наличие пространственных дефектов и оптических неоднородностей у слоев влияет на оптические параметры образца. На основе

оптически однородных покрытий возможно создание излучающих и переизлучающих структур с требуемыми квантово-оптическими свойствами.

В работе проведены исследования алмазоподобных слоев нитрида углерода $CN_x : Eu^{3+}$ методами оптической микроскопии.

На рис. 2 приведен фрагмент микрофотографии границы слой-воздух. Различимы сложные слои $CN_x : Eu^{3+}$ на подложке галлий-гадолиниевого граната. Изучались слои с характерными толщинами $\sim 5$ мкм.




1 — вакуумная камера, 2 — держатель подложки (анод), 3 — подложка, 4 — зона плазмы тлеющего разряда, 5 — мишень, 6 — катод

Рис. 1 — Основная принципиальная схема метода ионно-плазменного осаждения

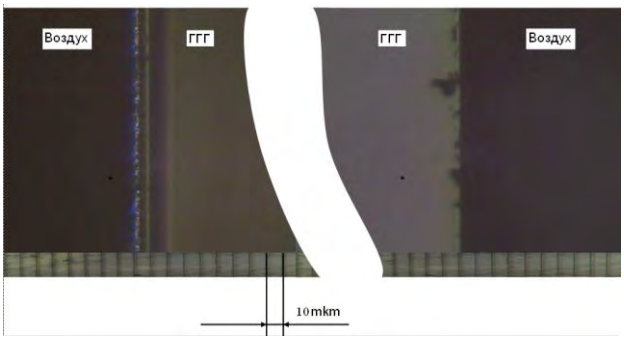
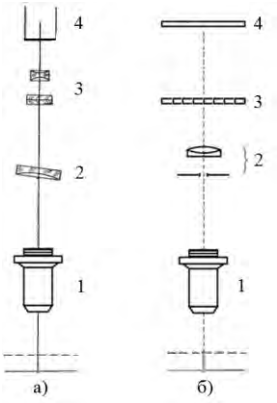



Рис. 2 — Скол образца системы $CN_x : Eu^{3+}$ (подложка — галлий-гадолиниевый гранат, $N_2$ 100%)

**Метод исследования и аппаратное решение**

Один из основных способов возбуждения люминесценции состоит в использовании квантов света с более короткой длиной волны, чем у люминесцентного излучения [3]. При этом существуют различные способы возбуждения люминесценции микрообъекта для последующего микроскопического его изучения.




а) 1 — микрообъектив микроскопа; 2 —зеркало с кружком без отражающего слоя в роли зонда; 3 — отрицательная линза и интерференционный светофильтр; 4 — фотоэлектронный умножитель;

б) 1 — микрообъектив микроскопа; 2 — щель с объективом; 3 — диспергирующий элемент в виде голографической решетки; 4 — CMOS матрица

Рис. 3 — Серийная (а) и оригинальная (б) спектрофотометрические насадки для микроскопа

В работе применен способ фотовозбуждения (рис. 3), характерный для конструкций люминесцентных микроскопов. Использование микроскопа диктуется необходимостью изучения малоразмерного образца. Серийные спектрофотометрические приставки микроскопов не дают возможность регистрировать излучение малоразмерных объектов. Поэтому в работе реализовано оригинальное аппаратное решение приставки.

Излучение люминесценции образца попадает в микрообъектив (рис. 3,б) (1) и передается на входную щель монохроматора (2). Щель монохроматора находится в фокусе объектива. Параллельный пучок направляется на решетку (3) и претерпевает разложение в спектр. Спектр регистрируется CMOS матрицей (4).

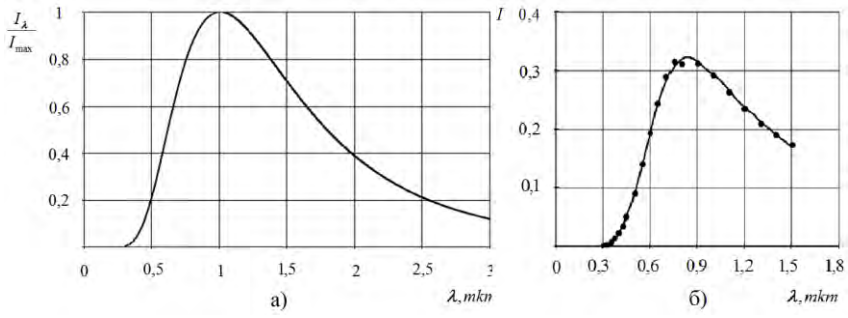
CMOS матрица дает возможность реализовать аналогово-цифровое преобразование полезного сигнала. Полезный сигнал имеет вид изображения в формате *.TIF. Изображение поддается пикселизации и дальнейшей обработке в пакете MathCad.

Выбранная схема установки проще, чем схемы серийных микроспектрофлуориметров на базе стандартных деталей и узлов (рис. 3,а), так как, например, не требует использования объектива, фотоэлектронного умножителя, высоковольтного блока питания и усилителя.

**Численный анализ**

В пакете MathCad запрограммирован алгоритм, по которому производится расчет спектра люминесценции, начиная с анализа закона Планка. В работе этот анализ проведен так, что компьютер в зависимости от введенной температуры выдает кривую нормированного на единицу спектра излучения абсолютно черного тела.

На рис. 4,а показан вычисленный спектр излучения абсолютно черного тела для температуры $T = 2856\,\text{K}$. Это важно для проверки алгоритма, так как при этой температуре максимум спектра должен быть на длине волны $\lambda = 1\,\text{мкм}$.




а) вычисленный, для абсолютно черного тела для;
б) экспериментальный, для вольфрамовой лампы

Рис. 4 — Графики спектров излучения для температуры $T = 2856\,\text{K}$

Для учета коэффициента серости использована вольфрамовая спектральная лампа.

Спектр, изображенный на рис. 4,б, получен с учетом коэффициента серости вольфрама и с учетом всех искажений, которые характерны для данного прибора в комплекте с данной цифровой матрицей. Это важно для учета аппаратной функции.

Так как полезный сигнал имеет вид цифрового изображения, то изначально на выходе получена зависимость коэффициента серости от номера пикселя. Для градуировки необходимо получить зависимость нормированной на единицу интенсивности излучения от длины волны, в связи с чем получены ряд цифровых изображений спектров газов (спектральные трубки с водородом, гелием, неоном).

Таким образом, имея вид регрессии, учет коэффициента серости и учет аппаратных искажений, можно анализировать цифровое изображение излучения образца.

Алгоритм компьютерной обработки построен так, что экспериментальное цифровое изображение спектра образца переводится в общепринятую зависимость интенсивности излучения от длины волны (рис. 5).

Экспериментальные зависимости позволили провести сравнение спектров люминесценции соединения $Eu_2O_3$ и алмазоподобных слоев $CN_x:Eu^{3+}$ (рис. 5). Анализ спектров (рис. 5) указывает на перераспределение интенсивностей излучательных переходов иона $Eu^{3+}$ в диапазоне $580\ldots620$ нм. При этом после окончания процессов ионно-плазменного распыления валентность европия не изменяется.

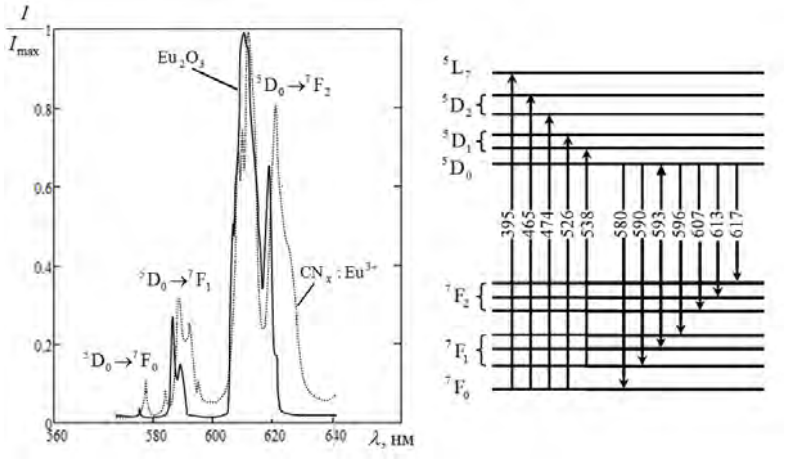



Рис. 5 — Экспериментальные спектры люминесценции ионов $Eu^{3+}$ в соединениях $Eu_2O_3$ и $CN_x:Eu^{3+}$ при $295$ K

Карбиды редкоземельных элементов являются устойчивыми соединениями [4]. Спектры люминесценции (рис. 5) пригодны для дальнейшего разложения на гауссианы. Для каждого гауссиана (для каждого излучательного перехода) требуется по три параметра количественных характеристик, которые должны быть использованы для создания требуемых излучательных схем.

**Выводы**

1. Из анализа спектров ионов $Eu^{3+}$ следует вывод о сохранении системы излучательных переходов иона $Eu^{3+}$ после завершения всех процессов в плазме магнетрона.
2. Аппаратное решение спектрофотометрической приставки люминесцентного микроскопа позволяет определить условия получения спектров и воспроизводимые результаты.
3. Алгоритм получения и дальнейшей математической обработки цифрового изображения спектра образца завершается общепринятыми зависимостями интенсивности излучения от длины волны с разрешением по спектру не хуже $1$ нм.

**Литература**

1. *Варюхин В. Н.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 6. 8 с.
2. *Техтелев Ю. В.* // Науковий пошук молодих дослідників. Луганск : изд-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2014. № 4, С. 35–41.
3. *Гуревич М. М.* Фотометрия (теория, методы и приборы). 2-е изд., перераб. и доп. Л. : Энергоатомиздат, 1983. С. 86–89.
4. *Кост М. Е.* Соединения редкоземельных элементов: гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пиктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М. : Наука, 1983. 270 с.

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ НА СТРУКТУРУ И МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИК ФЕРРИТА ВИСМУТА.

С.В. Титов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, В.В. Титов, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко.
*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия, e-mail: svtitov@sfedu.ru*

**Аннотация:** Керамические образцы номинальных составов $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ для 0,00 <x <0,50 были получены методом твердофазного синтеза. Изучена последовательность изменений структуры керамических объектов при увеличении содержания Gd в номинальном составе. Также определялись изменения качества кристаллической структуры и мультифрактальных параметров зеренной структуры керамик в области 0,00 <x <0,20. На основе полученных результатов уточнена фазовая диаграмма $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$. Обсуждается применение полученных результатов при разработке новых материалов для магнитоэлектрических преобразователей.

# THE INFLUENCE OF GADOLINIUM DOPING ON THE STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF THE BYSMUTH FERRITE CERAMICS.

S.V. Titov, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, V.V. Titov, V.A. Aleshin, L.A. Reznichenko.
*Research Institute of Physics, Rostov State University, 194, Stachki Ave, Rostov-on-Don, 344090 Russia, e-mail: svtitov@sfedu.ru*

**Annotation:**. Ceramics of nominal composition $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ for 0,00 <x <0,50 were obtained by solid-phase synthesis. Sequence to changes in the structure of ceramics with increasing content of Gd was studied. The changes of the multifractal parameters of the grain structure were determined in 0,00 <x <0,20 also. On the basis of these results was verified by the phase diagram of $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$. The results obtained were used in elaboration of new materials for magnetoelectric converters.

## Введение

Феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) в настоящее время является самым известным и изученным представителем класса сегнетомагнетиков. Он считается перспективной основой для создания новых высокоэффективных магнитоэлектрических материалов. Значительное улучшение физических свойств твердых растворов (ТР) на основе BFO наблюдается при замещении ионов висмута ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом, как показывает анализ многочисленных публикаций, увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к последовательности изменения структурных фаз. Значительные различия в значениях структурных и электрофизических параметров ТР, встречающиеся в публикациях , по нашему мнению, свидетельствуют о высокой чувствительности данных объектов к методам [1,2] и условиям получения [3], скорее всего, вследствие сложной реальной структуры. Наилучшие значения электромеханических свойств у BFO, модифицированного РЗЭ наблюдаются вблизи фазовых границ ТР [4,5]. В настоящей работе представлены результаты детального изучения кристаллической структуры, фазового состава и мультифрактальных параметров зеренных границ керамик BFO, модифицированных гадолинием, при увеличении содержания РЗЭ в ТР. Цель предпринятого исследования – выявление механизмов реорганизации структуры керамик BFO на различных масштабных уровнях при увеличении содержания Gd в твердом растворе. Такая информация является основой для поиска новых сегнетомагнитных материалов с оптимальными диэлектрическими и магнитными характеристиками.

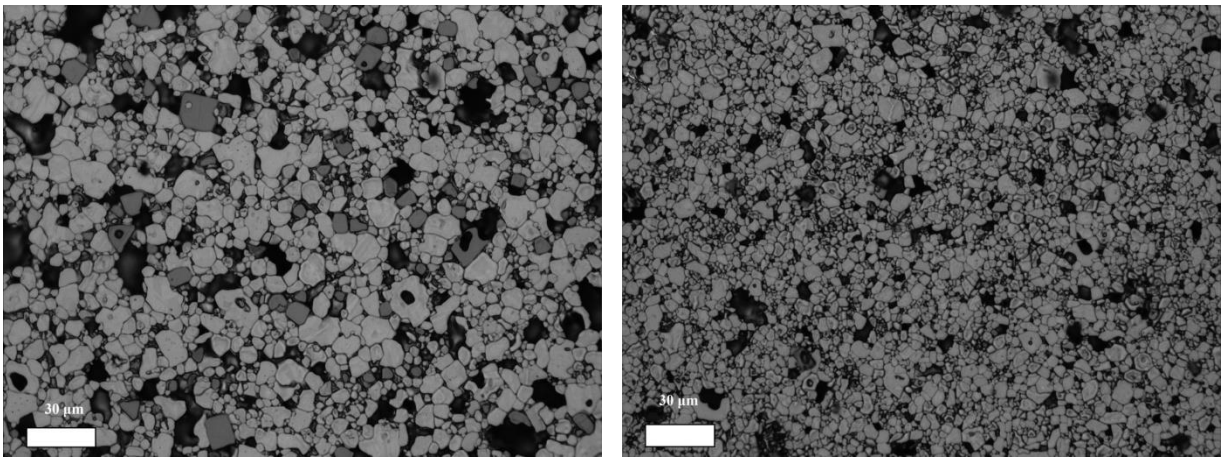
## Эксперимент

Серия ТР $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ для $0.00 < x \leq 0.50$ ( с шагом $\Delta x = 0.010$ для $0.09 \leq x \leq 0.15$; $\Delta x = 0.025$ для $0.025 \leq x < 0.09$ и $0.15 < x < 0.20$; $\Delta x = 0.10$ для $0.20 < x \leq 0.50$) была получена по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием. Методом порошковой рентгеновской дифракции проведен рентгеноструктурный анализ ТР. Работа выполнялась на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{K_\alpha}$ излучения. Определяли фазовый состав, параметры перовскитной ячейки, микро-

деформации $\Delta d/d$ и плотности керамик. Выявление микроструктуры производилось термическим травлением. Зерна керамик наблюдались на оптическом микроскопе отраженного света в обычном и поляризованном свете, с увеличением от 200 до 1050. Для мультфрактального исследования с помощью компьютерной обработки изображения выделялась чистая сетка границ зерен керамики. На цифровом изображении сетки проводился расчет мультифрактальных параметров по методике [6]. Рассчитаны мультифрактальные спектры $f(\alpha(q))$ и спектры размерностей (энтропий) Реньи $D_q$. Для анализа использовались размерность $D_0$, параметры однородности меры носителя $f_\infty$ и упорядоченности $\Delta_\infty$ в диапазоне степеней от -40 до +40.

**Результаты и обсуждение**

Оптические исследования и рентгенофазовый анализ полученных керамик показали, что беспримесным можно было считать образцы с концентрацией Gd в номинальном составе $x$=0.13. В остальных образцах присутствовали промежуточные соединения: $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. В качестве основных примесей в образцах с $x < 0.10$ присутствовали промежуточные соединения: $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, относительная интенсивность сильных линий которых




*x =0,050* *x =0,140*

Рис.1 Зеренная структура керамик. Серые зерна более прямоугольной огранки - примеси $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$

достигала 10÷12 %. При $x$>0.10 количество этих соединений значительно уменьшилось. Начиная с $x \geq 0.14$ основной примесью является соединение или ТР со структурой граната типа $Gd_3Fe_5O_{12}$. Как и при модифицировании $BiFeO_3$ другими РЗЭ, такими, как La, Nd, Sm, Eu, Gd нами замечено, что с увеличением концентрации РЗЭ, как правило, происходит постепенное уменьшение количества $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. Только в керамиках $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ содержание примесных фаз с ростом x уменьшалось немонотонно [7]. На изображениях зеренной структуры керамик, примеси визуально отличаются по цвету и форме зерен (рис.1).

Анализ дифракционных отражений выявил, что при увеличении $x$ происходят изменения фазового состава керамики. При $0.00 \leq x < 0.09$ ТР имеют ромбоэрическую симметрию (группа R3c), характерную для $BiFeO_3$. В интервале $0.09 \leq x < 0.20$ расположена широкая морфотропная область (МО), состав которой беспрерывно меняется. При $0.09 \leq x < 0.12$ сосуществуют ромбоэдрическая R и ромбическая типа $PbZrO_3$, группа Pnam, ($O_1$) фазы. В интервале $0.12 \leq x < 0.15$ сосуществуют R, $O_1$ и ромбическая типа $GdFeO_3$, группа Pnma ($O_2$) фазы (Рис.2).
При $0.15 \leq x < 0.20$ сосуществуют фазы $O_1$ и $O_2$. На Рис.3 представлены зависимости структурных параметров перовскитовой ячейки и микродеформации в зависимости от $x$, и выделены все перечисленные области. Зависимость объёма элементарной ячейки $V(x)$ (Рис.3) отражает изменение фазовой картины в системе ТР $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$. В однофазной R области объем ячейки уменьшается в соответствии с замещением более крупного иона $Bi^{+3}$ (R=1.20 Å при координационном числе 6 по Белову-Бокию [8]) меньшим $Gd^{+3}$ (R=0.94 Å при координационном числе 6). При переходе в МО в интервале $0.09 \leq x < 0.12$ имеет место инварный эффект, в трехфазной МО наблюдается скачкообразное поведение $V(x)$, что возможно связано с некоторой

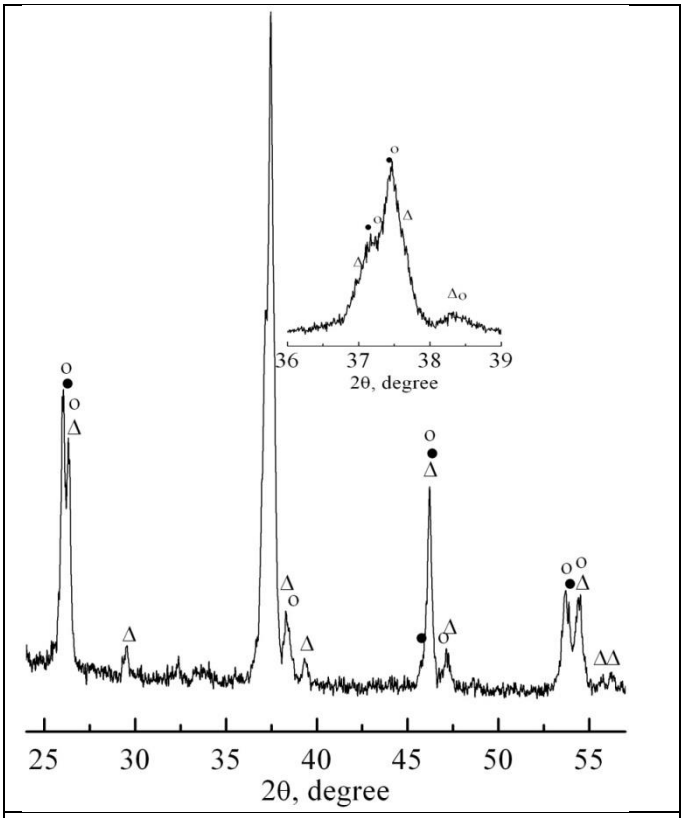



Рис. 2. Рентгенограмма твердого раствора $Bi_{0.86}Gd_{0.14}FeO_3$, в состав которого входят 3 фазы: R (обозначена темными кружками), $O_1$ типа $PbZrO_3$ (обозначена светлыми кружками) и $O_2$ типа $GdFeO_3$ (обозначена треугольниками).

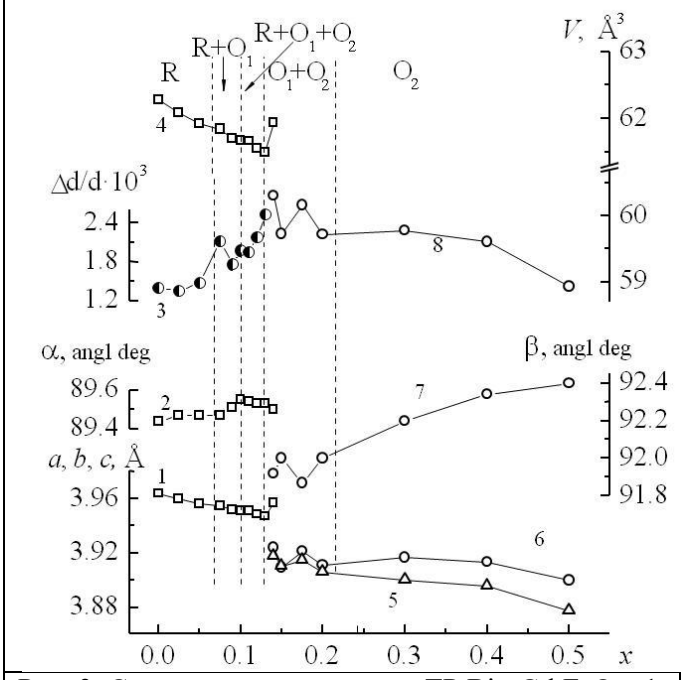



Рис. 3. Структурные параметры ТР $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ : 1, 2, 4-параметр *a*, угол α, *V* R ячейки, соответственно, 5, 6, 7, 8-параметры *b*, *a*, угол β, *V* ромбической $O_1$ ячейки, соответственно, 3-микродеформации Δd/d для R ячейки

неточностью определения углов дифракции в столь сложном фазовом составе. Скачок объема ячейки Δ *V* между фазами R и $O_2$ составляет 1.63 Å$^3$. В интервале $0.15 \le x \le 0.30$ объем ячейки также не изменяется за исключением выброса при $x=0.175$. Отличие наших данных от данных, приведенных в [9] заключается в том, что в [9] объем ячейки уменьшается линейно от $BiFeO_3$ к $GdFeO_3$, а у нас ступенчато, в соответствии с фазовой диаграммой. Зависимость $\Delta d/d$ ($x$) имеет максимум при $x=0.075$, минимум при $x=0.09$ и рост в трехфазной МО. Максимум $\Delta d/d$ соответствует фазе предвыделения из R фазы когерентно связанных с ней кластеров фазы $O_1$, минимум соответствует фазе отделения последних от матрицы. Внутри двухфазной МО R+$O_1$ $\Delta d/d$ не изменяется, а увеличение $\Delta d/d$ с ростом $x$ в трехфазной МО должно привести к появлению максимума на границе этой области и двухфазной - $O_{1+}O_2$. В данном случае максимум $\Delta d/d$ соответствовал бы зарождению в области сосуществования $O_1$ и $O_2$ фаз кластеров R фазы и их выделению в самостоятельную фазу в трехфазной МО.

При мультифрактальном исследовании зеренной структуры для анализа были использованы: фрактальная размерность $D_0$, параметры однородности меры носителя $f_\infty$ и упорядоченности $\Delta_\infty$. Фрактальная размерность $D_0$ по определению связана с формой зёренной границы, а также [10] степенью самоподобия сечений зёренных границ. Минимумы параметра однородности соответствуют наиболее напряженным состояниям кристаллической структуры [11]. Параметр упорядоченности ($\Delta_\infty = D_1 - D_q$ при $q \gg 1$), связан, по определению информационной размерности ($D_1$), с энтропией системы зёренных границ и с пространственной корреляцией распределения элементов структуры ($D_\infty$). Максимумы $\Delta_\infty$ соответствуют состояниям с наибольшим количеством корреляций во взаимном расположении протяженных элементов зеренных границ керамики [6]. Фрактальная размерность $D_0$ достаточно быстро увеличивается в области $0.025 < x \le 0.010$, что связано с уменьшением размера кристаллитов R фазы при росте $x$ (Рис.1). На Рис.4 показаны изменения параметров однородности $f_\infty$ и упорядоченности $\Delta_\infty$

при увеличении количества ионов Gd в номинальном составе ТР. Практически во всем диапазоне $x$ $f_\infty$ и $\Delta_\infty$ изменяются в противофазе. Это означает, во-первых, что все сосуществующие в данной области составов фазы и соединения (в том числе и примеси) обладают близкими упругими и тепловыми характеристиками, во-вторых, что наличие примесных неперовскитовых фаз не препятствует самоподобию мезоструктурных элементов в диапазоне масштабов от $10^{-8}$ до $10^{-4}$м. Исключением является область x=0,050, в которой количество примесных $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, по-видимому, становится критическим. Значительный рост $f_\infty$ в области $0.050<x\leq0.075$ в первую очередь обусловлен уменьшением количества примесей, а не зарождением в R матрице микрообластей фазы $O_1$. В области $0.075\leq x\leq0.10$ наблюдается корреляция поведения $f_\infty$ и микродеформации R фазы - $\Delta d/d$. Таким образом, до $x\leq0.10$ R фаза определяет мезоструктурные и механические свойства керамики. Максимум $f_\infty$ при $x$=0.11, соответствующий области постоянства микродеформации R фазы, указывает, что мезоструктура и макроскопические свойства керамики начинают определяться всеми присутствующими фазами. Поведение $f_\infty$ и $\Delta_\infty$ в области $0.11\leq x\leq0.13$ может быть связано с образованием, либо со значительным увеличением доли устойчивого соединения или твердого раствора, аналогичного обнаруженным нами ранее, при модифицировании BFO ионами La и Pr [12,7]. Поведение мультифрактального параметра однородности $f_\infty$ - тренд снижения - указывает, что наиболее оптимальное состояние для проявления повышенной чувствительности к внешнему воздействию микроструктура образцов имеет в интервалах $x$ = 0,11-0,12; 0,13-0,15.Выше было отмечено, что в данной области удается получить керамику с низким содержанием $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. В то же время количества примеси типа $Gd_3Fe_5O_{12}$ также пока незначительно. Таким образом, влияние примесных фаз на мезоструктуру является минимальным. $D_0$ также имеет локальный минимум в точке $x$=0.12, что указывает на некоторое снижение площади поверхности кристаллитов. По совокупности признаков можно рассматривать данные области составов ТР в качестве перспективных основ для разработки новых сегнетомагнитных материалов.

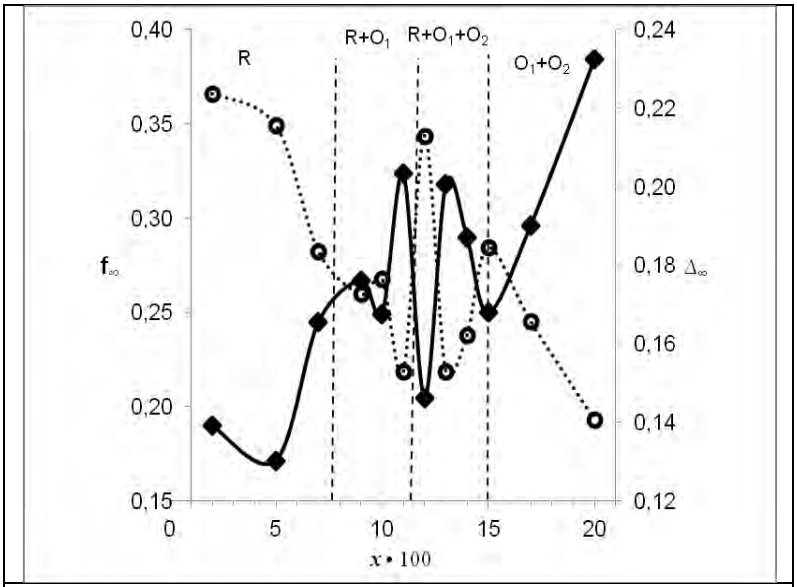


Рис.4. Мультифрактальные параметры $f_\infty$ (сплошная линия) и $\Delta_\infty$ при увеличении концентрации Gd в керамиках

**Заключение.**

Керамика $Bi_{1-x}GdxFeO_3$ представляет собой композит со сложным нерегулярным строением, структура и свойства которого существенно зависят от условий получения. В интервале $0.05<x\leq0.20$ процессы фазовой и мезоструктурной реорганизации в керамическом объекте происходят одновременно. Наблюдается образование ТР, состав и симметрия которых различны, и их последующее сосуществование. Выделены четыре концентрационные области, отличающиеся фазовым составом и влиянием фаз на мезоструктуру и зеренное строение керамики:
При $x \leq 0{,}075$ в керамиках наблюдается, наследуемая от исходного BFO, R фаза. Значительное содержание в качестве примесей промежуточных продуктов ($Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$) не позволяет считать данную область технологичной. Для $0.075<x<0.12$ в ТР определяется смесь R и ромбической $O_1$ фаз. Начиная с $x$=0.11, R фаза перестает преимущественно определять механические свойства керамик. При $0.12\leq x\leq0.15$ система становится трехфазной, состоящей из ромбоэдрической R и двух ромбических фаз $O_1$, $O_2$. Количество примесей в этой области номинальных составов минимально. Сочетание структурных и мультифрактальных особенностей керамических объектов в данной области номинальных составов позволяет выделить интервалы,

перспективные для дальнейшей разработки в качестве основ новых сегнетомагнитных материалов. При $0.15<x\leq0.20$ система двухфазна, ромбоэдрическая R фаза не образуется, растет количество примесной фазы типа $Gd_3Fe_5O_{12}$. В составах с $0.20 <x\leq0.50$ наблюдается ромбическая фаза $O_2$. Полученные результаты позволяют расширить представления о фазовой диаграмме керамик $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ и выделить области составов, перспективных для получения максимального диэлектрического отклика, что важно при поиске новых высокоэффективных материалов на основе BFO.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Литература.**

[1] Weiwei Hu, Yan Chen, Hongming Yuan, Guanghua Li, Yu Qiao, Yuanyuan Qin, and Shouhua Feng. Structure, Magnetic, and Ferroelectric Properties of $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ Nanoparticles.// J. Phys. Chem. C. 2011, 115, 8869–8875.

[2] Sakar Mohan, Balakumar Subramanian, Indranil Bhaumik, Pradeep Kumar Gupta and Sellamuthu N. Jaisankar Nanostructured $Bi_{(1-x)}Gd_{(x)}FeO_3$ – a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity. // RSC Advances 2014. 4/ 16871-16878.

[3] V. A. Khomchenko, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann,D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, J. M. Vieira and A. L. Kholkin. Effect of Gd substitution on crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$. // Acta Materialia. 57 (2009) 5137-5145.

[4]. Rusakov D.A., Abakumov A.M., Yamaura K., Belik A.A., VanTendeloo G., Takayama-Muromachi E. Structural Evolution of the $BiFeO_3$ −$LaFeO_3$ System // Chem. Mater. 2011, vol.23, 285-292

[5]. Karpinsky D. V., Troyanchuk I. O., Tovar M., Sikolenko V. V., Efimov V. and Kholkin A.L. Structural Stability and Magnetic Properties of $Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO_3$ Solid Solutions // Solid State Commun. 2011. 151 (22). 1686-1689

[6]. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динама»,2001,116с

[7] Titov S.V., Verbenko I. A., Reznichenko L. A., Shilkina L. A., Aleshin V. A., Titov V. V., Shevtsova S. I., Kovtun A. P. Structure, Microstructure, and Composition of $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ Ceramics // Proceedings of the 2015 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”, Editors: Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, and Vitaly Yu. Topolov. New York: Nova Science Publishers. 2016. Series: Physics Research and Technology. Chapter 36. pp. 259-266

[8 ] Бокий, Г.Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. 1954, 490с.

[9] Khomchenko, V. A.; Shvartsman, V. V.; Borisov, P.; Kleemann, W.; Kiselev, D. A.; Bdikin, I. K.; Vieira J. M. and Kholkin, A. L. Crystal structure and magnetic properties of $Bi_{0.8}(Gd1-xBax)_{0.2}FeO_3$ ($x$ = 0, 0.5, 1) multiferroics. // Acta Materialia. 57 **,** 2009, 5137-5145.

[10]. Титов В.В., Титов С.В., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. Эффекты самоподобия, фрактальные параметры зеренных границ и совершенство кристаллической структуры в ниобатных сегнетокерамиках. // Изв. РАН, сер. физ. - 2005,т.69. №7, с.1046-1048.

[11] Титов В.В., Титов С.В., Резниченко Л.А Влияние полиморфизма $Nb_2O_5$ на мультифрактальные параметры зеренной структуры, совершенство кристаллической структуры и свойства ниобатных сегнетокерамик // Физическая мезомеханика. 2004. Спецвыпуск. Т. 7. Ч. 1. С. 275-278.

[12] Теплякова Н. А. , Титов С.В., Вербенко И. А., Сидоров Н. В., Резниченко Л. А. Исследование структурного упорядочения в керамических сегнетомагнетиках $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.// Оптика и спектроскопия, 2015, том 119, № 3, с. 469–475.

# ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КИСЛОРОДА И РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$.

А.А Тихий[1,2], В.А. Грицких[1], С.В. Кара-Мурза[1], Н.В. Корчикова[1], Ю.М. Николаенко[2], И.В. Жихарев[2]

[1] *Луганский государственный университет им. Т. Шевченко 91011, ул. Оборонная, 2, Луганск, e-mail: ea0000ffff@mail.ru*

[2] *Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина 83114, ул. Р. Люксембург, 72. Донецк*

Представлены результаты изучения оптических, магниторезистивных и магнитных свойств тонких пленок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ полученных методом dc-магнетронного распыления. Неотожжённые плёнки демонстрируют ряд признаков значительного несовершенства обусловленных дефицитом кислорода и размерными эффектами. В частности, эпитаксиальные плёнки имеют пониженные значения проводимости, температуры Кюри и перехода металл-полупроводник, а в поликристаллических дополнительно проявляются размерные эффекты. Отжиг в кислородсодержащей атмосфере приближает свойства эпитаксиальных и поликристаллических плёнок к свойствам массивного материала, и ослабляет влияние размерных эффектов.

# EFFECT OF OXYGEN DEFICIENCY AND SIZE EFFECTS ON THE PROPERTIES OF THIN FILMS OF $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$.

A.A. Tikhii[1,2], V.A. Gritskikh[1], S.V. Kara-Murza[1], N.V. Korchikova[1], Yu.M. Nikolaenko[2], I.V. Zhikharev[2]

[1] *Lugansk Taras Shevchenko State University, 91011, Oboronnaya str. 2, Lugansk e-mail: ea0000ffff@mail.ru*

[2] *Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, 83114, Rozy Lyuksemburg str. 72, Donetsk*

The results of the study of the optical, magnetic and magnetoresistive properties of thin films of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ composition produced by dc-magnetron sputtering are presented. Annealed films show a number of signs of significant imperfection caused by oxygen deficiency and size effects. In particular, epitaxial films have lower conductivity values, and the Curie temperature of the metal-semiconductor, and moreover dimensional effects are manifested in polycrystalline films. Annealing in oxygen-containing atmosphere brings the properties of epitaxial and polycrystalline films to the properties of the bulk material, and reduces the influence of size effects.

Интерес к твердым растворам манганитов лантана состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ связан с их магнитными и магниторезистивными свойствами – особенно с колоссальным отрицательным магниторезистивным эффектом наблюдаемом при достаточно высокой температуре Кюри ($T_C$ = 360 К) и близкой к ней температуре перехода металл-полупроводник $T_p$.

Наиболее распространенным представлением о механизме проводимости в непроводящей фазе материала является представление о прыжках магнитных поляронов малого радиуса, обусловленных двойным обменом $Mn^{3+}$–O–$Mn^{4+}$ с энергией оптической активации прыжков вблизи 1 эВ [1]; магниторезистивный эффект, как правило, связывается с наличием фазового расслоения, т.е. с наличием ферромагнитных проводящих включений в непроводящей матрице [2]. Этот механизм крайне чувствителен к отклонениям от стехиометрии по кислороду, а также подвержен влиянию размерных эффектов. Вклад последних особенно заметен в наноразмерных LSMO плёнках, необходимых для многих практических приложений.

Одной из наиболее простых технологий получения LSMO пленок является используемая нами технология магнетронного распыления мишени стехиометрического состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в атмосфере смеси инертного газа (аргона) и кислорода [3]. Получаемые таким способом пленки являются кислород-дефицитными, их сопротивление постоянному току значительно превышает моттовское, а состав пленок может быть представлен как

$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$. Последующий отжиг пленок в кислородсодержащей атмосфере при соответствующим образом выбранном режиме позволяет приблизить их состав к стехиометрическому [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, 5].

В зависимости от кристаллической структуры подложки возможно получение как эпитаксиальных, так и поликристаллических плёнок. Их свойства существенно различаются. Эпитаксиальные плёнки близки по свойствам к монокристаллам, однако имеют небольшие количественные отличия, связанные с наличием внутренних напряжений. При чрезвычайно малых толщинах (менее 15 постоянных решетки) резко возрастают эффекты, связанные с ограничением подвижности носителей заряда, приводящие к снижению устойчивости ферромагнитного упорядочения. Поликристаллические плёнки, подобно массивным поликристаллам, демонстрируют эффекты, связанные со спинзависимым туннелированием межзёренных границ, на которые накладываются эффекты связанные с ограничением подвижности носителей заряда. Характерными особенностями поликристаллических плёнок являются: сильное (на 50 ÷ 100 К) снижение $T_p$ относительно $T_C$, которая, в свою очередь, на 10 ÷ 30 К ниже $T_C$ эпитаксиальных плёнок того же состава; проводимость на постоянном токе приблизительно в 100 раз ниже, а магниторезистивный эффект в 2 ÷ 3 раза выше, чем у эпитаксиальных плёнок [6].

Таблица 1.

Результаты исследований свойств плёнок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$.

| Подложка | $d$, нм | До отжига | | | | Температура и время отжига | После отжига | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n$ | $k$ | $\sigma_{opt}$, См/см | $\sigma_{dc}$, См/см | | $n$ | $k$ | $\sigma_{opt}$, См/см | $\sigma_{dc}$, См/см | $T_p$ | $T_C$ |
| Эпитаксиальные | | | | | | | | | | | | |
| $NdGaO_3$ (001) | 125 | – | – | – | – | 1223 К 3 ч | 1,96 | $_{0,7}9$ | 815 | – | – | – |
| $SrTiO_3$,* (100) | 121 | 2,06 | 0,73 | 793 | 67 | 1173 К 9,5 ч | 1,96 | $_{0,7}$ | 722 | 3200 | 350 | 350 |
| $SrTiO_3$, (100) | 122 | – | – | – | – | 1223 К 7 ч | 1,83 | $_{0,7}8$ | 752 | – | – | – |
| Поликристаллические | | | | | | | | | | | | |
| $AlGaO_3$, поликр, | 126 | 2,4 | 0,1 | 126 | – | 1173 К 2 ч | 1,94 | 0,67 | 684 | – | – | – |
| $Al_2O_3$ (012) | 40 | 2,55 | 0,05 | 67 | $< 10^{-4}$ | 1023 К 3 ч | 2,05 | $_{0,3}$ | 324 | $9,2\cdot10^{-4}$ | – | – |
| $Al_2O_3$ (012) | 100 | 2,3 | 0,1 | 121 | $< 10^{-4}$ | 1023 К 3 ч | 1,9 | 0,4 | 400 | 4,76 | 170 | – |
| $Al_2O_3$ (012) | 130 | 2,05 | 0,13 | 140 | $< 10^{-4}$ | 1023 К 3 ч | 1,89 | $_{0,3}7$ | 368 | 2,3 | 190 | 170 |
| $Al_2O_3$ (012) | 260 | – | – | – | – | 1223 К 3 ч | 1,98 | $_{0,7}3$ | 761 | 0,67 | – | 250 |
| $Al_2O_3$ (012) | 570 | – | – | – | – | 1223 К 3 ч | 2,05 | $_{0,7}5$ | 810 | 7,5 | 240 | 325 |
| $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) | 38 | 2,48 | 0,07 | 91 | $< 10^{-4}$ | 1123 К 2 ч | 1,91 | 0,5 | 503 | $1,7\cdot10^{-2}$ | – | – |
| $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) | 53 | 2,44 | 0,09 | 116 | $< 10^{-4}$ | 1123 К 2 ч | 1,96 | 0,58 | 599 | 3,8 | 170 | – |
| $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) | 97 | 2,41 | 0,14 | 178 | $< 10^{-4}$ | 1123 К 2 ч | 1,95 | 0,54 | 554 | 3,5 | 180 | – |

* – До отжига $T_p = T_C = 250$ К.

В таблице 1 представлены результаты исследования свойств полученных нами плёнок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$. (Температура подложек в процессе напыления составляла 923 К).

Толщина $d$, эффективные показатель преломления $n$ и коэффициент экстинкции $k$ плёнок определялись методом отражательной многоугловой эллипсометрии на длине волны гелий-неонового лазера 632,8 нм. Интерпретация результатов эллипсометрических измерений производилась согласно предложенному нами ранее модифицированному методу Малина-Ведама [7]. При этом учитывалась сложная структура границ плёнок посредством введения переходных слоёв физически бесконечно малой фиксированной толщины на границах пленка-среда и пленка-подложка [8]. Спектральная зависимость оптической проводимости $\sigma_{opt}$ определялась по результатам измерений оптического пропускания в диапазоне энергий фотонов 1 – 6 эВ. Измерения магнитосопротивления в полях H=0 кЭ и H=15 кЭ осуществлялось стандартным четырёхзондовым методом в интервале температур 80 ÷ 310 К. Изучение магнитных свойств плёнок толщиной свыше 150 нм производилось методом измерения динамической магнитной восприимчивости на частоте 1 кГц в интервале температур 80 ÷ 360 К.

Важнейшим результатом отжига можно считать появление на спектрах оптической проводимости поликристаллических плёнок низкоэнергетического максимума, соответствующего прыжковой проводимости магнитных поляронов малого радиуса. Структура спектров оптической проводимости становится подобной структуре спектров эпитаксиальных плёнок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Однако спектры оптической проводимости поликристаллических плёнок смещены в область более высоких энергий со сдвигом ~ 0,5 эВ по сравнению с соответствующими спектрами эпитаксиальных плёнок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ [1], причём, этот сдвиг практически не зависит от толщины плёнки и связан с наличием межзеренных границ.

Также, отжиг привёл к понижению показателя преломления всех исследованных плёнок (Рис. 1) и унификации их оптических свойств, т.е. к формированию оптически однородных плёнок. Понижение показателя преломления эпитаксиальных плёнок тесно связано с уменьшением кислородного дефицита. Так, выполненный нами расчёт зависимости $n_{calc}(\delta)$ для монокристаллов состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ показал хорошее согласие с результатами определения кислородного дефицита независимым способом, проведенным для контрольного образца до и после отжига в кислородсодержащей атмосфере. Расчёт основан на использовании молекулярных ионных и кристаллических валентных рефракций с учетом экранирующего действия носителей заряда, непосредственно связанного с дефицитом кислорода $\delta$ [9]. Однако $n$ поликристаллических пленок зависит не только от кислородного индекса, но и от размеров зёрен. Особенно ярко эта зависимость наблюдается у неотожжённых плёнок – их показатели преломления существенно превышает соответствующие значения эпитаксиальных пленок. Наблюдаемая тенденция к росту $n$ и уменьшению $k$ с уменьшением толщины плёнок в значительной степени связана не с кислородным индексом, а с возрастающим деструктивным влиянием границы пленка-подложка.

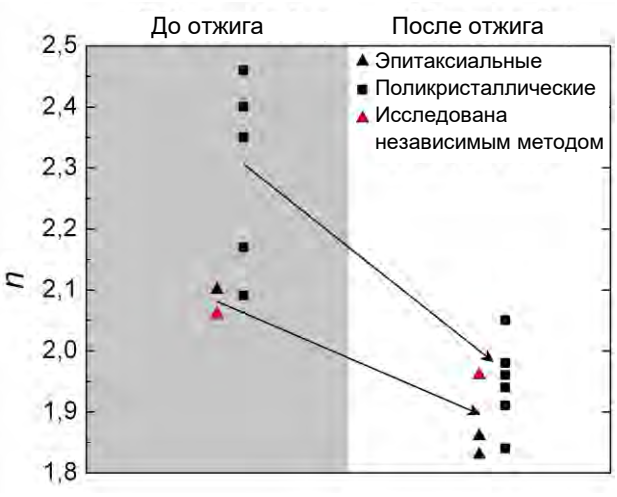



**Рис. 1.** Изменение показателей преломления эпитаксиальных и поликристаллических LSMO-пленок в результате отжига.

Dc-проводимость $\sigma_{dc}$ неотожжённых эпитаксиальных плёнок, измеренная при комнатной температуре в отсутствии магнитного поля, существенно ниже Моттовского [1] предела, а у поликристаллических не наблюдается вовсе. Dc-проводимость отожжённых плёнок заметно возрастает, достигая при комнатной температуре величин порядка 3,9 См/см для поликристаллических и $10^3$ См/см для эпитаксиальных. Тем не менее, в отличие от эпитаксиальных плёнок, $\sigma_{dc}$ поликристаллических плёнок

остаётся на два порядка ниже $\sigma_{opt}$.

Неотожжённые поликристаллические плёнки не проявляют заметного ферромагнетизма во всём исследованном интервале температур. $T_p$ и $T_C$ отожжённых поликристаллических плёнок также существенно ниже, чем у эпитаксиальных. С увеличением толщины проводимость, $T_p$ и $T_C$ отожжённых поликристаллических плёнок возрастают. При этом температура Кюри заметно превышает температуру перехода металл-полупроводник.

Наблюдаемый размерный эффект в температурных зависимостях намагниченности и магнетосопротивления, также связан с поликристалличностью структуры плёнок. – По видимому, с увеличением толщины плёнки размеры зёрен и кристаллитов возрастают, а площадь границ между ними уменьшается, что приводит к характерным изменениям $T_p$ и $T_C$, т.к. границы зёрен способствуют локализации носителей заряда и снижению устойчивости ферромагнитного упорядочения. При этом $\sigma_{opt}$ до некоторого зёрен и кристаллитов практически не зависит от их размеров, поскольку в металлической фазе она обусловлена наличием поляронов малого радиуса, размеры которых меньше размеров кристаллитов.

Сопоставление результатов изучения спектров оптического пропускания с результатами магнитных и магниторезистивных измерений позволяет сделать выводы о том, что состав исследованных плёнок после отжига близок к стехиометричному составу $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, а ферромагнитные включения существуют и при комнатных температурах благодаря сильно размытому фазовому переходу ферромагнетик-парамагнетик. На основании представленных исследований предлагается [9] неразрушающий, бесконтактный метод оценки кислородного индекса эпитаксиальных LSMO плёнок, основанный на сравнении получаемого экспериментально значения показателя преломления $n$ с расчетной зависимостью $n_{calc}(\delta)$.


1. Quijada M., Cerne J., Simpson J.R., Drew H.D., Ahn K.H., Millis A.J., Shreekala R., Ramesh R., Rajeswari M., Venkatesan T. Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state// Phys. Rev. B. 1998. V. 58, P. 16095–16102
2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Т. 166. Вып. 8. С. 833–858
3. Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Чайка В.А., Бурховецкий В.В. Получение высококачественных пленок на основе манганита на усовершенствованной магнетронной приставке ВУП-5М // ЖТФ. 2010. Т. 80, С. 115–119
4. Тихий А.А., Грицких В.А., Кара-Мурза С.В., Корчикова Н.В., Николаенко Ю.М., Ревенко Ю.Ф., Решидова И.Ю., Жихарев И.В. Оптические и магниторезистивные свойства поликристаллических LSMO пленок на кристаллических подложках $Al_2O_3$ и $Gd_3Ga_5O_{12}$ // ФНТ. 2014. Т. 40, Вып. 8, С. 968–974
5. 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. Проводимость $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ пленок при малых отклонениях от стехиометрического состава по кислороду// Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. С. 19–26
6. Liu X., Jiao Z., Nakamura K., Hatano T., and Zeng Y., The grain size dependence of the resistance behaviors in doped lanthanum manganite polycrystalline films // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 2431–2436
7. Тихий А.А., Грицких В.А., Кара-Муза С.В., Николаенко Ю.М., Жихарев И.В. Особенности интерпретации результатов эллипсометрических измерений // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112. Вып. 2. С. 338-343
8. Тихий А.А, Грицких В.А., Кара-Мурза С.В., Корчикова Н.В., Николаенко Ю.М., Фарапонов В.В., Жихарев И.В. Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со сложной структурой // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. Вып. 2. С. 282–286.
9. Тихий А.А., Грицких В.А., Жихарев И.В., Кара-Мурза С.В., Корчикова Н.В., Николаенко Ю.М. Определение уровня кислородной нестехиометрии пленок $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ на оксидных подложках методом структурной рефрактометрии // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. Вып. 9. С. 1008–1012.

# NON-DEBYE DIELECTRICS: COMPARISON OF FRÖHLICH AND RECTANGLE (EQUIPROBABLE) FUNCTIONS OF DISTRIBUTION OF RELAXATION TIMES

**A.V. Turik**
*Department of Physics*, *Southern Federal University*
*Scientific-Research Institute of Physics*, *Southern Federal University*
*turik@sfedu.ru*

**Abstract**
A method for an adequate choice of function $f(\tau)$ of distribution of relaxation times $\tau$ for non-Debye dielectrics based on comparison of the Fröhlich and rectangle (equiprobable) functions of relaxation times distribution is developed. It is shown, that a violation of Hadamard conditions of correctness results in qualitative changes in $f(\tau)$ for very poorly differing spectra. Using combination of the retardation and relaxation spectra and the Fredholm integral equations is employed for a correct choice of $f(\tau)$. For the first time it is shown that additional information, necessary for an adequate choice of function of $f(\tau)$, can be obtained from measurements of the dielectric spectrum of the electric modulus $M$. We managed to overcome the main difficulty of problems of dielectric spectroscopy for non-Debye dielectrics: non-unique solutions of the first-kind Fredholm integral equations.

Problems of mathematical modeling can be divided into the following two classes. First, the direct problems, for which, by the known reasons, it is necessary to define consequences. Second, the inverse problems concerned with finding the reasons under known information on an object of research [1]. The inverse problems have the wide scope of applications, however almost all of these problems are ill-posed, and their solutions cannot be found by using the standard mathematical methods. According to Hadamard [1], the problem is termed "correct", if the following three conditions are valid: (i) the solution exists for all initial data, (ii) the solution is unique, and (iii) the solution is tolerant with respect to a small perturbation of initial data. If at the least one of the conditions (i)–(iii) is not valid, the problem is regarded as an ill-posed problem. The problems of mathematical physics in which for mathematical modeling it is required to use the Fredholm integral equations are classical examples of the inverse ill-posed problems [1].

One of the main problems in dielectric spectroscopy is studying regularities of a response of system to a periodic influence of an electric field. The solution of this problem is also possible only on condition of replacement of concrete real systems with suitable physical and mathematical models. The Tikhonov regularization method, based on the introduction of so-called smoothing functional [1], has found most vast applications. The method is used in applied mathematics and dielectric spectroscopy to find a function of distribution of relaxation times $f(\tau)$ (where $\tau$ is the relaxation time) in a case of dielectrics with non-Debye spectra [2, 3]. The regularization algorithm method is fundamental for theories and methods of the approximate solution of the ill-posed problems; however, for the complete lack of *a priori* information on properties of the approximated functions, the evaluation of the error in the calculation of $f(\tau)$ with the regularization methods is impossible in principle. In the present paper, instead of the Tikhonov regularization method, the fast and prime method for finding the approximate solution of Fredholm integral equations for non-interacting relaxation oscillators is applied for a correct choice of $f(\tau)$.

According to [2, 3], in case of non-interacting relaxation oscillators dependences of the real $\varepsilon'(\omega)$ and imaginary $\varepsilon''(\omega)$ parts of the complex dielectric permittivity $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ on $f(\tau)$, static $\varepsilon_s$ and high-frequency $\varepsilon_\infty$ dielectric permittivities, and circular frequency of alternating electric field $\omega = 2\pi\nu$ are expressed by means of integrated Fredholm equations of the first kind:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{f(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\gamma}{\varepsilon_0\omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{\omega\tau\, f(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau)\,d\tau = 1, \qquad (1)$$

where $\gamma$ is dc conductivity, $\varepsilon_0 = 8.854\cdot10^{-12}$ F/m is the electric constant. However there is an inherent difficulty concerned with non-unique solutions of the Fredholm integral equations (1). Thus, the problem is the inverse ill-posed problem, and $f(\tau)$ can be found only approximately.

We showed earlier [4–6] that the non-Debye experimental dielectric spectra of ceramic dielectrics can be approximated by means of the function of distribution of relaxation times in the form of the rectangle. Such a dielectric is modeled by a set of non-interacting with each other two-minimum Fröhlich relaxation oscillators [2], for which the dependence of the relaxation time $\tau$ on temperature $T$ and height of the potential barrier $U$, that separates minima of the potential energy, can be expressed by the Arrhenius formula

$$\tau = \exp(\frac{U}{kT})/(2\nu)\,, \qquad (2)$$

where $k$ is the Boltzmann constant and $\nu$ is the frequency of small oscillations near the minimum of the potential energy. At $U$ = const and $\nu$ = const, the Debye spectrum occurs, whereas a variation of $U$ leads to the Fröhlich distribution of relaxation times in the form of a hyperbola [2]: $f(\tau)$ = const/$\tau$ in the range of $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$ and $f(\tau) = 0$ at $\tau < \tau_1$ and $\tau > \tau_2$ The variation of $\nu$ leads to the distribution in the form of the rectangle [4–6]: $f(\tau) = 1/(\tau_2 - \tau_1)$ = const in the range of $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$ and $f(\tau) = 0$ at $\tau < \tau_1$ and $\tau > \tau_2$. In the present study, for the first time, we show that the same function is quite suitable for dielectrics whose non-Debye spectra are usually described by the Fröhlich distribution of relaxation times. The results executed using the Fröhlich and rectangle distribution functions are presented in Fig. 1.

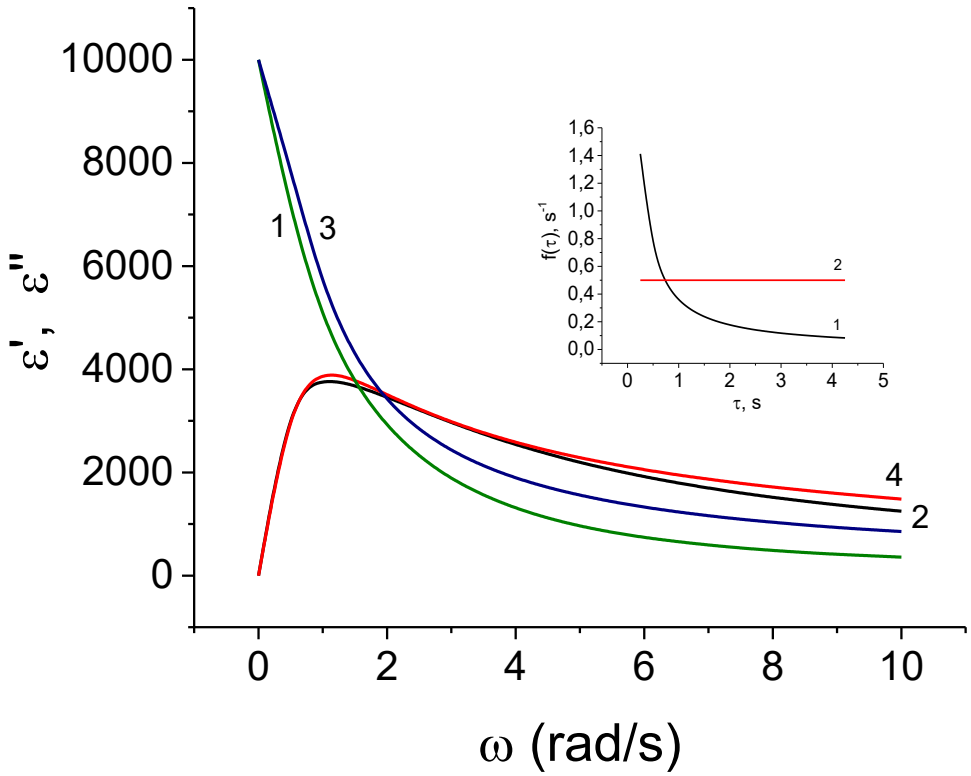



**Fig. 1.** Frequency dependences of the real $\varepsilon'$(1, 3) and imaginary $\varepsilon''$(2, 4) parts of complex dielectric permittivity calculated from data for $f(\tau)$ in the insert for the Fröhlich case (curve 1, $\tau_1$ = 0.25 s, $\tau_2$ = 4.25 s and $\varepsilon_s$ = 10000, $\varepsilon_\infty$ = 100) and for the rectangle case (curve 2, $\tau_1 = 10^{-4}$ s, $\tau_2$ = 2 s and $\varepsilon_s$ = 10000, $\varepsilon_\infty$ = 100) respectively.

Thus, it is apparent from Fig. 1 that insignificant errors in experimental data (curves 1, 2 instead of curves 3, 4) can lead to essential changes in $f(\tau)$. Instead of the Fröhlich distribution function, we obtain the rectangle function (see insert in Fig. 1). Therefore, although the solution of the equations (1) exists, this solution is not tolerant to a small perturbation of initial data. Moreover, and it is the main thing, the solution is non-unique. Thus, the problem is regarded as an inverse ill-posed problem.

Therefore, the definition of $f(\tau)$ from frequency dependences of $\varepsilon'$ and $\varepsilon''$ (retardation spectra [7]) is impossible. Additional information which can be obtained from the research relaxation spectra of the electric modulus $M = 1/\varepsilon = M' + iM''$ (from impedance spectroscopy [8], Fig. 2) is necessary.

If all dependences of $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$, $M'(\omega)$, and $M''(\omega)$ are obtained experimentally, they serve as matters for simulation approach to the Fredholm integral equations (1). Simulation approach consists in use of more than one various functions of distribution in the Fredholm equations and adjustment of the parameters of these functions for the best approximation of experimental data. For our case, if $M'(\omega)$ and $M''(\omega)$ dependences are close to curves 1, 2, then $f(\tau)$ should be taken in the Fröhlich form; if $M'(\omega)$ and $M''(\omega)$ dependences are close to 3, 4, then $f(\tau)$ has a rectangle-like form. If dependences of $M'(\omega)$ and $M''(\omega)$ strongly differ from both curves 1, 2, and 3, 4, it is necessary to look for other solutions of the Fredholm integral equations (1).

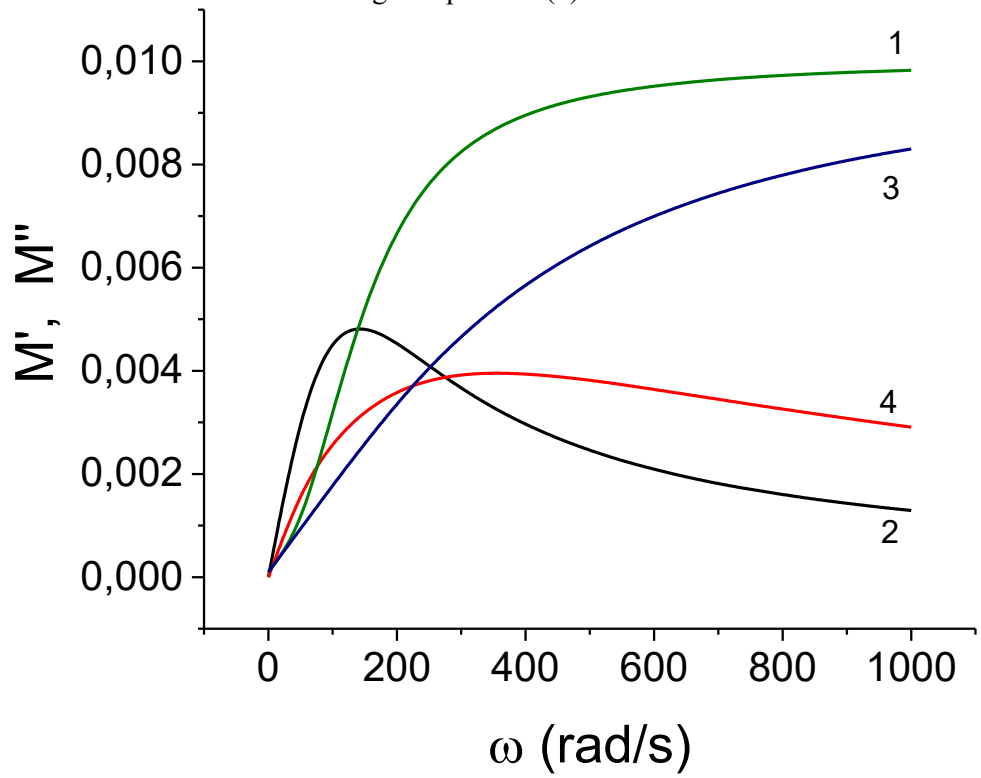



**Fig. 2.** Frequency dependences of the real $M'$ (1, 3) and imaginary $M''$ (2, 4) parts of complex electric modulus calculated from data for $f(\tau)$ in the insert in Fig. 1 ($\varepsilon_s = 10000$, $\varepsilon_\infty = 100$).

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/K (the basic and project parts of the state task). The work 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] A.N. Tikhonov, V.Y. Arsenin. Solution of Ill-Posed Problems. Washington: Winston & Sons. 1977.
[2] H. Fröhlich. Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford: Clarendon. 1958.
[3] W.F. Brown. Dielectrics. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.
[4] A.V. Turik, M.Yu. Rodinin. Tech. Phys. Lett. **36** (1), 16 (2010).
[5] A.V. Turik, S.I. Garmashov. Phys. Solid State **53**, 1194 (2011).
[6] A.V. Turik, A.S. Bogatin. Funct. Mater. Lett. **8** (4), 1550035-1 – 1550035-4 **(**2015).
[7] J. Jäckle, R. Richert. Phys. Rev. E **77**, 054402 (2008).
[8] Impedance spectroscopy /Ed. J.R. Macdonald. New York: John Wiley and Sons. 1987.

# НЕДЕБАЕВСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ: О ВЫБОРЕ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

**А.В. Турик**
*Физический факультет Южного федерального университета*
*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета*
*turik@sfedu.ru*

Исследованы недебаевские релаксационные спектры диэлектриков, для нахождения функций распределения времен релаксации $f(\tau)$ которых используются интегральные уравнения Фредгольма первого рода. При этом имеется непреодолимая трудность, связанная с неединственностью решений интегральных уравнений Фредгольма. Поэтому проблема является обратной некорректной задачей математической физики, и $f(\tau)$ может быть найдена только приблизительно. Для выбора $f(\tau)$ мы воспользовались тем обстоятельством, что при решении прямой корректной задачи можно подобрать несколько совершенно различных функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$, дающих практически одинаковые частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$. Если данные для $\varepsilon(\omega)$ получены экспериментально, однозначное определение $f(\tau)$ становится невозможным. Для определения $f(\tau)$ нужна дополнительная информация, которую можно получить путем измерения частотной зависимости комплексного электрического модуля $M = 1/\varepsilon$.

# NON-DEBYE DIELECTRICS: RATIONAL CHOICING FUNCTIONS OF RELAXATION TIMES DISTRIBUTION

**A.V. Turik**
*Department of Physics*, *Southern Federal University*
*Scientific*-R*esearch Institute of Physics*, *Southern Federal University*
*turik@sfedu.ru*

Non-Debye relaxation spectra of dielectrics have been investigated, for finding of functions $f(\tau)$ of distribution of relaxation times $\tau$ of which the integral Fredholm equations of the first kind are used. However thus there is an insuperable difficulty connected with non-uniqueness of solutions of the Fredholm integral equations. Therefore the problem is the inverse ill-posed problem of mathematical physics, and $f(\tau)$ can be found only approximately. For a choice of $f(\tau)$ we used that circumstance that at the solution of a direct correct task it is possible to pick up a little absolutely various function of distribution of relaxation times $f(\tau)$ giving almost identical frequency dependences of complex dielectric permeability $\varepsilon(\omega)$. If data for $\varepsilon(\omega)$ are obtained experimentally, unambiguous definition of $f(\tau)$ becomes impossible. For definition of $f(\tau)$ additional information which can be received by measurement of frequency dependence of the complex electric module $M = 1/\varepsilon$ is necessary.

Наличие в диэлектриках медленных (релаксационных) механизмов поляризации приводит к запаздыванию во времени процессов установления поляризованности $P$ после подачи на диэлектрик постоянного электрического поля $E$. В переменных же электрических полях возникают диэлектрические потери, что кардинально отражается на диэлектрических спектрах. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что диэлектрики с дебаевскими спектрами встречаются редко. Гораздо чаще наблюдается непрерывное распределение времен релаксации в некотором интервале $\tau_1 \le \tau \le \tau_2$, причем вероятность реализации определенного времени релаксации $\tau$ определяется функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$, а диэлектрические спектры становятся недебаевскими.

Согласно [1, 2], в случае невзаимодействующих релаксаторов зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ от $f(\tau)$, статической $\varepsilon_s$ и высокочастотной $\varepsilon_\infty$ диэлектрических проницаемостей,

электропроводности $\gamma$ на постоянном токе (dc conductivity) и частоты $\omega$ переменного электрического поля передаются с помощью интегральных уравнений Фредгольма I рода:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{f(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\gamma}{\varepsilon_0\omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{\omega\tau\, f(\tau)\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau)\,d\tau = 1 \qquad (1)$$

($\varepsilon_0$ = 8.854·10$^{-12}$ F/m – электрическая постоянная). Однако имеется непреодолимая трудность, связанная с не единственностью решений интегральных уравнений Фредгольма. Поэтому проблема является обратной некорректной задачей математической физики, и $f(\tau)$ может быть найдена только приблизительно.

Мы решили воспользоваться тем обстоятельством, что при решении прямой корректной задачи можно подобрать несколько совершенно различных функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$, дающих практически одинаковые частотные зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$. В случае диэлектриков с функциями распределения времен релаксации Коула-Коула [3]

$$f(\tau) = \frac{\sin\alpha\pi}{2\pi\,\mathrm{ch}[(1-\alpha)\ln\tau/\tau_0] - \cos\alpha\pi} \qquad (2)$$

(мы использовали в качестве параметров $\alpha$ = 0.15 и $\tau_0$ = 5000 s) и в виде прямоугольника, $f(\tau)$ = $1/(\tau_2 - \tau_1)$, $\tau_1 = 10^{-6}$ s, $\tau_2 = 2$ s [4-6], эта ситуация иллюстрируется рис. 1.

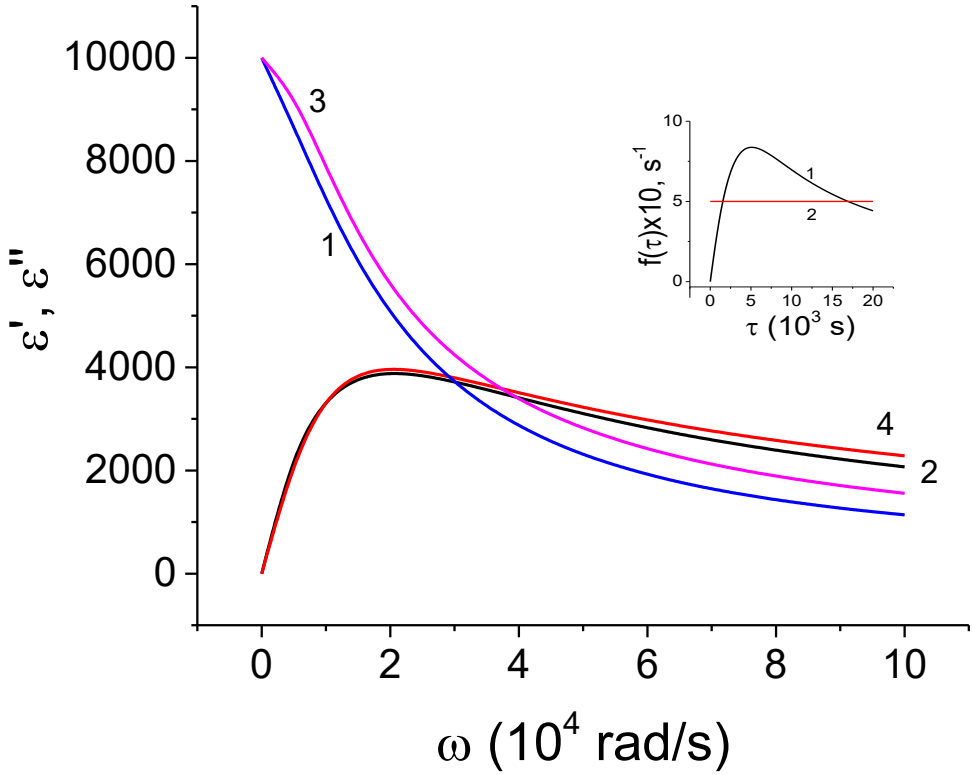



**Рис. 1.** Частотные зависимости действительной ($\varepsilon'$, кривые 1, 3) и мнимой ($\varepsilon''$, кривые 2, 4) частей диэлектрической проницаемости диэлектрика с функциями распределения времен релаксации Коула-Коула (вставка, кривая 1) и в виде прямоугольника (вставка, кривая 2 соответственно: $\tau_1 = 10^{-6}$ s, $\tau_2 = 2$ s и $\varepsilon_s = 10^4$, $\varepsilon_\infty = 10^2$).

Если такие данные для $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ получены экспериментально, однозначное определение $f(\tau)$ становится невозможным. Обратная задача диэлектрической спектроскопии некорректна по Адамару [7], и для определения $f(\tau)$ нужна дополнительная информация. Для этого наряду с зависимостями $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ (диэлектрическая ретардация [8]) можно использовать частотные зависимости $M'(\omega)$ и $M''(\omega)$ комплексного электрического модуля $M = 1/\varepsilon$ (диэлектрическая релаксация [8]). Соответствующие данные приведены на рис. 2.

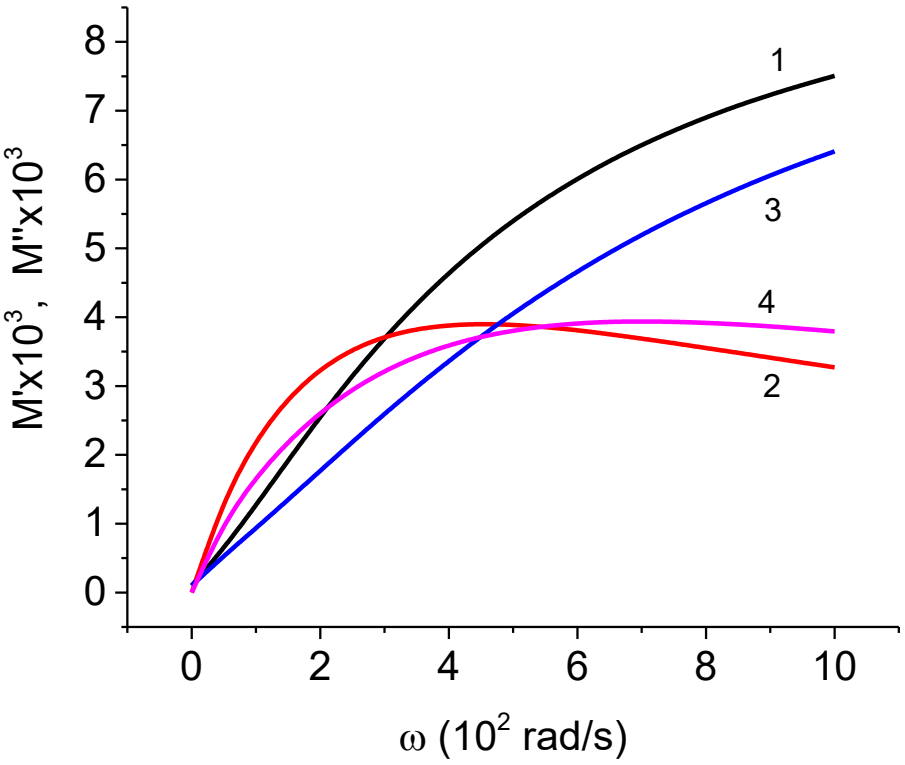



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной ($M'$, кривые 1, 3) и мнимой ($M''$, кривые 2, 4) частей электрического модуля диэлектрика с функциями распределения времен релаксации Коула-Коула (вставка на рис. 1, кривая 1) и в виде прямоугольника (вставка на рис. 1, кривая 2: $\tau_1 = 10^{-6}$ s, $\tau_2 = 2$ s и $\varepsilon_s = 10^4$, $\varepsilon_\infty = 10^2$).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики 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 литературы**

[1] Г. Фрёлих. Теория диэлектриков. М.: ИИЛ. 1960. – 252 с.
[2] В. Браун. Диэлектрики. М.: ИИЛ. 1961. – 328 с.
[3] A. Bello, E. Laredo, M. Grimau. Phys. Rev. B **60**, 12764 (1999).
[4] А.В.Турик, М.Ю. Родинин. Письма в ЖТФ **36**, №1, 37 (2010).
[5] А.В. Турик, А.С. Богатин, Е.В. Андреев. ФТТ **53**, 2299 (2011).
[6] А.С. Богатин, А.В. Турик. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью. Ростов-на-Дону: Феникс. 2013. – 256 с.
[7] А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. М.: Наука. 1986.–287 с.
[8] J. Jäckle, R. Richert. Phys. Rev. E **77**, 054402 (2008).

# RESONANCE DIELECTRIC SPECTRA OF POLARIZED FERROELECTRIC CERAMICS

**A.V. Turik[1], A.V. Pavlenko[1,2], L.A. Reznicheko[1]**
[1]*Scientific-Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
[2]*Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

turik@sfedu.ru

The kind of decay function of an electric induction (or an intensity of electric field) in dielectrics with resonance spectra has been established. It turned out that the function is complex that could be expected in connection with more difficult character of resonant spectra in comparison with relaxation ones. The relation $\tau/\tau_D = \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$, characterizing delaying the retardation processes in comparison with the relaxation ones, can be strictly proved not only for Debye dielectrics but also for resonance spectra with one relaxation time $\tau$ and one circular frequency $\omega_0$. For more compound dielectric spectra transition from the integral equation to the differential one and obtaining the relation $\tau/\tau_D = \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$ are impossible, and for each case a special consideration is required.

## Introduction

For a linear medium with a dielectric aftereffect, it is accepted to distinguish between dielectric retardation of the complex dielectric permittivity $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ and dielectric relaxation of the complex electric modulus $M = 1/\varepsilon = M' - iM''$[1-3]. The relation between the average retardation and relaxation time constants $\tau_\varepsilon/\tau_M = \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$, where $\varepsilon_s$ and $\varepsilon_\infty$ are the static and high-frequency dielectric permittivities, respectively. The relation is precisely given only for Debye dielectrics, semiconductors and ferrites, for which function of change in time of the absorptive current and polarization $\alpha \sim \exp(-t/\tau)$. Still larger relation $\tau_\varepsilon/\tau_M > \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$ is characteristic for non-Debye relaxation spectra [4-5]. However in the case of resonance spectra only $\varepsilon$ retardation is described in the literature [1, 2], and the behavior of the complex electric modulus not investigated. In the present work we initiate this research.

## Theory

The analysis of dielectric spectra is made by means of a principle of the superposition [1], allowing to receive the integral equation for electric induction $D$ at the moment of time $t$ in a kind

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^{t} E(u)\alpha(t-u)du\,. \qquad (1)$$

We will consider that in the case of resonance spectra the function $\alpha(t)$, describing decay of the electric induction $D$ or polarization $P$ with time, has the type (with one relaxation time $\tau$ and one circular resonance frequency $\omega_0$ that do not depend on time, but can depend on the temperature):

$$\alpha(t) \propto e^{-t/\tau} e^{i\omega_0 t} \qquad (2)$$

Differentiation $D$ with respect to time $t$ allows transforming the integral equation (1) to the differential one

$$\frac{\tau}{-1+i\omega_0\tau}\frac{d}{dt}(D - \varepsilon_\infty E) + (D - \varepsilon_\infty E) = \frac{\tau}{-1+i\omega_0\tau}\alpha(0)E\,. \qquad (3)$$

To define $\alpha(0)$, $\alpha(t)$ at initial time, it is possible using a special case of balance in constant electric field. Thus

$$\frac{d}{dt}(D - \varepsilon_\infty E) = 0, \quad D = \varepsilon_s E, \quad \alpha(0) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau}(-1+i\omega_0\tau). \qquad (4)$$

It allows receiving the equation

$$\frac{\tau}{-1+i\omega_0\tau}\frac{d}{dt}(D - \varepsilon_\infty E) + (D - \varepsilon_\infty E) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \qquad (5)$$

on the assumption that the function $\alpha(t)$ looks like

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau}(i\omega_0\tau - 1)e^{-t/\tau}e^{i\omega_0 t}. \quad (6)$$

**Results and discussion**

Let us consider now decisions of the equation (5) for the following two cases.

1. A constant voltage on plates of a condenser, retardation.

Thus $dE/dt = 0$, $E = E_0$ and according to (5)

$$\tau_\varepsilon \frac{d}{dt}(D - \varepsilon_s E_0) + (D - \varepsilon_s E_0) = 0,\ \tau_\varepsilon = \frac{\tau}{-1 + i\omega_0\tau},\ (D - \varepsilon_s E_0) \propto e^{-t/\tau}e^{-i\omega_0 t}, \quad (7)$$

i.e. the charge on the condenser plates exponentially, with oscillations, rises with time.

2. A constant charge on plates of the condenser, relaxation.

Thus $dD/dt = 0$, $D = D_0$ and according to (5)

$$\tau_M \frac{d}{dt}(E - D_0/\varepsilon_s) + (E - D_0/\varepsilon_s) = 0, \quad \tau_M = \frac{\tau}{-1 + i\omega_0\tau}\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s},$$
$$(E - D_0/\varepsilon_s) \propto e^{-t/\tau_D}e^{-i\omega_D t}, \quad \tau_D = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\tau,\ \omega_D = \omega_0\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \quad (8)$$

i.e. the voltage on the condenser plates exponentially, with oscillations, decreases with time.

The experimental data for the real ($\varepsilon'$, $M'$) and imaginary ($\varepsilon''$, $M''$) parts of complex dielectric permittivity $\varepsilon$ and electric modulus $M$ for polarized ceramics 0.7 $BiFeO_3$ – 0.3 $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, given on Fig. 1, confirm results of theoretical consideration. Samples of the 0.7 $BiFeO_3$ – 0.3 $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics were synthesized by the solid phase reaction method from oxides PbO, $Fe_2O_3$, and $Nb_2O_5$ of high purity grade (reagent grade, analytical grade) by means of the calcination performed in two stages at temperatures $T_1 = T_2 = 1123$ K for exposure times $t_1 = t_2 = 4$ h with an intermediate grinding. The sintering of ceramic samples was carried out at a temperature of 1333 K for 2.5 h. According to the X-ray powder diffraction and microstructural analyses, the obtained products were single-phase, impurity free, almost nonporous, fine-grained (with an average grain size of 4–5 μm) and had rhombohedral symmetry at room temperature. "Hot" polarization of samples was carried out in constant electric field 4 kV/mm at temperature 393 K. In these conditions samples maintained ~ 0.5 h and then cooled under a field to room temperature.

Measurements were carried out on radial mode [6] of oscillations of a piezoelectric disk with a diameter of 11 mm and 1 mm thick. The nonmonotonic dependences of $\varepsilon'$, $M'$, $\varepsilon''$ and $M''$ are equivalent to an occurrence bother the serial resonance and the parallel antiresonance. Resonant frequency is defined by mutual compensation of inductance and the capacity generated by mechanical inertia and mechanical elasticity. For frequencies, more than resonant, the mechanical branch has inductive character, and at the anti-resonant frequency the impedance of a mechanical branch becomes equal in magnitude and opposite in sign to an impedance of mechanically clamped sample. Thus the full impedance of a sample has a pole. Observation of distinction of retardation and relaxation frequencies is complicated owing to the small relation of $\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$. However in Fig. 1 it is accurately visible that extrema of $M'$ and maximum of $M''$ are shifted concerning extrema of $\varepsilon'$ and maximum $\varepsilon''$ towards large frequencies. That is the retardation in case of resonant dielectric spectra, as well as for relaxation spectra [4], demands greater time, than a relaxation.

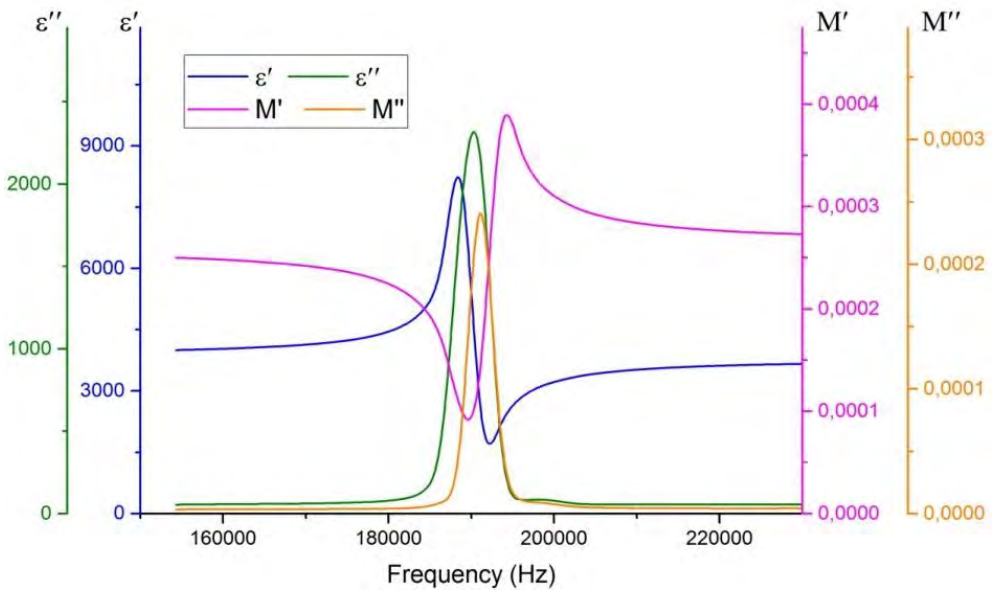



**Fig. 1.** Experimental frequency dependences of the real ($\varepsilon'$, $M'$) and imaginary ($\varepsilon''$, $M''$) parts of complex dielectric permittivity and electric modulus for polarized ceramics 0.7 $BiFeO_3$ – 0.3 $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$.

## Conclusion

Thus, the relation $\tau/\tau_D = \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$, characterizing delaying the retardation processes in comparison with the relaxation ones, can be strictly proved not only for relaxation spectra but also for resonance spectra for dielectrics with one relaxation time $\tau$ and one resonance circular frequency $\omega_0$. For more compound dielectric spectra transition from the integral equation (1) to the differential equation (3) and obtaining the relation $\tau/\tau_D = \varepsilon_s/\varepsilon_\infty$ are impossible, and for each case a special consideration is required.


### *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/K (the basic and project parts of the state task). The work 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] H. Fröhlich. Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford: Clarendon. 1958.
[2] W.F. Brown. Dielectrics. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.
[3] Impedance spectroscopy /Ed. J.R. Macdonald. New York: John Wiley and Sons. 1987.
[4] J. Jäckle, R. Richert. Phys. Rev. E **77**, 054402 (2008).
[5] A.V. Turik, A.S. Bogatin. Funct. Mater. Lett. **8** (4), 1550035-1 – 1550035-4 **(**2015).
[6] D.A. Berlincourt, D.R. Curran and H.Jaffe /Physical Acoustics, Vol. 1, Part A, ed. W.P. Mason. New York: Academic Press. 1964.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИКАХ $(K_{0.5-x}Na_{0.5-x})Sr_xNbO_3$

Турыгин А.П.[1], Аликин Д.О.[1], Абрамов А.С. [1], Hreščak J.[2], Walker J.[2,3], Bencan A.[2], Malic B. [2], Шур В.Я.[1], Холкин А.Л.[1,4]
*[1]Институт Естественных Наук, Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия*
*[2]Electronic Ceramic Department, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia*
*[3]Materials Research Institute, Pennsylvania State University, PA, USA*
*[4]Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal*
*E-mail: denis.alikin@urfu.ru*

В работе исследовалось влияние легирования Sr2+ на доменную структуру и локальное переключение поляризации в бессвинцовой KNN керамике. Нами предложен статистический анализ изображений силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и сканирующей электронной микроскопии на основе автокорреляционной функции, гистограммы ориентированных градиентов и кластерного анализа, позволяющий извлекать средний размер 180-градусных доменов и средний период не-180градусных доменов. В работе обсуждаются влияние полученных в результате анализа параметров на объёмные свойства KNN керамики.

## STUDY OF DOMAIN STRUCTURE AND LOCAL POLARIZATION SWITCHING TO LEAD-FREE CERAMICS $(K_{0.5-x}Na_{0.5-x})Sr_xNbO_3$

Turygin A.P.[1], Alikin D.O.[1], Abramov A.S. [1], Hreščak J.[2], Walker J.[3], Bencan A.[2], Malic B. [2], Shur V.Ya.[1], Kholkin A.L.[1,4]
*[1]Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
*[2]Electronic Ceramic Department, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia*
*[3]Materials Research Institute, Pennsylvania State University, PA, USA*
*[4]Dept. of Materials and Ceramics Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, Portugal*
*E-mail: denis.alikin@urfu.ru*

In this contribution, we studied the influence of Sr2+ doping on the domain structure and local polarization reversal properties of lead-free KNN ceramics. Advanced statistical analysis of the piezoresponse force microscopy and scanning electron microscopy images based on autocorrelation function, histogram of oriented gradients and cluster analysis has been proposed to extract the geometrical characteristics of the domain structure: sizes of 180° domains and periods of non-180° domains. Evaluated parameters are discussed in correspondence with the bulk properties of doped KNN ceramics.

Все большее внимание уделяется уменьшению загрязнения окружающей среды свинцом. Поэтому возникает необходимость поиска альтернативных бессвинцовых материалов с электромеханическими свойствами, которые могут сравниться с цирконатом титанатом свинца (ЦТС), но до сих пор поиски не увенчались успехом. Повышение электромеханического отклика в пьезоэлектрических материалах может быть достигнуто за счет приведения состава материала в непосредственную близость с областью структурной нестабильности, таких как полиморфный фазовый переход (ПФП) или морфотропная фазовая граница (МФГ).

На данный момент наиболее изученным и перспективным материалом, способным стать заменой для ЦТС, является бессвинцовая пьезоэлектрическая керамика со структурой первоскита – это ниобат калия-натрия $(K,Na)NbO_3$. К отличительным особенностям KNN можно отнести высокую температуру Кюри, отличные пьезоэлектрические и электромеханические свойства ($k_p$ ~ 0.36, $d_{33}$ ~ 80 пКл/Н) [1], а также хорошую усталостную прочность и механическую добротность. Основной недостаток керамики KNN состоит в ее низкой плотности, поскольку процесс уплотнения KNN происходит в узком температурном диапазоне, который составляет 1140°C, что всего на 10°C ниже температуры плавления [2].

Данную проблему позволяет решить легирование керамики ионами $Sr^{2+}$. В ряде работ было показано, что легирование керамики KNN ионами $Sr^{+2}$ приводит к формированию вакансий в А-позиции, что способствует увеличению её плотности [3,4,5]. Кроме того, увеличение степени легирования приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента и диэлектрической проницаемости.

Целью данной работы являлось исследование влияния доменной структуры керамики $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sr_xNbO_3$ на её пьезоэлектрические свойства. Объектом исследования была бессвинцовая керамика $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sr_xNbO_3$, где x = 0%, 0.5%, 2% и 8%. Для изготовления керамик в качестве реактивов использовались $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $SrCO_3$ и $Nb_2O_5$, которые после измельчения в планетарной мельнице подверглись двойному отжигу при 800ºC в течение 4 часов. Далее полученную смесь с помощью поливинилового спирта, который использовали в качестве связующего вещества, прессовали в гранулы и спекали при температуре 1120ºC в течение 2 часов на воздухе.

Визуализация доменной структуры и локальное переключение поляризации осуществлялось на зондовой лаборатории NTEGRA Aura методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Структура зёрен визуализировалась при помощи сканирующего электронного микроскопа Workstation Carl Zeiss Auriga. Для локального переключения поляризации использовались прямоугольные импульсы длительностью $t_{sw}$ от 10 мс до 10 с и амплитудой $U_{sw}$ от 50 до 200 В.

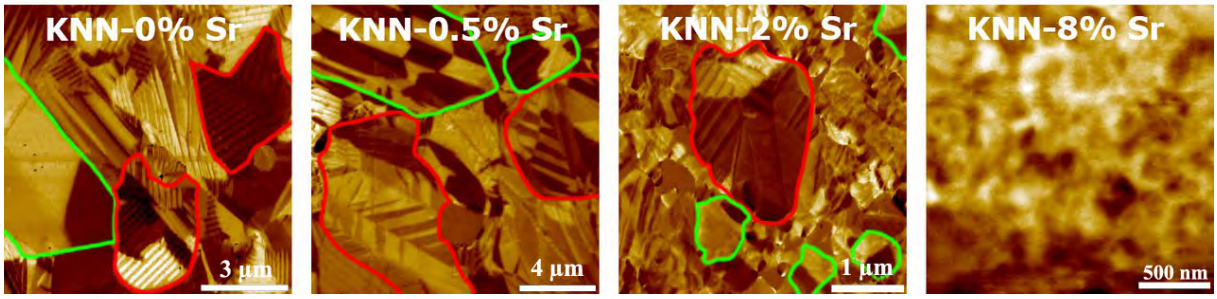



Рис. 1. Доменная структура KNN керамики с различным содержанием Sr: зерна со 180-градусными доменами (зеленый цвет) и зерна с не-180-градусными доменами (красный цвет).

Нами был разработан алгоритм статистического анализа геометрических параметров доменной структуры, основанный на процедуре кластеринга с использованием двумерных автокорреляционных функций и гистограмм направленных градиентов. В результате статистического анализа доменной и зёренной структуры в керамиках было выявлено, что с увеличением содержания Sr эффективный радиус зёрен, средний размер 180-градусных доменов и средний период не-180-градусных доменов уменьшаются. При этом максимальным размер периода не-180-градусных доменов наблюдается при слабом легировании $Sr^{2+}$. Несмотря на маленький размер зёрен и псевдокубическую структуру образца, в кристалле KNN-8% Sr наблюдается пьезоэлектрический сигнал.

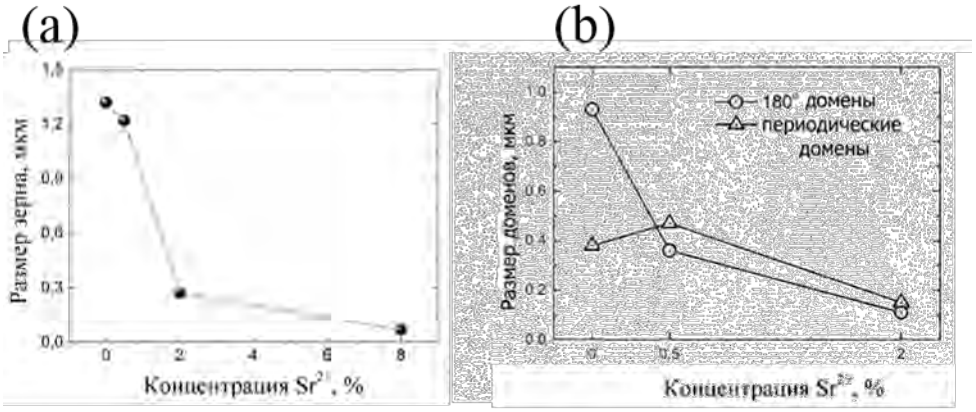



Рис. 2. a - Зависимость размера зёрен, b - Зависимость размера доменов от концентрации $Sr^{2+}$

Исследование локального переключения поляризации показало, что с увеличением степени легирования $Sr^{2+}$ наблюдается линейный рост порогового и коэрцитивного полей

переключения. При этом в образце с 8 % легирования $Sr^{2+}$ стабильного переключения поляризации не наблюдалось. Выявлена линейная зависимость радиуса доменов от амплитуды приложенного напряжения, а также уменьшение радиуса доменов с ростом концентрации $Sr^{2+}$.

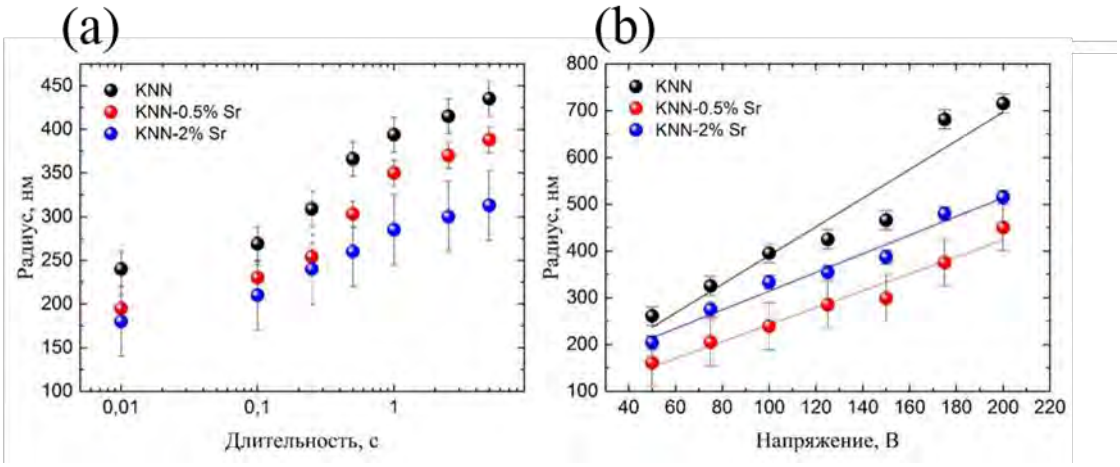



Рис. 3. a – Зависимость эффективного радиуса доменов от длительности импульса, b - Зависимость эффективного радиуса доменов от амплитуды импульса

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Contract 14.587.21.0022, UID RFMEFI58715X0022).

1. Liu W. F., Ren X. B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics // Phys. Rev. Lett., 2009, V. 103., P. 1–4.
2. López-Juárez R., Novelo-Peralta O., González-García F. et al. Ferroelectric domain structure of lead-free potassium-sodium niobate ceramics // J. Eur. Ceram. Soc., 2011, V. 31, P. 1861–1864.
3. Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H. Piezoelectric ceramics – London and New York: Academic Press, 1971, P. 317.
4. Kosec M., Kolar D. On activated sintering and electrical properties of $NaKNbO_3$ // Mater. Res. Bull., 1975, V. 10, № 5, P. 335–339.
5. Malic B., Bernard J., Holc J. et al. Strontium Doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ based piezoceramics // Ferroelectrics, 2005, V. 314, № 1, P. 149–156.

## ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В $CeO_2$ ЛЕГИРОВАННОМ Gd

Ушаков А.Д.[1], Аликин Д.О.[1,*], Батурин И.С.[1], Абрамов А.С.[1], Слаутин Б.Н[1]
Мишук Е.[2], Любомирский И.[2], Шур В.Я.[1], Холкин А.Л.[1,3]
[1]*Институт Естественных Наук, Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург*
[2]*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel*
[3]*Physics Department and CICECO - Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal*
*E-mail: denis.alikin@urfu.ru*

Недавно в ионном проводнике $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) было обнаружено наличие гигантской электрострикции в диапазоне от 2 до10 кПа/(кВ/см$^2$). В данной работе мы проводим комплексный анализ электрострикции при помощи сканирующей зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии в тонких плёнках и объёмных керамиках CGO. Результаты дополнены температурными зависимостями электрострикционного коэффициента и его пространственным распределением в тонких плёнках и изготовленных на их основе мембранах. Обсуждаются механизмы возникновения гигантской электрострикции в CGO.

## ELECTROMECHANICAL COUPLING IN Gd-DOPED $CeO_2$

Ushakov A.D.[1], Alikin D.O.[1], Baturin I.S.[1], Abramov A.S.[1], Slautin B.N.[1]
Mishuk E.[2], Lubomirsky I.[2], Shur V.Ya.[1], Kholkin A.L.[1,3]
[1]*Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel*
[3]*Physics Department and CICECO - Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal*
*E-mail: denis.alikin@urfu.ru*

Recently giant electrostriction in the range 2-10 kPa/(kV/cm$^2$) have been shown in the thin films of ionic conductors $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO). Here we performed comprehensive analysis of electrostriction by both by multi-harmonic close-to-resonance strain based scanning probe microscopy and laser interferometry to probe electrostriction in the CGO thin films and bulk ceramics. The results were complemented by measurements of temperature dependences of electrostriction coefficient and spatial distribution across the surface in both thin films and film-based membranes. The mechanism of the giant electrostriction in CGO are discussed.

Недавно Коробко и др. [1,2] показали наличие в тонких плёнках ионных проводников $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) наличие гигантской электрострикции с электрострикционным коэффициентом в диапазоне от 2 до 10 кПа/(кВ/см$^2$). Механизмом возникновения электрострикции является смещение кислородных ионов $Ce^{4+}$ под действием электрического поля в направлении от кислородных вакансий [1]. Возможность создавать огромные деформации (> 7 МПа) и отсутствие свинца (вместе с очень стабильной структурой и отсутствием сегнетоэлектрических доменов и фазовых переходов) даёт огромные возможности для практического применения материала в качестве электромеханических сенсоров и актюаторов с возможностью использования при высоких температурах и, благодаря отличной ионной проводимости, мультифункциональностью. Вместе с тем локальные измерения электромеханического отклика в тонких плёнках и объёмных керамиках CGO показывают наличие электрохимических деформаций, вызываемых Вегард-эффектом вследствие локального изменения концентрации кислородных вакансий [3,4].

В данной работе мы проводим комплексный анализ электрохимических и электрострикционных деформаций материала при помощи сканирующей зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии (Рис.1а) в тонких плёнках и объёмных керамиках CGO.

Измеренный электрострикционный коэффициент в тонких плёнках CGO составил около $10^{-19}$ м$^2$/В$^2$ на частоте 13 кГц (вторая гармоника). Полученные электрострикционные коэффициенты очень близки значениям, полученным ранее методом измерения резонансов [2]. Мембраны, сделанные из тонких плёнок CGO с алюминиевыми электродами показали наличие

высоких величин деформации (1.5 нм на частоте 20 кГц и возбуждающем напряжении 0.7 В), а также 1/f зависимость от частоты (Рис.1б). Результаты дополнены температурными зависимостями электрострикционного коэффициента и его пространственным распределением в тонких плёнках CGO и изготовленных на их основе мембранах. Обсуждаются механизмы возникновения гигантской электрострикции в CGO.

Локальные измерения электромеханического отклика в тонких плёнках и объёмных кристаллах CGO показали наличие сигнала на первой и второй гармонике возбуждающего напряжения. Важно отметить, что величина деформаций на второй гармонике возбуждающего напряжения оказалась близка к значениям, полученным интерферометрических методом и составляет $6.7 \cdot 10^{-19}$ м$^2$/В$^2$.

Наличие сигнала на первой гармонике может быть объяснено рядом причин:

(1) Электрострикционный вклад, возникающий вследствие ненулевого поверхностного потенциала,

(2) Электростатическое взаимодействие кантилевера и поверхности,

(3) Электрохимические деформации, возникающие под действием градиента кислородных вакансий.

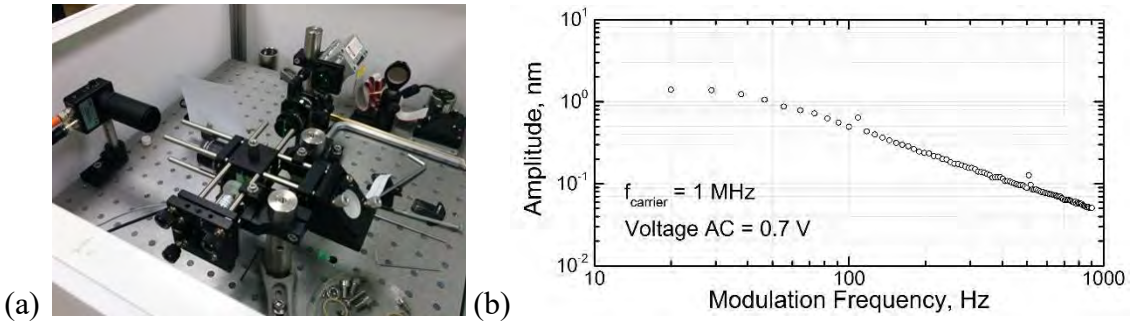



Рисунок 1. (a) Изображение интерферометра Майкельсона-Морли, используемого для измерения электромеханических деформаций с высокой точностью, (b) частотная зависимость деформации мембраны CGO под действием переменного напряжения амплитудой 0.7 В.

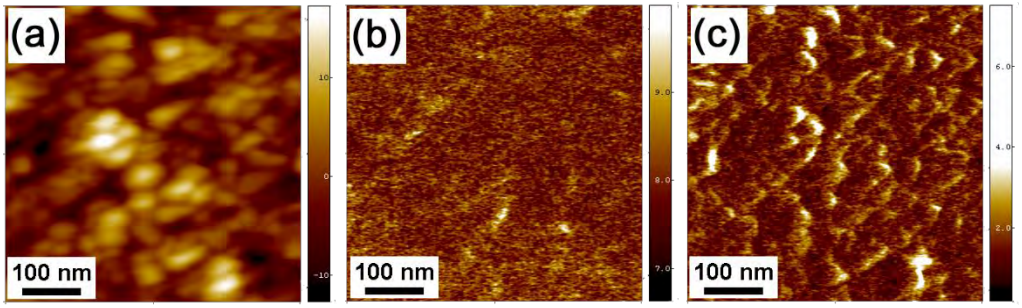



Рисунок 2. Электромеханическая сканирующая зондовая микроскопия. (a) Топография, (b) Первая и (c) вторая гармоника измерений

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке и РФФИ (Грант 15-52-06006 МНТИ_а).

1. Korobko R., Patlolla A., Kossoy A., Wachtel E., Tuller H. L., Frenkel A. I., Lubomirsky I., Giant Electrostriction in Gd-Doped Ceria // Advanced Materials, 2012, Vol. 24, P. 5857
2. Korobko R., Wachtel E., Lubomirsky I., Cantilever resonator based on the electrostriction effect in Gd-doped ceria // Sensors and Actuators A: Physical, 2013, Vol. 201, P. 73
3. Kumar A., Jesse S., Morozovska A.N., Eliseev E., Tebano A., Yang N. and Kalinin S.V., Variable temperature electrochemical strain microscopy of Sm-doped ceria // Nanotechnology, 2013, Vol. 24, P. 145401
4. Jiangyu Li, Jing-Feng Lib, Qi Yub, Qian Nataly Chena, Shuhong Xiec., Strain-based scanning probe microscopies for functional materials, biological structures, and electrochemical systems // Journal of Materiomics, 2015, Vol. 1,P. 3

# МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ МАТРИЦ: СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

**А. О. Фуник[1], В.А. Шматко[1], Т. А. Михайлова[1], Н. М. Невзорова[1], Т.Н. Мясоедова[2], Н.В. Смирнова[3], Г. Э. Яловега[1]**

*[1]Физический факультет Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5,* afunik@sfedu.ru

*[2]Институт нанотехнологий, электроники и приборостроений ИТА ЮФУ, 347900, г. Таганрог, ул. Чехова, 2*

*[3] Южно-российский государственный политехнический университет, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, Россия*

Изучена морфология поверхности медьсодержащих нанокомпозитов с различным типом матриц с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской дифракции определены фазовый состав, атомная и электронная структура нанокомпозитов.

# METALL-OXIDE NANOCOMPOSITE MATERIALS WITH DIFFERENT KIND OF MATRIX: MORFOLOGY AND STRUCTURE

**A.O. Funik[1], V. A. Shmatko[1], T. A. Mihailova[1], N. M. Nevzorova[1], T. N. Myasoedova[2], N. V. Smirnova[3], G. E. Yalovega[1]**

*[1]Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Zorge str.,5,* afunik@sfedu.ru

*[2]Institute of Management in Economic, Ecological and Social Systems, Southern Federal University, Chekhov str., 2, Taganrog, 347928, Russia*

*[3]South-Russian State Technical University, 346428, Russia, Novocherkassk, Prosveschenia St, 132*

Copper-containing nanocomposites with different type of matrix SEM investigation was performed. Phase composition as well as atomic and electronic structure was established by XANES and XRD methods.

Широко известно, что структура наночастиц и их морфология, точно также, как состав и структурные особенности матриц, оказывают широкое влияние на электрические, каталитические, сорбционные и некоторые другие свойства образованных ими композитов [1,2]. Иными словами, наблюдается влияние типа матрицы на процессы образования, роста и последующей организации наночастиц оксидов металлов [3,4]. Причиной данного явления является взаимодействие между матрицей и наполнителем, в результате которого происходят изменения в локальной атомной и электронной структурах обеих составных частей композита, и, как следствие, всего композита в целом. Целью работы являлось исследование морфологии поверхности и структурных изменений наночастиц оксидов меди при образовании нанокомпозитных материалов с матрицами УНТ (углеродные нанотрубки) и $SiO_2$ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) и рентгеновской дифракции.

Образцы наночастиц $CuO_x$ и нанокомпозита $CuO_x$/УНТ (углеродные нанотрубки) были синтезированы электрохимическим методом, основанным на явлении окисления и диспергирования металла при наложении импульсного переменного тока. На рисунке 1 представлены СЭМ-фотографии углеродных нанотрубок и наночастиц $CuO_x$, используемых в качестве одного из исходных компонентов при синтезе нанокомпозита $CuO_x$/УНТ. Исследования морфологии наночастиц $CuO_x$ показали, что в полученном образце наблюдалось формирование двух основных видов наноструктур (рис. 1а): наночастицы в форме усеченного октаэдра (обведены линиями черного цвета) и агломераты меди в виде коралловидных структур (обведены линиями серого цвета). Длина ребер октаэдрических наночастиц $CuO_x$ с гранями {111} варьировалась от 200 до 1000 nm. В то время как при образовании нанокомпозита наблюдалось формирование «розоподобных» агломератов оксидов меди, расположенных

отдельно от массива нанотрубок, а также многочисленных однообразные чешуйчатых структур (рис. 2 b), с размерами ~500 nm равномерно распределенные по массиву нанотрубок.

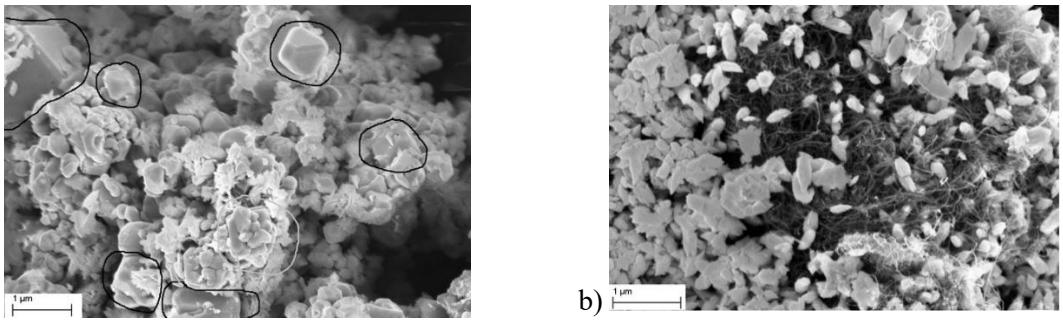


Рис. 1. СЭМ фотографии образцов: a) наночастицы CuOx; b) – нанокомпозит CuOx/CNT

Для определения оксидного состояния и фазового состава наночастиц $CuO_x$ до и после образования композита была применена XANES спектроскопия за K-краем меди. Сопоставление экспериментальных спектров поглощения наночастиц $CuO_x$ со стандартными соединениями металлической меди и оксидов меди (Рис. 2) показывает, что форма и энергетическое положение всех спектральных особенностей совпадает со спектром одновалентного оксида меди. Наблюдаемые незначительные различия в интенсивности спектральных особенностей, их уширение в спектре наночастиц, связаны с так называемым эффектом наноструктурирования, характерным для наноматериалов [5]. В то же время, спектр XANES образованного нанокомпозита по форме, энергетическому положению и интенсивности спектральных особенностей B, C совпадает со спектром двухвалентного оксида меди CuO. Различия наблюдаются в интервале энергий края поглощения 8975-8990 eV для особенности A´. Следовательно, можно медь в $CuO_x$/УНТ находится в различном химическом состоянии.

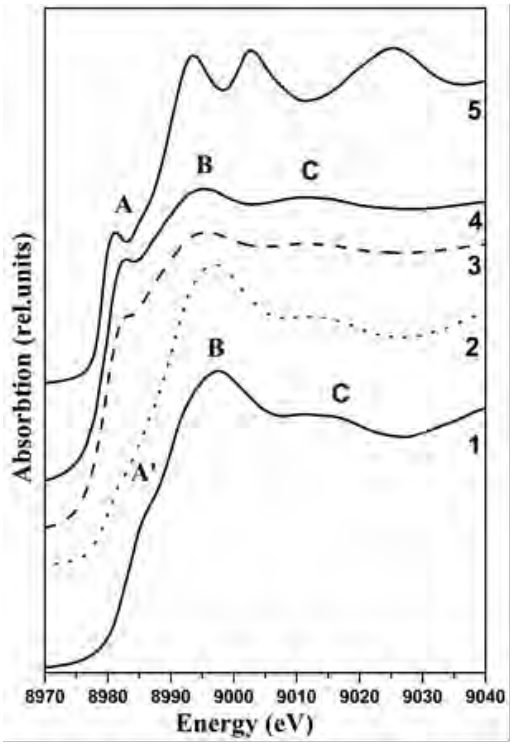



Рис. 2. Сопоставление экспериментальных спектров XANES за K-краем меди наночастиц $CuO_x$ (кривая 3), нанокомпозита $CuO_x$/CNT (кривая 2) с реперными спектрами медной фольги (кривая 5), $Cu_2O$ (кривая 4) и CuO (кривая 1).

Медьсодержащие нанокомпозиты с матрицей $SiO_2$ ($SiO_2CuO_x$ и $SiO_2(CuO_xSnO_y)$) были изготовлены золь-гель методом [6]. Согласно снимкам СЭМ (рис. 3), добавление олова в

нанокомпозит приводит к кардинальным изменениям морфологии поверхности. Поверхность $SiO_2CuO_x$ является пористой и образована кремниевой матрицей со средним размером пор около 8 мкм (рис. 3a). Как на поверхности, так и внутри пор, можно заметить цветочно-подобные агломераты наночастиц $CuO_x$ (рис. 3a вставка, рис. 3c). Размер таких агломератов, составленных множеством соединенных между собой кристаллитов $CuO_x$, составляет порядка 0,7 – 1 мкм. Подобные агломераты увеличивают площадь активной поверхности. На рис. 3 (d-f) показано изменение морфологии, наблюдающееся при добавлении олова. Поверхность приобретает более сглаженный вид, размер пор также меняется и варьируется от 1 до 12 мкм. На поверхности наблюдаются отделенные зерна размера 150-500 нм.

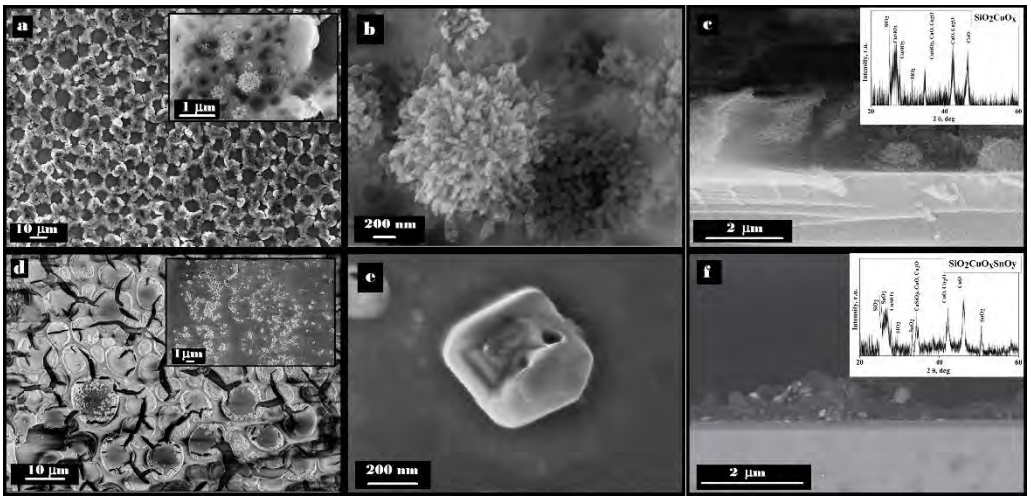



Рис. 3. СЭМ изображения морфологии поверхности пленки $SiO_2CuO_x$: a) 10 мкм (вставка – 1 мкм), b) 200 нм, c) разрез 2 мкм (вставка – дифракция); СЭМ изображения морфологии поверхности пленки $SiO_2(CuO_xSnO_y)$: d) 10 мкм (вставка 1 мкм), e) 200 нм, f) разрез 2 мкм (вставка – дифракция).

Рентгеновская дифракции показала, что оба образца представляют собой мультифазную систему. Как видно на рис. 3c, в случае пленки $SiO_2CuO_x$, дифракционные пики на $\theta = 25.1°$, 31.18° соответствует фазе $SiO_2$, на $\theta$ =34.61°, 34.84°- типичная $Cu_2O$ фаза, $\theta = 41.77°$, 45.78°, 51.80° - CuO фаза и, наконец, пики на $\theta$=25.67°, 27.91° соответствуют $CuSiO_3$. Данные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными источниками [7, 8]. Для $SiO_2(CuO_xSnO_y)$ пленки, в отличии от предыдущего случая, появляются новые пики на $\theta = 26.57°$, 33.32° and 51.59, соответствующие об образовании новой $SnO_2$ фазы в исследуемом образце. Данное явление подтверждает результаты СЭМ и говорит, что кристаллическая структура оксидов меди претерпевает изменения с добавлением в нее олова. При этом никаких новых смешанных фаз не образуется.

На рисунке 4 показано сопоставление XANES спектров за K-краем Cu образцов $SiO_2CuO_x$ и $SiO_2(CuO_xSnO_y)$ с соединениями CuO, $Cu_2O$ и $CuSiO_3$. Из данного сравнения видно, что энергетическое положение основных особенностей спектров и их форма ближе к спектрам CuO и $CuSiO_3$, чем к спектру $Cu_2O$. Однако в энергетическом диапазоне 8970-9002 эВ наблюдаются отличия между исследуемыми соединениями и CuO и. Исходя из сопоставления производных, легко увидеть, что особенность “b” соответствует $CuSiO_3$, в то время как “c” – CuO. Кроме того, слабая предкраевая особенность “a” характерна только для $CuSiO_3$. Все это однозначно свидетельствует о линейной комбинации сигналов от атомов меди, находящихся в окружениях, подобных тем, которые присутствуют в CuO и $CuSiO_3$. Помимо этого, энергетическая особенность “b” сдвигается в положение “b’”, происходит перераспределение интенсивностей между особенностями “b” и “c”, а также образуется плечо “c’” на спектре $SiO_2CuO_xSnO_y$, отсутствующее у спектра $SiO_2CuO_x$, что может быть связано с увеличением доли $CuSiO_3$ в образце после добавления в него олова. Описанное выше также свидетельствует о том, что CuO и $CuSiO_3$ образуются по всему объему вещества, а не только на его поверхности.

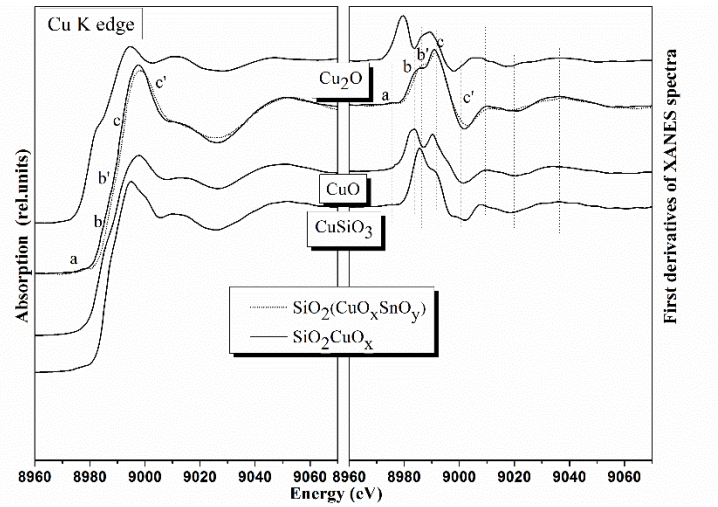



Рис. 4. Нормализованные спектры XANES за К-краем меди для образцов $SiO_2CuO_xSnO_y$ и $SiO_2CuO_x$ и их сопоставление с реперными спектрами CuO, $Cu_2O$ и $CuSiO_3$.

Список литературы.


1. Pannopard P., Khongpracha P., Probst M., Limtrakul G. Gas sensing properties of platinum derivatives of single-walled carbon nanotubes: A DFT analysis // J. Mol. Graphics Modell. 2009 V. 28 P. 62-69
2. Shitole K.D., Nainani R. K., Thakur P. Preparation, Characterisation and Photocatalytic Applications of TiO2 -MWCNTs Composite // Defence Science Journal 2013 V. 63. P.4 P. 435-441.
3. K.E. Drexler, Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation, Wiley & Sons, New York, 1992.
4. Armelao L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Gross S., Maragno C., Tondello E. Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look // Coord. Chem. Rev. 2006 V. 250 P. 1294-1314.
5. Silversmit G., Poelman H., Balcaen V., Heynderickx P. M., Olea M., Nikitenko S., Bras W., Smeta P. F., Poelman D., Gryse R. D., Reniers M.F, Marin G. B. // Journal of Physics and Chemistry of Solids 2009 V. 70.9 P.1274
6. Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Petrov V.V., Nazarova T.N. // Inorg. Mater. 2007 V. 43 P. 1010.
7. Liang Z.H., Zhu Y.J. // Chem. Lett. 2005 V.34 P. 214 – 215
8. Wang W.W., Zhua Y.J., Cheng G.F., Huang Y.H. // Mater. Lett. 2006 V. 60 P. 609 – 612

# (Ba,Sr)$TiO_3$-КЕРАМИКА: ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОТКЛИКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ШИРОКИХ ДИАПАЗОНАХ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ТЕМПЕРАТУР, ЧАСТОТ

**С.В. Хасбулатов[1], Х.А. Садыков[2], С.П. Кубрин[1], Л.А. Шилкина[1], Н.А. Болдырев[1], А.А. Павелко[1], С.И. Дудкина[1], Л.А. Резниченко[1]**

*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

*[2]Чеченский государственный университет, Грозный, Россия*

*e-mail:* said_vahaevich@mail.ru

Установлены закономерности формирования диэлектрических откликов керамик составов (1-$x$)$BaTiO_3$-$xSrTiO_3$(BST) в широких диапазонах концентраций ($0.00 \le x \le 1.00$; $\Delta x$=0.10), температур (10–800) K, частот, $f$, измерительного переменного электрического поля (10–1000) кГц. Наблюдаемые явления истолкованы с позиций кристаллохимических особенностей структурообразующих элементов (Ba, Sr, Ti, O), с которыми связаны изменения силовых постоянных Ti-O и, как следствие, условий гибридизации электронных состояний Ti(3d) и O(2p) – ключевого механизма сегнетоэлектричества, за счёт уменьшения угла связи Ti-O-Ti при замещении крупного иона Ba (1.38Å) более мелким Sr (1.20Å), вызывающем смещение ионов кислорода ближе к Sr. Показано также, что в значительной степени характер диэлектрических спектров исследованных твёрдых растворов зависит и от их расположения на фазовой диаграмме системы, спецификой которой является фазовое расслоение по типу спинодального распада. Сделано заключение о целесообразности использования полученных результатов при разработке функциональных материалов и конкретных устройств на основе BST-керамик.

# (Ba,Sr)$TiO_3$-CERAMICS: SOLID SOLUTIONS DIELECTRIC RESPONCES FEATURES IN THE WIDE CONCENTRATION, TEMPERATURE AND FRQUENCY RANGES

**S.V. Khasbulatov[1], H.A. Sudykov[2], S.P. Kubrin[1], L.A. Shilkina[1], N.A. Boldyrev[1], A.A. Pavelko[1], S.I. Dudkina[1], L.A. Reznichenko[1]**

*[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

*[2]Chechen State University, Grozniy, Russia*

*e-mail:* said_vahaevich@mail.ru

The regularities of the dielectric responses formation of the ceramic (1-$x$)$BaTiO_3$-$xSrTiO_3$ (BST) in the wide concentrations ($0.00 \le x \le 1.00$; $\Delta x = 0.10$), temperature (10 – 800) K and frequency, $f$, (10 – 1000) kHz ranges are established. The observed phenomena interpreted from the standpoint of crystal-chemical characteristics of structure-forming elements (Ba, Sr, Ti, O), which are associated with changes in force constants Ti-O and electronic states Ti(3d) and O(2p) hybridization conditions (key mechanism of ferroelectricity) by reducing the bond angle Ti-O-Ti in the replacement of large ions Ba (1.38 Å) by smaller Sr (1.20 Å) causing the displacement of oxygen ions closer to Sr. It is shown that in many respects the nature of the dielectric spectraof the investigated solid solutions depends on their position in the system phase diagram. Its specific is the phase separation by spinodal decomposition type. Obtaines results must be taken into account in development of functional materials and devices based on the BST-ceramics.

## Введение

Интенсивные исследования функциональных материалов на основе твердых растворов, ТР, (Ba,Sr)$TiO_3$, BST, не прекращающиеся на протяжении нескольких десятков лет, связаны с использованием этих композиций в виде эпитаксиальных пленок в электронно-управляемых устройствах СВЧ – диапазона и оптических сверх быстрых аналоговых модуляторах [1-6], а в виде объемных керамик – в ускорительной технике, характеризующейся не реализуемым в низкоразмерных гетероструктурах высоким уровнем мощности и показателей диэлектрической

управляемости [7-13]. В связи с этим актуальным представляется установление закономерностей формирования диэлектрических откликов керамик составов $(1\text{-}x)BaTiO_3$–$xSrTiO_3$ в широких диапазонах концентраций ($0.00 \leq x \leq 1.00$; $\Delta x = 0.10$), температур (10–800) K, частот, $f$, измерительного переменного электрического поля (0.1–1000) кГц.

## Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования явились керамические образцы ТР бинарной системы $(1\text{-}x)BaTiO_3$ – $xSrTiO_3$(BST) с $0.00 \leq x \leq 1.0$, изученные с концентрационным шагом $\Delta x = 0.10$. Образцы получены путём двукратного твердофазного синтеза при $T_1$=1423 K $\tau_1$=4 час, $T_2$=1443 K $\tau_2$=4час, с последующим спеканием по обычной керамической технологии [14] при температурах, $T_{сп}$, равных (1623–1773) K (в зависимости от состава) и $\tau_{сп}$ = 2 ч. Исходными реагентами служили карбонаты бария и стронция, $BaCO_3$, $SrCO_3$, квалификации осч, чда, двуокись титана, $TiO_2$ марки осч. 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 473 K в течение 20 мин., при 773 K в течение 30 мин. и при 1073 K в течение 20 мин., с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры) изготавливались измерительные образцы.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$- излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано).

Низкотемпературные ($T$<300 K) диэлектрические измерения проведены с помощью анализатора импеданса Wayhe Kerr 6500B путем охлаждения образцов в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-150. Исследования при $T$>300 K выполнены с использованием измерительного стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A. Анализировались зависимости действительной, $\varepsilon'/\varepsilon_0$, мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$, частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, а также тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, от температуры в широком частотном диапазоне.

## Экспериментальные результаты. Обсуждение

На рис.1 показаны зависимости от температуры величин $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, tgδ всех изученных ТР в широком частном диапазоне. Установлено, что замещение Ba на Sr приводит к линейному снижению (с разной скоростью на трёх, I–III, концентрационных участках) температур всех трёх фазовых переходов, ФП, характерных для $BaTiO_3$, сближению их и слиянию при $x$~0.85; размытию ФП при $T_i$; появлению диэлектрической дисперсии в окрестности $T_i$ в ТР с $0.10 \leq x \leq 0.30$, особенно сильной в ТР с $x$ = 0.10 и 0.20; сдвигу области аномального роста $\varepsilon/\varepsilon_0$, свойственного чистому $BaTiO_3$, от $T$~500 K до $T_i$ в этих ТР; появлению сильно релаксирующих максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в параэлектрической, Пэ, фазе ТР с $x$=0.10 (штрихи), постепенному их сдвигу к $T_i$ в ТР с $x$=0.20, слиянию при $T_i$ в ТР с $x$=0.30 и развитию здесь второго релаксационного процесса; уменьшению гистерезиса $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в точке Кюри при $T_i$.

Наблюдаемое связано с изменением силовых постоянных Ti–O и, как следствие, условий гибридизации электронных состояний Ti(3d) и O(2p)–ключевого механизма сегнетоэлектричества, СЭ,– за счёт уменьшения угла связи Ti–0–Ti при замещении крупного иона Ba (1.38Å) более мелким Sr (1.20Å), вызывающем смещение ионов кислорода ближе к Sr (снижение $T_i$) [6]; формированием двух морфотропных областей, МО, на фазовой диаграмме

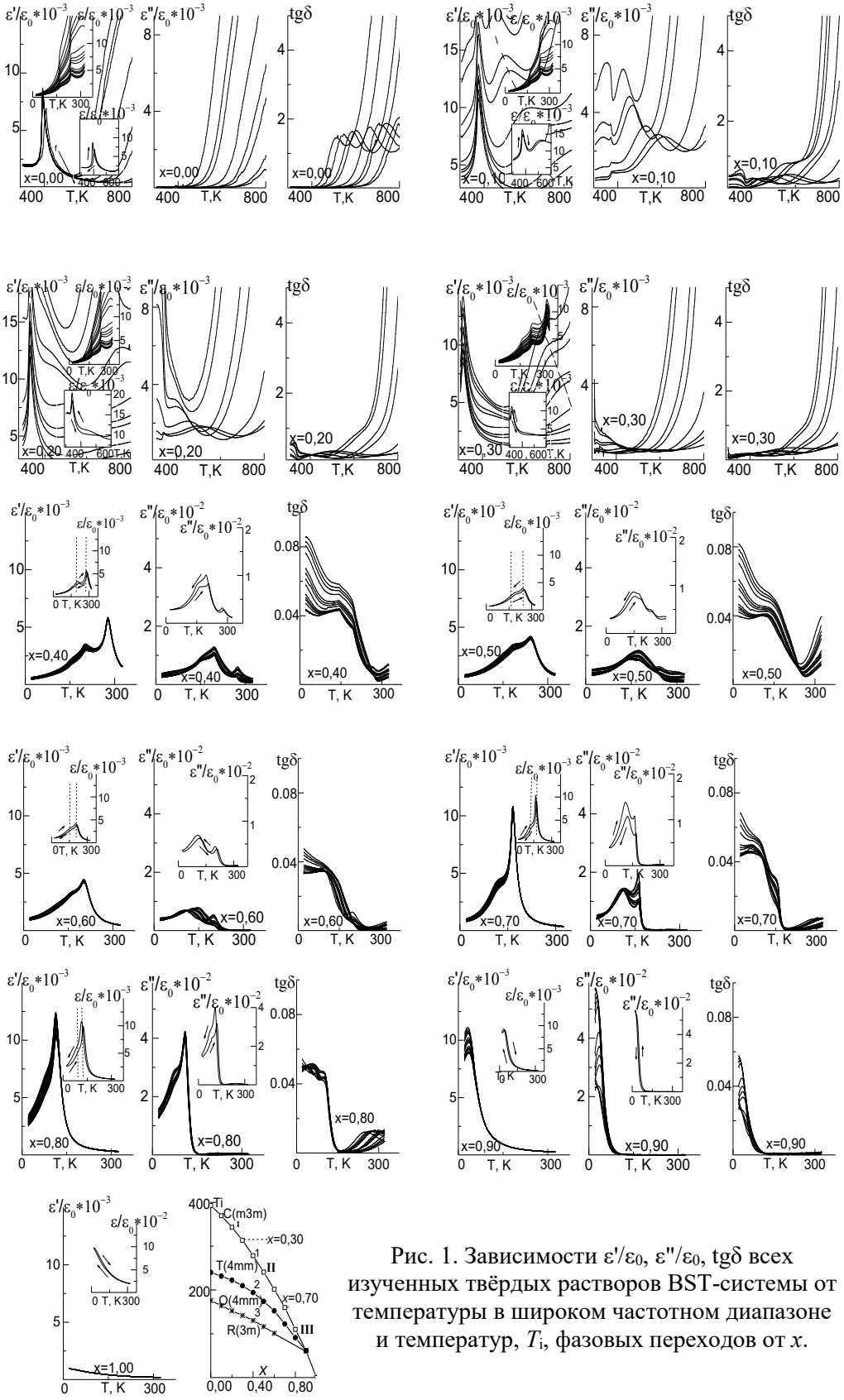



Рис. 1. Зависимости ε'/ε₀, ε"/ε₀, tgδ всех изученных твёрдых растворов BST-системы от температуры в широком частотном диапазоне и температур, $T_i$, фазовых переходов от $x$.

системы (изменение $T_i$ всё с большей скоростью, нарастающей на границах участков I–II; II–III, соответствующих центрам МО) [15]; и кластеризацией структуры ТР с $0.0 < x < 0.30$ в предверие первой МО (диэлектрическая дисперсия, максимальная в интервале $x$, где происходит разрыв кластера с матрицей) [16-18], окислительно–восстановительными процессами $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$,

приводящими к Максвелл–Вагнеровским эффектам (высокотемпературные аномалии $\varepsilon'/\varepsilon_0$) [19], изменением "родности" Сэ–Пэ ФП (ослабление гистерезисных явлений).

Остановимся более детально на связи диэлектрических свойств исследуемых ТР с кластеризацией их структуры. В [15-17] на примере содержащих морфотропные области (МО) бинарных ($NaNbO_3$-$PbTiO_3$, $PbTiO_3$- $PbZrO_3$) и многокомпонентных ($PbT_iO_3$ – $PbZrO_3$ – $\sum_{n-4} PbB'_{1-\beta}B''_{\beta}O_3$, где B'–Nb, W; B''–Li, Zn, Mg, Ni) систем СЭ ТР мы показали, что при концентрационных фазовых переходах (ФП), уже вдали от МО рентгенографически наблюдаются мезоскопические неоднородности (кластеры), обусловленные потерей устойчивости одной из фаз, приводящей к частичному разупорядочению исходной структуры. По изменениям структуры и степени её совершенства, оказывающим влияние на электрофизические параметры, выделяются следующие ступени эволюции кластеров при приближении системы к концентрационному ФП: начало образования кластеров (зародышей новой фазы); их рост и достижение критических размеров; начало отрыва кластеров от матрицы; завершение процесса отрыва кластеров от матрицы. Такая динамика фазового разделения в системах находит отклик в поэтапном изменении физических свойств ТР, прежде всего, характеризующих их метастабильность – дисперсионных параметров (глубины дисперсии) [20], анализ зависимостей которых от концентрации компонентов в системе $PbTiO_3$ – $PbZrO_3$ показал [17] их полное соответствие формированию в ней кластерной структуры. Аналогичная ситуация развивается, на наш взгляд, и в рассматриваемой системе. На рис. 1 видно, что ТР с $x$=0.1 (ТР-0.1) уже при комнатной температуре, характеризуется сильной дисперсией $\varepsilon'/\varepsilon_0$, которая сохраняется и после перехода в кубическую фазу. В ТР-0.2 дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ также сохраняется до и после температуры Кюри, в ТР-0.3 дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ существенно уменьшилась. Заметим, что с повышением температуры во всех ТР дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ переодически уменьшается и увеличивается. Объяснение вышесказанному может быть дано исходя из следующих соображений.

На рис. 2 воспроизведена теоретическая ФД системы BST, построенная авторами [21] рассматривающими систему BST с позиций спинодального распада.

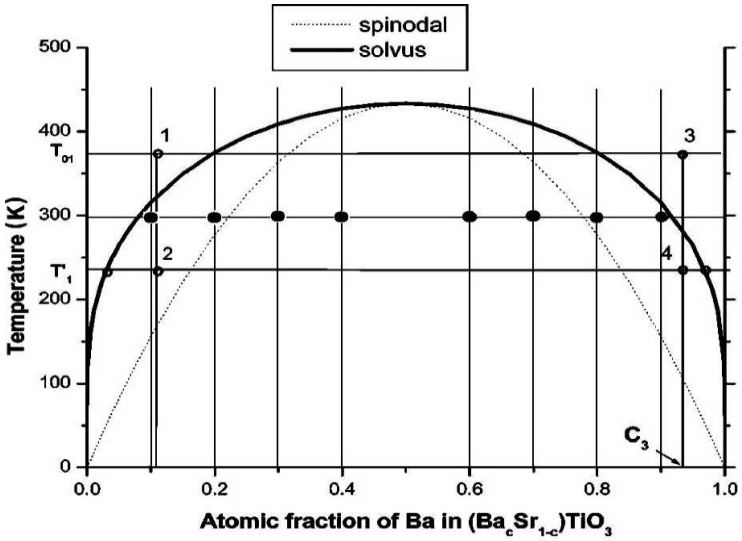



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $Ba_cSr_{1-c}TiO_3$ – из [21], на которой мы показали положение ТР исследуемых при комнатной температуре (большие черные кружки).

На ФД нанесены точки, отвечающие положению ТР-0.1, ТР-0.2, ТР-0.3, ТР-0.4 при комнатной температуре. Согласно этой ФД, ТР-0.1 и ТР-0.2 находятся в метастабильной области между бинодалью (линия сольвуса) и спинодалью: первый вблизи бинодали, второй – вблизи спинодали. ТР-0.3 и ТР-0.4 расположены в области ФД, где уже произошел спинодальный распад, причем не сразу после него, а уже на стадии огрубления (рост амплитуды концентраций и длины концентрационной волны [22]). Метастабильная фаза характеризуется кластерным типом морфологии ТР. Вариантами эволюции кластеров, образующихся в области метастабильных состояний, могут быть: рост кластера, его растворение или неизменность в

зависимости от того, в каком соотношении находятся химический потенциал атомов внутри кластера и в матрице. Растворение кластеров происходит, если химический потенциал атомов внутри кластера оказывается выше, чем в матрице [23]. Расположенные ниже бинодали ТР-0.1 и ТР-0.2 находятся в той области метастабильной фазы, где образуются мелкие кластеры новой (Sr - богатой) фазы. Как утверждают авторы [21], они имеют низкую связность и их можно рассматривать как изолированные нанокластеры $SrTiO_3$. Этим объясняется сильная дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при комнатной температуре в данных ТР. ТР-0.3 и ТР-0.4 после спинодального распада находятся в равновесном двухфазном состоянии. Как сказано выше, на ранней стадии распада кристаллические решетки этих фаз плавно переходят одна в другую и межфазные границы не резкие, а сильно размыты [22], поэтому дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ТР-0.3 при комнатной температуре значительно уменьшилась.

## Заключение

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов и конкретных устройств на основе BST-керамик.

Работа поддержана Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К, Гр. Президента РФ № МК-3232.2015.2, выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

## Список цитируемой литературы

1. Вендик О.Г., Зубко С.П., Тер-Мартиросян Л.Т. Корреляционные эффекты в сегнетоэлектрическом тонкоплёночном конденсаторе // ФТТ. 1996. Т. 38 (12). С. 3654-3664.
2. Acikel B., Taylor T.R., Hausen P.J., Speck J.S., York R.A. A new high performance phase shifter using $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films // JEEE Microwave and Wireless Components IeHers. 2002. V. 12. P. 237-239.
3. Hoerman B.H., Nichols B.M., Wessels B.W. Dynamic response of the dielectric and electro-optic properties of epitaxial ferroelectric thin film // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 224110-1 – 224110-5.
4. Petrov P.K., Mcjv Algord N., Gevorgyan S. Meas. Techniques for microwave measurements of ferroelectric thin films and their associated error and limitations // Sci. Technol. 2004. V. 15 (1). P. 538-589.
5. Мухортов В.М., Колесников В.В., Головко Ю.И., Бирюков С.В., Маматов А.А., Юзюк Ю.И. Геометрические эффекты в наноразмерных эпитаксиальных пленках титана бария-стронция // ЖТФ. 2007. Т. 77 (10). С. 97-102.
6. Мухортов В.М., Юзюк Ю.К. Гетероструктура на основе наноразмерных сегнетоэлектрических плёнок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. - 224 с.
7. Дедык А.И., Канарейкин А.Д., Ненашева Е.А., Павлова Ю.В., Карманенко С.Ф. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики керамических материалов на основе титаната бария-стронция // ЖТФ. 2006. Т. 76 (9). С. 59-64.
8. Yakovlev V.P., Nazherenko O.A., Hirshfield J.I. and Kanareykin A.D. // AIP Conf. Proc. 2003. V. 69. P. 187-196.
9. Kanareykin A.D., Nenasheva E.A., Karmanenko S.F. and Yakovlev V.P. New Low-Loss Ferroelectric Materials for Accelerator Applications // AIP Conf. Proc. 2004. V. 737. P. 1016-1020.
10. Yakovlev V.P., Nazherenko O.A., and Hirshfield J.I. Active RF Pulse Compressor with a Ferroelectric Switch // Partiele Accelerator Conf. Proc. Portland. USA. 2003. P. 1150-1152.
11. Kanareykin A.D., Gai W., Power J.G., Sheinmen E. and Altmark. A. // AIP Conf. Proc. 2002. V. 647. P. 565-576.
12. Канарейкин А.Д., Шейман И.Л., Альтмарк А.М. Управление частотным спектром в кильватерных волноводных структурах // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 916-919.
13. Альтмарк А.М., Канарейкин А.Д., Шейман И.Л. Управляемая ускорительная кильватерная структура с диэлектрическим заполнением // ЖТФ. 2005. Т. 75 (1). С. 89-97.
14. Okazaki K. Ceramic engineering for dielectrics. Tokio. 1969. - 340 p.

15. Shilkina L.A., Khasbulatov S.V., Sudykov H.A., Pavelko A.A., Boldyrev N.A., Reznichenko L.A. BST ceramics: Part 2. The phase diagram of the system (room temperature) // 2016 – International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" („PHENMA 2016"), Surabaya, Indonesia, July 19-22, 2016 (in print).
16. 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 в ЖТФ. 2000. Т. 26 (18). С. 9-16.
17. Шилкина Л.А., Гринь П.Г., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Юрасов Ю.И., Разумовская О.Н. Формирование кластерной структуры в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // ФТТ. 2016. Т. 58 (3). С. 537-542.
18. Шилкина Л.А., Гринь П.Г., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. О кластеризации структуры в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // Proc. of the international symposium «Physics of leadfree piezoactive and relative materials (Analysis of current state and prospects of development)» («LFPM-2015»). Rostov-on-Don. 2015. Т. 2. С. 295-300.
19. Турик А.В. Максвелл-вагнеровская релаксация в проводящих керамиках // Proc. of the international symposium «Lead-free ferropiezoceramics and related materials: preparations, propezties, applications (retrospective present-future)» («LFFC-2012»). Rostov-on-Don. 2012. P. 307-312.
20. Wiehland D., Jie-Fang Ii, Xunku D., Jie-Fang Ii, Xunku D. and Xu. Z. Structural and property studies of high Zr-content lead zirconate titanate // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57 (10). P. 1545-1554.
21. Fuks D., Dorfman S., Piskunov S. and Kotomin E.A. Ab initio thermodynamics of $Ba_cSr_{(1-c)}TiO_3$ solid solutions // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 014111-1–014111-9.
22. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Изд-во Металлургия, 1978. - 392 с.
23. Львов П.Е., Свитухина В.В. Моделирование процесса неклассической нуклеации в бинарных сплавах // ФТТ. 2015. Т. 57 (6). С. 1192-1200.

# (Ba,Sr)$TiO_3$-КЕРАМИКА: РОЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ В ФОРМИРОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**С.В. Хасбулатов[1], Х.А. Садыков[2], С.И. Шевцова[1], Н.А. Болдырев[1], Л.А. Шилкина[1], А.Т. Козаков[1], А.В. Никольский[1], А.А. Павелко[1], С.И. Дудкина[1], Л.А. Резниченко[1]**
*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
*[2]Чеченский государственный университет, Грозный, Россия*
*e-mail:* said_vahaevich@mail.ru

Рассмотрено влияние термодинамической предыстории (температуры спекания, $T_{сп}$, топологии образцов) на микроструктуру (зеренное строение) керамик на основе титанатов бария-стронция (BST) состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Выявлены аномальное поведение среднего зерна керамик по мере повышения их $T_{сп}$; корко-слоевой тип микроструктуры крупногабаритных блоков; эффекты вторичной прерывистой рекристаллизации с формированием гигантских идеоморфных зёрен; неоднородность микроструктуры с участками очень мелких и на порядок большими по размеру зёрнами в керамических столбиках; чёрные пятна на поверхности образцов, а в объёме-чёрные прожилки. Дано истолкование полученным результатом с позиций кристаллохимических особенностей входящих в состав керамик элементов, в том числе, переменной валентности Ti, легкоплавкости $Ba(OH)_2$, специфики химической связи ионов.

На основании результатов комплексных исследований сделан вывод о том, что зёренное строение BST-керамик существенно и немонотонно зависит от их термодинамической предыстории, прежде всего, от $T_{сп}$ и топологии образцов, что сказывается на диэлектрических свойствах. Это необходимо учитывать при разработке материалов и устройств электронной техники на основе BST-керамик.

# (Ba,Sr)$TiO_3$-CERAMICS: ROLE OF THE THERMODYNAMIC PREHISTORY IN MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES FORMATION

**S.V. Khasbulatov[1], H.A. Sudykov[2], S.I.Shevtsova[1], N.A. Boldyrev[1], L.A. Shilkina[1], A.T. Kozakov[1], A.V. Nikol'skii[1], A.A. Pavelko[1], S.I. Dudkina[1], L.A. Reznichenko[1]**
*[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
*[2]Chechen State University, Grozniy, Russia*
*e-mail:* said_vahaevich@mail.ru

Thermodynamic prehictory (sintering temperature, $T_S$, samples topology) influence on microstructure (grain structure) of ceramics based on barium-strontium titanate (BST) $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Anomalous sintering temperature dependencies of average grain size, skin-layered microstructure type of large-size blocks, secondary interrupted recrystallization effects with giant euhedral grains formation, microstructure heterogeneity with regions containing very small and giant grains, black spots on the samples surface and black veinlets in samples volume are detected. Obtained results are discussed from positions of crystall-chemical features of elements being a part of studied compound including Ti ions variable valence, fusible $Ba(OH)_2$, specifics of the ion chemical bond.

We proposed that BST-ceramics grain structure strongly and nonmonotonically depend on its thermodynamic prehictory (primarily on $T_S$ and samples topology). This assumption is based on the results of complex research and must be taken into account in the development of materials and devices on the BST-ceramics basis.

## Введение

Бинарная система $(1-x)BaTiO_3–xSrTiO_3$, BST, – пример сегнетоэлектрических, СЭ, твердых растворов, ТР, представляющих высокую технико–технологическую ценность ввиду их широкого использования в контрольно–измерительной аппаратуре нового поколения (фазовращатели, линии задержки, резонаторы, фильтры, устройства усилительной техники) [1].

Учитывая известную чувствительность, а в некоторых случаях, критичность свойств сложных оксидов со структурой типа перовскита, в том числе, титанатов щелочноземельных металлов к термодинамической предыстории (условиям получения), определяющей дефектную ситуацию в объектах (нарушение стехиометрии, возникновение точечных и протяжённых дефектов, другие виды несовершенств) [2], а также полученные данные о термостимулированной поверхностной наносегрегации химического состава в этих средах [3-7], в том числе, в $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, очевидна необходимость установления закономерностей влияния температуры спекания, $T_{сп}$, и топологии образцов на микроструктуру (зёренное строение) керамик, во многом определяющей их макросвойства.

## Объекты. Методы получения и исследования образцов

В качестве объектов исследования выбраны ТР с $0.00 \le x \le 1.0$, при этом наиболее детально изучен ТР состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, полученный твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамичкской технологии при вариации $T_{сп.}$ (1573–1803) K. Топология керамических образцов – диски Ø12×1–4 мм, столбики Ø12×8 мм, крупногабаритные блочки Ø40–50×4–5мм.

Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{K\alpha}$-излучения.

Исследование микроструктуры обработанных поверхностей и сколов образцов спеченной керамики осуществлялось на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе (РЭМ) Камебакс-микро в лаборатории физики поверхности и гетеро-структур НИИ физики ЮФУ; электронном сканирующем микроскопе «Hitachi TM-1000». Оценивался средний размер зерна, $\overline{d}$.

Действительные и мнимые части относительной комплексной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $tg\delta$) определялись в интервале температур (300–973) K (в режиме нагрева – охлаждения образцов), в частотном диапазоне 25 Гц–1 МГц (на частотах: 0,025; 0,06; 0,1; 0,5; 1, 10, 50, 100, 500 и 1000 кГц). Низкотемпературные ($T$<300 K) измерения проведены с помощью анализатора импеданса Wayhe Kerr 6500B путем охлаждения образцов в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-150. Исследования при $T$>300 K выполнены с использованием измерительного стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A.

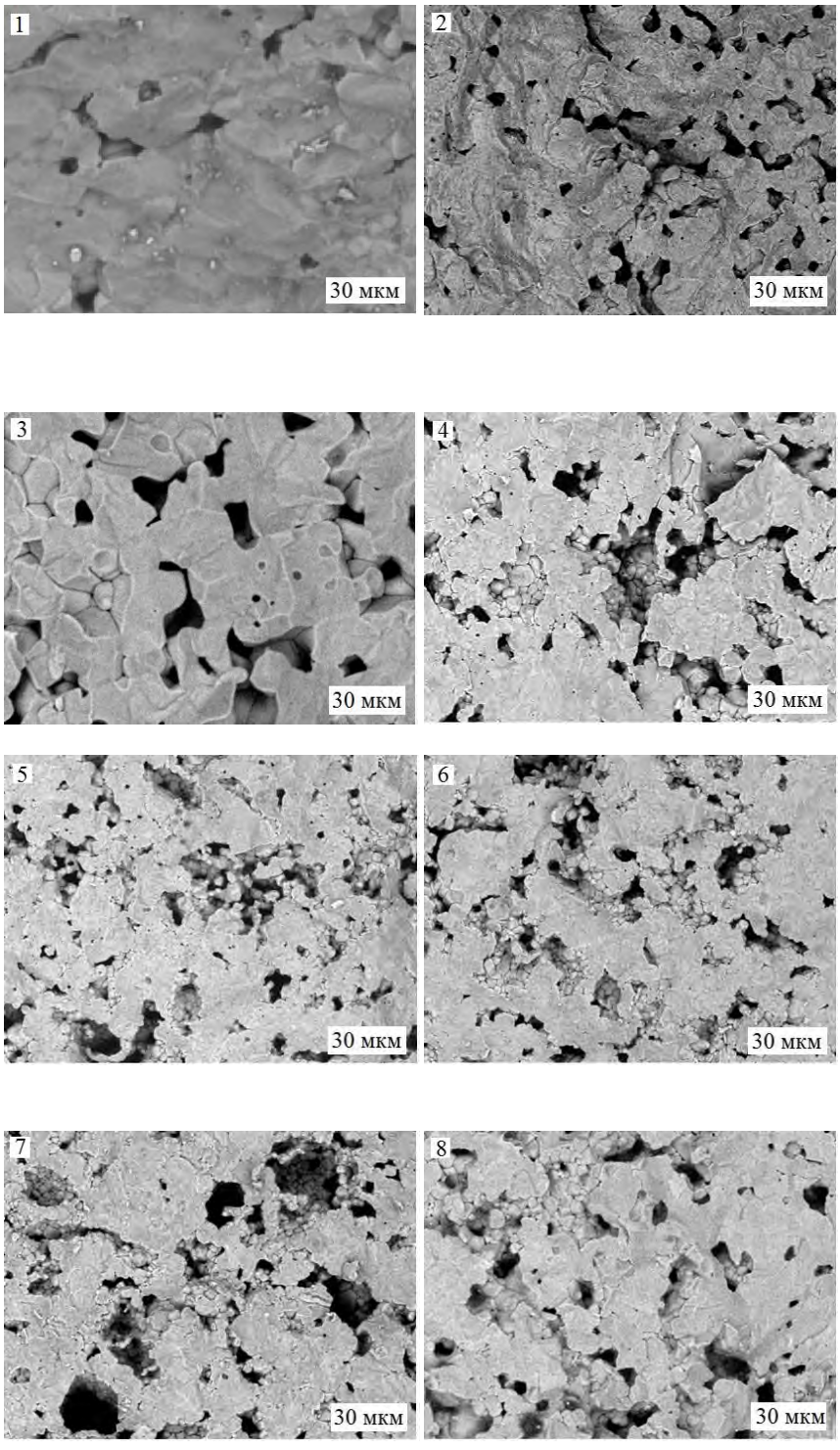
Рентгеноэлектронные спектры с поверхности керамик изучались с помощью рентгеновского фотоэлектронного микрозонда ESCALAB 250. Возбуждение рентгеноэлектронных спектров осуществлялось с помощью монохроматизированного излучения AlKα–линии. Свободная от загрязнений поверхность создавалась обработкой образца алмазным надфилем в камере подготовки образца при давлении порядка $1\times10^{-6}$ Па.

## Экспериментальные результаты. Обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии зёренного ландшафта ТР с $0.00 \le x \le 1.0$ ($T_{сп}$ =1723 K), а на рис. 2 – зависимости $\overline{d}$ от $T_{сп}$ ТР состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$.

Установлена экстремальная с двумя максимумами (при 1623 K и 1773 K) зависимость среднего размера зёрен, $\overline{d}$, керамик от $T_{сп}$ (диски) (рис. 2); корко-слоевой тип микроструктуры крупногабаритных блоков (рис. 3) с развитием вторичной прерывистой рекристаллизации и, как следствие формированием крупных идеоморфных зёрен (рис. 4); неоднородность микроструктуры с участками очень мелких и на порядок большими по размеру зёрнами (столбики) (рис. 5); появление на поверхности образцов шаровидных полостей (рис. 6), участков с двойными межкристаллическими границами (рис. 7), аморфизованных областей (рис. 8), чёрных пятен, а в объёме – черных прожилок. Наблюдаемое связывается с нижеследующим. Во-первых, с восстановительно-окислительными процессами $Ti^{4+}$ / $Ti^{3+}$ и, как следствие, с появлением (по схеме $Ba^{2+}Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_{x}\ O_{3-x/2}\ \square_{x/2}$, $\square$-вакансия), накоплением, упорядочением и аннигиляцией кристаллографическим сдвигом кислородных вакансий, что характерно для Ti-содержащих оксидов [8], определяющим немонотонные изменения

спонтанной деформации (δ) и внутренних напряжений в керамике, в поле которых протекают рекристаллизационные процессы [9].



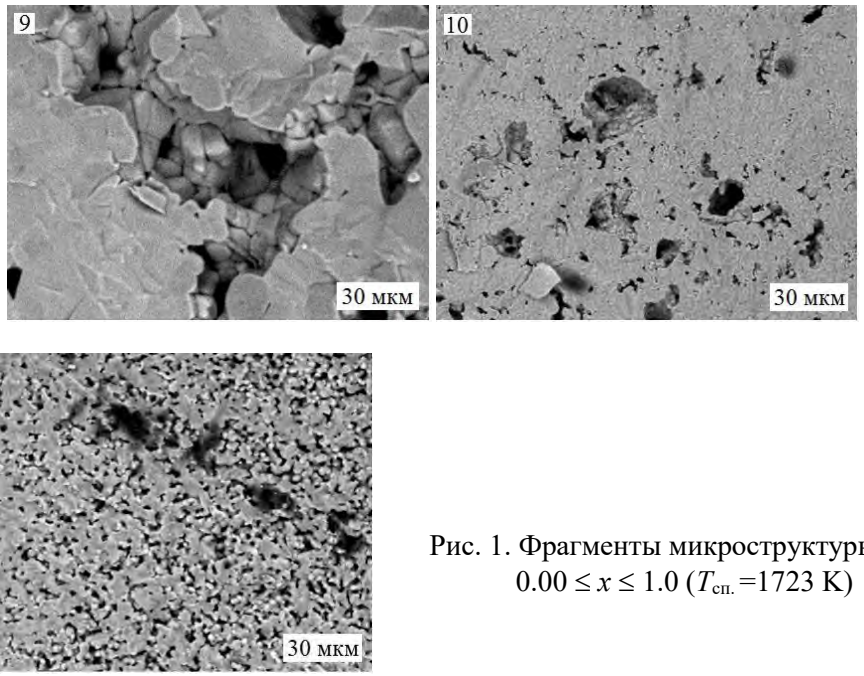



Рис. 1. Фрагменты микроструктуры ТР с $0.00 \le x \le 1.0$ ($T_{\text{сп.}}$=1723 K)

Учитывая это и обратную зависимость размера зерна $\overline{d}$ от δ (рис. 2) [9-12], понятно появление двух максимумов $\overline{d}$ на зависимостях $\overline{d}$ ($T_{\text{сп}}$). Во-вторых, указанные выше особенности зёренного ландшафта керамик могут быть следствием возникновения при спекании жидкой фазы (ЖФ), способствующей росту вторично рекристаллизованных крупных идеоморфных зёрен, когда их избирательный рост происходит не вследствие «движения» границ, а путём обычного растворения и осаждения из раствора [13, 14]. Источником ЖФ может быть продукт плавления при спекании термически неустойчивого гидроксида $Ba(OH)_2$ ($T_{\text{пл}}$ = 1053 K), образующегося в результате гидролиза не полностью вошедшего в реакцию исходного сырьевого компонента $BaCO_3$ [2]. Визуальное проявление этих ЖФ – двойные границы, изоморфные «пятна», вторичнорекристаллизованные зёрна, шаровидные полости, о которых говорилось выше.

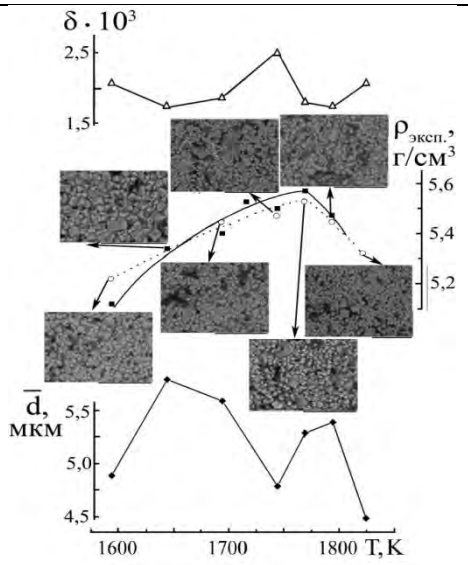



Рис. 2

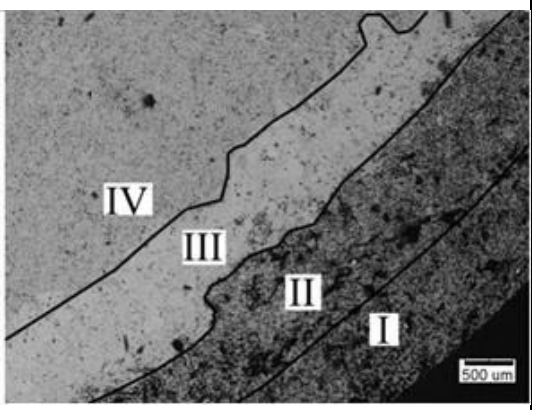



Рис. 3

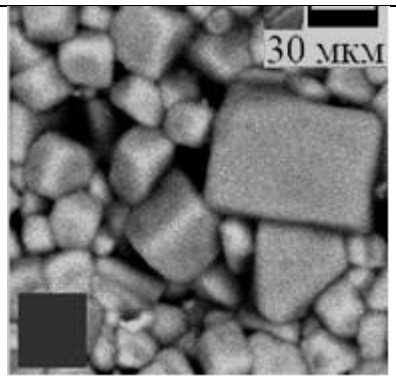



Рис. 4

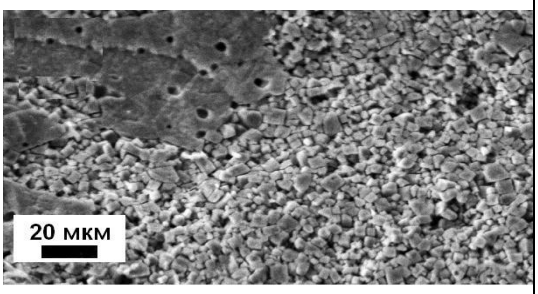



Рис. 5

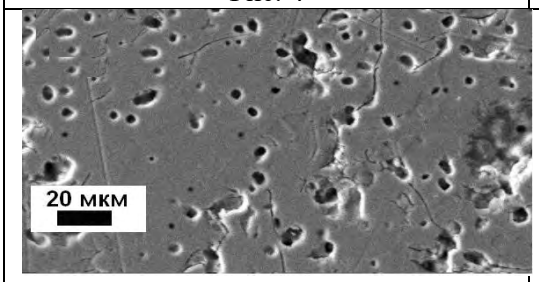



Рис. 6

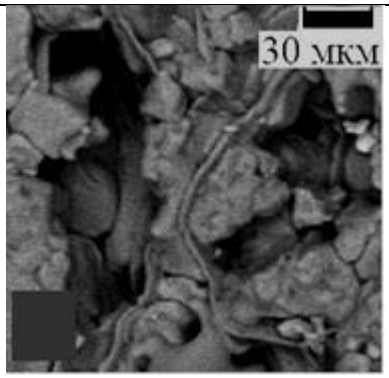



Рис. 7

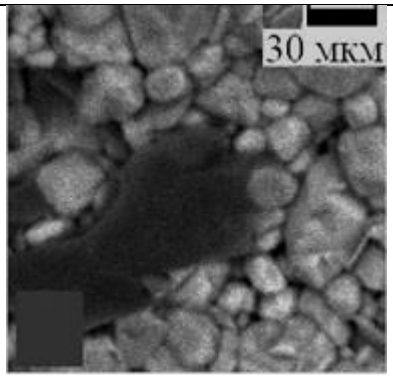



Рис. 8.

В-третьих, потемнение образцов может быть как следствием восстановительного процесса $Ti^{4+}$ / $Ti^{3+}$, так и химических реакций на поверхности BST, приводящих к появлению углеродных плёнок. Это могут быть, например, реакции разложения исходного компонента $BaCO_3$ в процессе синтеза керамики BST, на которые могут влиять каталитические свойства поверхностей $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. В исходе этих реакций ионы бария и стронция могут при высоких температурах взаимодействовать с $CO_2$, что приводит к дальнейшему окислению бария и стронция. Именно поэтому на этих участках под углеродной плёнкой химические состояния бария и стронция другие, нежели чем в объёме.

На рис. 10–11 представлены диэлектрические спектры керамик BST («тёмных» – рис. 10, «светлых» – рис. 11), спечённых при 1600 K в течение 2 часов. Зависимости как действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$), так и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости типичны для СЭ поликристаллических материалов. В области температуры фазового перехода, ФП, в обоих объектах наблюдается практически не зависимый от частоты максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $T$ = 316 K, значительно слабее выраженный для $\varepsilon''/\varepsilon_0$, при этом в случае «светлого» образца (рис. 11) оба максимума более острые, а соответствующие им значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ практически в 1.5–2 раза выше, чем в темном образце.

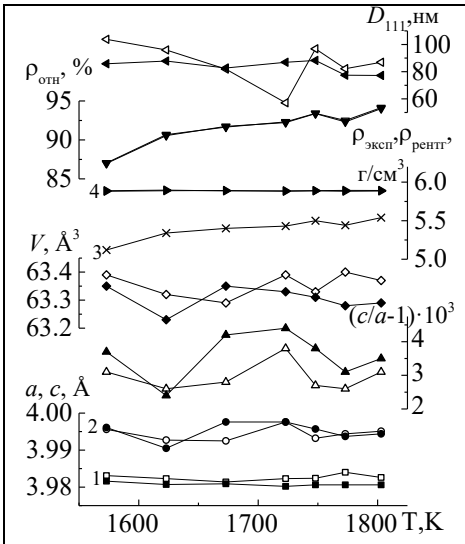



Рис. 9

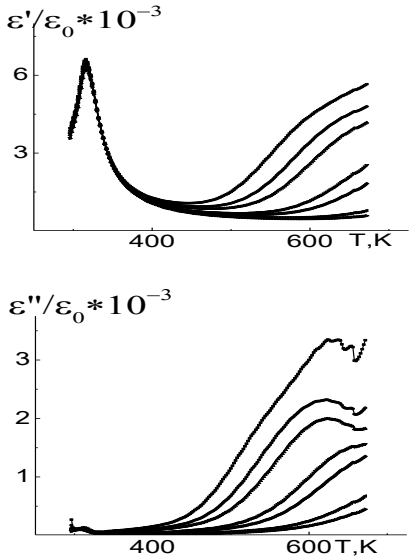



Рис. 10

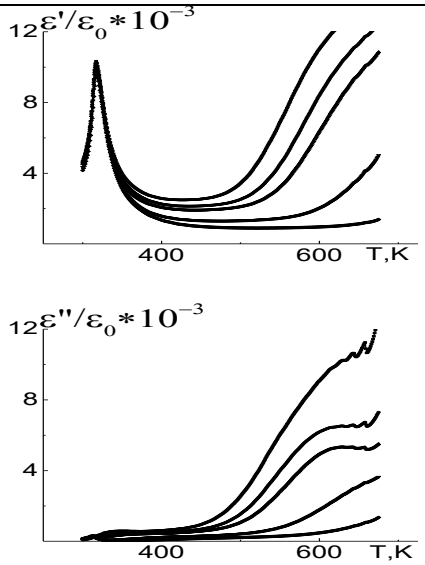



Рис. 11

Рис. 9. Зависимости от $T_{сп}$ параметров, $a$, $c$, (c/a-1), экспериментального объема ячейки, $V$, экспериментальной, $\rho_{эксп}$, рентгеновской, $\rho_{рентг}$, относительной, $\rho_{отн}$, плотностей керамических образцов и размер областей когерентного рассеяния, $D_{111}$, твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

Рис. 10–11. Диэлектрические спектры керамик BST («тёмных» – рис. 10, «светлых» – рис. 11), спечённых при 1600 K в течение 2 часов.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается частотно-зависимый рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$, определяющийся увеличением $\varepsilon''/\varepsilon_0$, что связано с ростом сквозной проводимости. Заметно, что максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0$, соответствующий ФП, в «светлом» образце менее размыт, что свидетельствует, по-видимому, о более высокой степени структурного совершенства керамики. Однако, при увеличении температуры рост $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в «светлой» керамике начинается практически сразу после ФП, что свидетельствует о сильном влиянии перехода на электропроводность образцов. В «тёмной» же керамике заметный рост наблюдается лишь при $T \geq 473$ K, что может быть обусловлено ролью «тёмной» фазы как диэлектрической прослойки в образовавшемся гетероструктурном композите [15].

## Заключение

Установленная критическая зависимость свойств BST-керамик от термодинамической предыстории образцов требует тщательного выбора оптимальных технологических регламентов, обеспечивающих сохранение стехиометрического состава, как следствие, снижение электропроводности и улучшение диэлектрических свойств, что необходимо в промышленном производстве материалов.

Работа поддержана Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К, Гр. Президента РФ № МК-3232.2015.2, выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

**Список цитируемой литературы**

1. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических плёнок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. -224 с.
2. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В. и др. Особенности дефектообразования в титанатах щелочноземельных металлов, кадмия и свинца // Неорганические материалы. 2005. Т. 4 (5). С. 573-584.
3. Томашпольский Ю.Я. Поверхностная наносегрегация химического состава в сложных оксидах // ЖОХ. 2002. Т. 72 (4). С. 678-687.
4. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. Наноморфология поверхности $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ при термостимулированной автосегрегации химического состава // Неорганические материалы. 2006. Т. 42 (6). С. 735-740.
5. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. Жидкофазная модель термостимулированной поверхностной автосегрегации химического состава для титанатов бария, стронция и свинца // Неорганические материалы. 2006. Т. 42 (10). С. 1212-1217.
6. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. Термостимулированная поверхностная автосегрегация в керамике титаната-цирконата свинца // Неорганические материалы. 2008. Т. 44(5). С. 611-615.
7. Козаков А.Т., Никольский А.В., Гуглев К.А., Панченко Е.М. Температурная зависимость содержания поверхностной фазы в монокристалле $BaTiO_3$ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 76 (1). С. 138-143.
8. Рао Ч.Н.Р, Гопалакришнан Дж. Химия твердого тела (структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов). Новосибирск: «Наука», Сиб. отд-ие, 1990. -519 с.
9. Резниченко Л.А., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. и др. Особенности морфотропного фазового перехода в системе $(1-x)NaNbO_3 – xPbTiO_3$ // Сб-к материалов МНПК «Пьезотехника - 95». Ростов-на-Дону. 1995. Т. 2. С. 13-32.
10. Dantsiger A.Ya., Reznichenko L.A., Dudkina S.I. et al. Correlation between the microstructure of ferroelectric ceramics and their chemical and phase, compositions, the degree of preparation conditions // Ferroelectrics. 1998. V. 214 (3-4). P. 255-259.
11. 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 ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $0.0 \le x \le 1.0$): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) // Ceramics International. 2013. V. 39 (1). P. 753-761.
12. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во «Книга», 2001, 2002. Т. 1, 2. - 810 с.
13. Кюи К. Чрезмерный анизотропный рост зёрен и спекание в $MnFe_2O_4$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ // Сб-к трудов «Керамика» I и II конференций Британского и Голландского керамических обществ. М.: «Металлургия», 1967. С. 22-32.
14. Резниченко Л.А., Алешин В.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. Явление вторичной прерывистой рекристаллизации в ниобатной сегнетокерамике // Сб-к «Полупроводники и сегнетоэлектрики» 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону: Изд-во МП «Книга», 1996. № 6. С. 170-171.
15. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Павленко А.В., Шилкина Л.А., Шевцова С.И., Симоненко С.А., Константинов Г.М., Толмачев Г.Н. Критическая зависимость свойств BST-керамик от условий их структурообразования // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 2. С. 43-49.

# ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ

**[1]С.В. Хасбулатов, [1]А.А. Павелко, [1]П.Г. Гринь, [1]Л.А. Резниченко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]А.Г. Бакмаев, [2]З.М. Омаров, [1]В.А. Алешин**

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

*[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия*

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}(Sm, Eu)_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале x=0.00–0.50)

# THE PHASE COMPOSITION, GRAIN STRUCTURE, DIELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF MULTIFERROIC BISMUTH FERRITE DOPED WITH EUROPIUM AND SAMARIUM

**[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]P.G. Grin, [1]L.A. Reznichenko, [1]L.A. Silkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]A.G. Bakmaev, [2]Z.M. Omarov, [1]V.A. Aleshin**

*[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.*

*[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia*

The phase and polycrystalline (grain) structures as well as dielectric and thermal properties of $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (where M – Sm and Eu, $x$ = 0.00 – 0.50, $\Delta x$ = 0.05) multiferroic solid solutions were investigated. The regularities of the objects' phase and grain structures, and electrical and dielectric properties formation at room temperature were established. The assumptions about the nature of the observed phenomena were suggested.

## Введение

Анализ публикаций, связанных с исследованием мультиферроиков вида $Bi_{1-x}(Sm,Eu)_xFeO_3$, показал значительный разброс дынных, касающихся как симметрии объектов, так и концентрационных и температурных интервалов, в которых наблюдаются фазовые переходы [1-7]. Причем это различие определяется не только методом изготовления объектов, но проявляется и в пределах одного метода [1-3, 8-12]. Также из анализа становится понятно, что фазовый состав твердых растворов (ТР) $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ в диапазоне концентраций $0.00 \leq x \leq 0.30$ зависит от технологии их получения.

Настоящая работа является продолжением и развитием комплексных исследований высокотемпературных мультиферроиков на базе феррита висмута, модифицированных редкоземельными элементами (РЗЭ), предпринятых ранее авторами [13-16] с целью получения новых знаний о природе наблюдаемых явлений.

## Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами выступила керамика состава $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, ($x$ = 0.00–0.50, $\Delta x$ = 0.025÷0,10). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах $T_{1синт}$ = 1073–1143 K, $T_{2синт}$ = 1073–1143 K, $\tau_{1,2\ синт}$ = 6–10 ч, $T_{спек}$ = 1203–1243–1273 K, $\tau$ = 1.5–2 ч (Sm); $T_{1спек}$ = 1063–1143 K, $T_{2спек}$ = 1073–1183 K, $\tau_{1,2спек}$ = 4–10 ч, $T_{синт}$ = 1183 K, $\tau$ = 2 ч (Er); и $T_{1спек}$ = 1073 K, $T_{2спек}$ = 1123 K, $\tau_{1,2спек}$ = 6 ч, $T_{синт}$ = 1143–1203–1223–1263 K, $\tau$ = 1.5–2 ч (Eu).

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$-излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Определяли симметрию и параметры

перовскитовой ячейки (для удобства сравнения структурных характеристик различных фаз), микродеформации, рентгеновскую, измеренную и относительную плотности керамик. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике [17], микродеформации рассчитывали аналитически методом аппроксимации по двум рентгеновским линиям 100 и 200, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости. Расчет микродеформаций, $\Delta d/d$, проводился только в ромбоэдрической (Рэ) фазе до $x$=0.13, при бóльших $x$ уширение линий связано в большей степени с наложением отражений различных фаз.

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}$=1.66*M/V, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./}\rho_{рентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p\rho\chi$, где $C_p$ – теплоемкость, $\rho$ – плотность, $\chi$ – температуропроводность образцов.

Температуропроводность ($\chi$) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 ”MicroFlash” немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость ($C$p) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур (300÷1200) К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg$\delta$, на частотах ($20–2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ ТР показал, что соединения $Bi_{25}FeO_{40}$ [18] и $Bi_2Fe_4O_9$ [19], практически всегда присутствующие в феррите висмута и ТР на его основе с малой концентрацией второго компонента, сохраняются до $x$=0.10.

В случае ТР системы $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ беспримесные ТР образуются при $0.10<x\leq0.40$. Примесные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ образуются вблизи $BiFeO_3$, относительная интенсивность их сильных линий, $I_{отн}$=4–8, в ТР с $x$=0.50 появляется соединение со структурой граната $Sm_3Fe_5O_{12}$ , ($I_{отн}$=15). Фазовая диаграмма системы выглядит следующим образом: ромбоэдрическая (Рэ) фаза, свойственная $BiFeO_3$, существует в интервале $0\leq x<0.15$; ромбическая фаза типа $PbZrO_3$ (фаза $P_1$) существует в интервале $0.05< x \leq0.20$; Р фаза типа $LnFeO_3$ (фаза $P_2$) расположена в интервале $0.15<x\leq0.50$. Области сосуществования фаз находятся в интервалах: $0.05<x\leq0.10$ – Рэ+$P_1$ и $0.15<x\leq0.20$ – $P_1$+$P_2$. Относительно фазы $P_2$ необходимо сделать следующее замечание: две ромбические фазы – полярная с пространственной группой $Pn2_1a$ и неполярная – Pnma, соответствующая соединениям $LnFeO_3$, имеют одинаковую дифракционную картину и при уточнении методом Ритвельда дают практически одинаковый фактор недостоверности [13, 14]. Поэтому установить пространственную группу можно только после проведения электрофизических измерений.

На рис. 1 а приведены зависимости от $x$ параметров, $V_{эксп}$, $V_{теор}$, перовскитовой ячейки и фазовая диаграмма системы. Из рисунка видно, что зависимости $V_{эксп}(x)$ и $V_{теор}(x)$ сильно отличаются. Если до $x$=0.30 они симбатны (на рис. 1а показано штриховой линией) с отклонениями в областях сосуществования фаз, то в интервале $x$=0.30–0.50 $V_{эксп}$ практически постоянный. Учитывая то, что в ТР с $x$=0.50 присутствует примесь $Sm_3Fe_5O_{12}$, а значит концентрация Sm в ТР меньше заданной формулой, можно было бы предположить, что система $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ имеет ограниченную растворимость. Однако зависимости линейных параметров ячейки и угла $\beta$ от $x$ свидетельствует об изменениях в структуре ТР, которые могут быть связаны с протяженным фазовым переходом между Р фазами $Pn2_1a$ →Pnma, как сказано выше, рентгенографически неразличимыми.

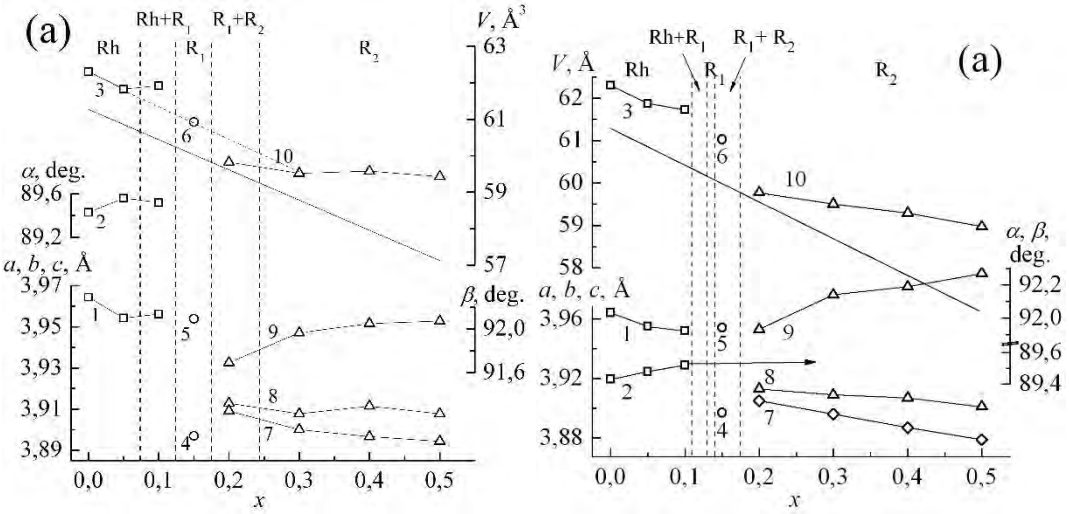



Рис. 1. Зависимости параметров, экспериментального и теоретического (прямая линия) объемов перовскитовой ячейки твердых растворов (а) $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ и (b) $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ от $x$: 1, 2, 3-$a$, α, $V$ ромбоэдрической ячейки, 4, 5, 6 - $c$, $a$, $V$ псевдотетрагональной ячейки (фаза $P_1$), 7, 8, 9, 10-$b$, $a$, β, $V$ моноклинной ячейки (фаза $P_2$); пунктирными линиями нанесены фазовые диаграммы систем

В случае ТР системы $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ беспримесные объекты образуются в интервале $0.10<x<0.30$, при $x$=0.30–0.50 на рентгенограммах появляются слабые линии соединения со структурой граната, причем его количество с ростом $x$ не увеличивается. Это, вероятно, связано с повышением температур синтеза и спекания, способствующим образованию ТР заданного состава. Фазовая диаграмма системы $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ в интервале $0.00\le x\le 0.50$ имеет следующий вид: при $0.00\le x\le 0.10$ существует Рэ фаза, в интервале $0.10<x<0.15$ расположены области Рэ+$P_1$ и $P_1$, в интервале $0.15\le x<0.20$ сосуществуют две ромбические фазы $P_1$ и $P_2$, причем первая фаза значительно преобладает, при $0.20\le x\le 0.50$ расположена фаза $P_2$.

На рис. 1б представлены зависимости параметров ячейки керамических ТР $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ от концентрации Eu. Из рисунка видно, что угол $\beta$ в фазе $P_2$ увеличивается, приближаясь к его значению в $EuFeO_3$ (92.5° [12]). В то же время, экспериментальный объем ячейки уменьшается значительно медленнее, чем теоретический, что объясняется “уходом” части атомов европия в состав соединения со структурой граната и, следовательно, снижением реальной концентрации Eu в ТР. В области морфотропного фазового перехода (МФП) $0.10<x\le 0.20$ объем уменьшается резко, но с разным коэффициентом “концентрационного объемного сжатия“, который в интервалах 0.10–0.15 и 0.15–0.20 составляет $2.2\times10^3$ и $4.3\times10^3$ Å$^3$/мол, соответственно. Это может быть связано с тем, что в первом интервале расположена морфотропная область системы, в которой обычно имеет место инварный эффект.

На рис. 2 показаны фотографии наиболее типичной микроструктуры изученных объектов. После термического травления возникает изображение границ кристаллитов как в основной светлой, так и в примесных фазах, представленное на поверхности тонкими темными замкнутыми вокруг зерен линиями.

Кристаллиты основной фазы $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ сначала увеличиваются (при переходе от значения $x$ = 0.05 к $x$ = 0.10), затем уменьшаются ($x$ = 0.15) и далее ($x$ = 0.20) снова увеличиваются, но не достигают значений, наблюдаемых при $x$ = 0.15. Такая зависимость наблюдалась нами ранее в области МФГ. Изменение характеристик неосновных фаз также имеет немонотонный характер. Неосновной «светлой» фазы очень мало при $x$ = 0.05 и вовсе нет при $x$ = 0.10. В большем количестве эта примесная появляется при $x$ = 0.15 (при этом «серая» фаза исчезает) и ее становится несколько меньше при $x$ = 0.20 («серая» фаза здесь также не наблюдается). Таким образом, помимо указанных выше факторов, влияющих на микроструктуру, существуют, по-видимому, дополнительные технологические параметры, радикально воздействующие на нее.

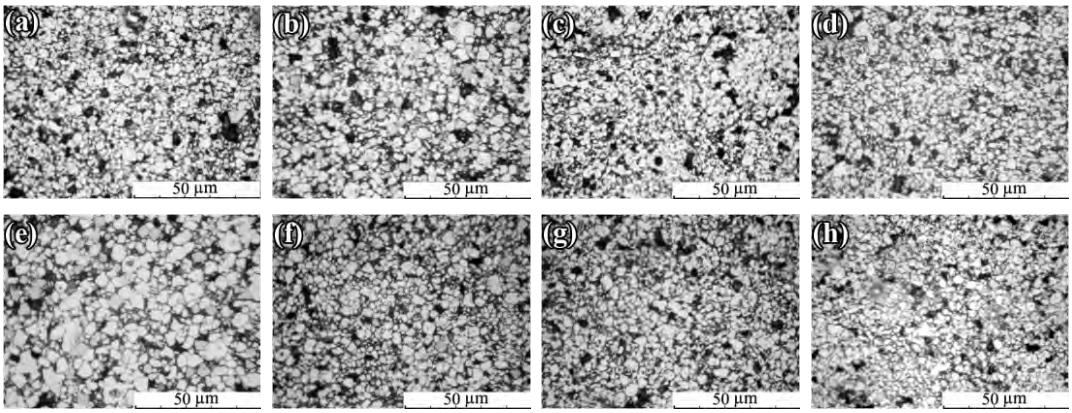



Рис. 2. Микроструктуры керамик $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ с $x$ = 0.05(a), 0.10(b), 0.15(c) 0.20(d); и керамик $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ с $x$ = 0.05 (e); 0.10 (f); 0.15 (g); 0.20 (h)

Основная фаза ТР $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ представлена кристаллитами, размер и форма которых варьируется в широких пределах. По мере увеличения концентрации модификатора средний размер кристаллитов основной фазы уменьшается. В отношении неосновных фаз поведение микроструктур $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ для трех концентраций Eu ($x$ = 0.05; 0.10 и 0.15) полностью совпадает. При x = 0.05 количество серой фазы максимально (примесная «более светлая» отсутствует); при $x$ = 0.10 содержание серой фазы уменьшается («более светлая» отсутствует); а при $x$ = 0.15 серая фаза не наблюдается («более светлая» появляется). Во всех случаях зерна основной светлой фазы имеют несколько искривленные границы. «Серая» фаза представлена кристаллитами более правильной формы, имеющими меньший размер в сравнении с зернами основной.

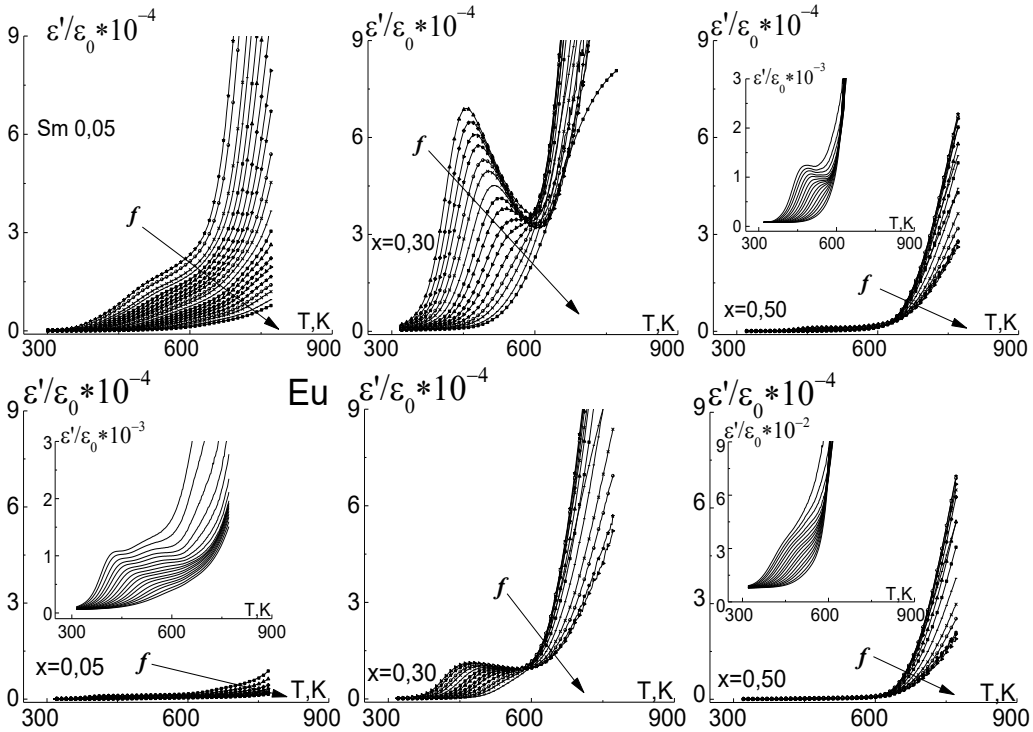



Рис. 3. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и $tg\delta$ керамических образцов систем $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (M: Sm, Eu) от температуры в диапазоне частот измерительного поля $f$ = 25–1.2×10$^6$ Гц (стрелкой показано увеличение $f$); (a) Sm – $x$ = 0.05, (c) $x$ = 0.30, (d) $x$ = 0.50; (e) Eu – $x$ = 0.05, (f) $x$ = 0.30, (g) Eu – $x$ = 0.50

При $x$ = 0.20 для керамик с добавкой европия «серая фаза» не выявляется, а количество неосновной «более светлой» возрастает, в то время как при добавлении гадолиния возникает смешанная конгломератная микроструктура основной фазы, в которой в отдельных конгломератах неосновная «более светлая» фаза может отсутствовать. Кроме того, в последнем случае наблюдается появление «серой» фазы, также неоднородно распределенной и представленной кристаллитами большего размера в сравнении с окружающими их зернами основной «светлой» фазы. Огранка этих кристаллитов отличается от огранки зерен «серой» фазы, наблюдавшихся при меньших концентрациях модификатора.

Пористость существенно различается не только от образца к образцу, но может весьма существенно меняться в пределах одного образца.

На рис. 3 приведены наиболее характерные зависимости действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\delta$) от температуры и частоты измерительного поля керамических ТР $Bi_{1-x}(Sm,Eu)_xFeO_3$. Как видно из рисунка для всех концентраций модификаторов с увеличением температуры $\varepsilon'$ нелинейно растёт, проходя через несколько локальных максимумов, температуры которых при увеличении частоты измерительного поля меняются в широких пределах. Наблюдаемые явления могут быть связаны с Максвелл-Вагнеровской релаксацией [15, 20].

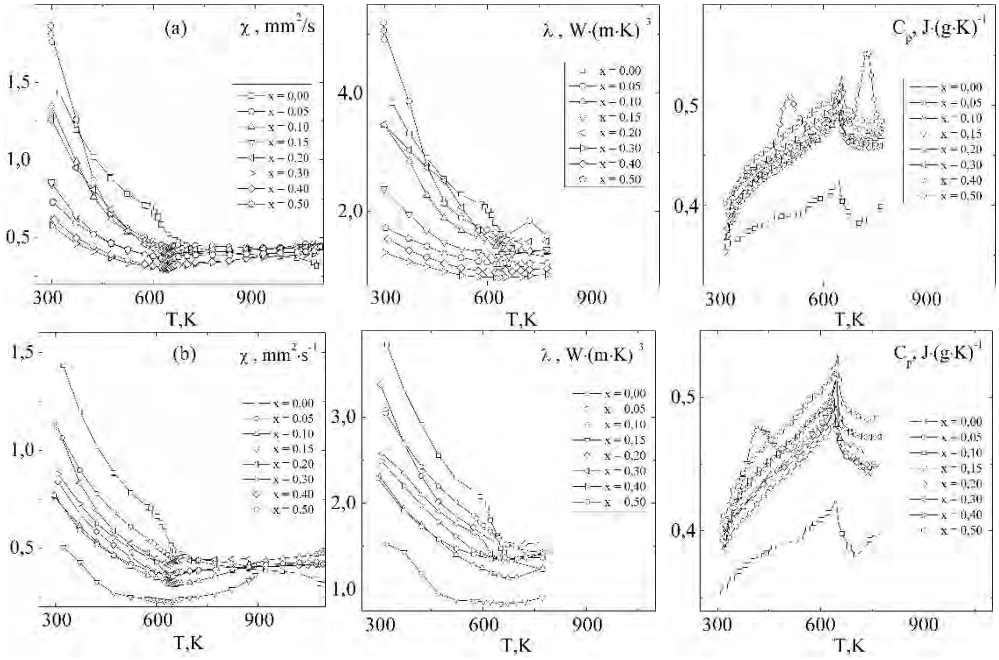



Рис. 4. Зависимости теплофизических характеристик $C_p$, $\chi$, $\lambda$ ТР $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (a) и $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ (b) от температуры

Зависимости теплофизических характеристик λ, χ, $C_p$ (рис. 4) от температуры обладают ярко выраженными аномалиями в окрестности температуры Нееля ($T_N$ ~ 643K). Такое поведение характерно для подобных объектов и ранее наблюдалось в родственных системах [16, 21].

**Заключение**

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Грант Президента РФ № МК-3232.2015.2.

**Список цитированной литературы**


[1] Godara P., Agarwal A., Ahlawat N., Sanghi S. Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified $BiFeO_3$ multiferroic // Journal of Molecular Structure. 2015. V. 1097. P. 207–213.

[2] Khomchenko V.A., Paixão J.A., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Karpinsky D.V., Kholkin A.L. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of $BiFeO_3$ // Scripta Materialia. V. 62. P. 238–241.

[3] Khomchenko V.A., Paixão J.A., Costa B.F.O., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Troyanchuk I.O., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W. Structural, ferroelectric and magnetic properties of $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ perovskite // Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46 (3). P. 238 – 242.

[4] Singh H., Yadav K.L. Structural, dielectric, vibrational and magnetic properties of Sm doped $BiFeO_3$ multiferroic ceramics prepared by a rapid liquid phase sintering method // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 9285–9295.

[5] Chen X., Wang Y., Yang Y., Yuan G., Yin J., Liu Z. Structure, ferroelectricity and piezoelectricity evolutions of $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ at various temperatures // Solid State Communications. 2012. V. 152. P. 497–500.

[6] Dai H., Chen Z., Li T., Li Y. Microstructure and properties of Sm-substituted $BiFeO_3$ ceramics. // Journal of rare earths. 2012. V. 30 (11). P. 1123-1128.

[7] Zhang X., Sui Yu, Wang X., Wang Y., Wang Z. Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$ // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 507. P. 157–161.

[8] Sati P.C., Kumar M., Chhoker S., Jewariya M. Influence of Eu substitution on structural, magnetic, optical and dielectric properties of $BiFeO_3$ multiferroic ceramics // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 2389-2398.

[9] Bahraoui T.E., Sekkat M., Taibi M., Abd-Lefdil M., El-Naggar A. M., Al Zayed N. S., Albassam A.A., Kityk I.V., Maciag A. Specific features of nonlinear optical properties of Eu3+ doped BiFeO3 nanopowders near antiferromagnetic transition. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. V. 398. P. 127-130.

[10] Freitas V.F., Grande H.L.C., de Medeiros S.N., Santos I.A., Cotica L.F., Coelho A.A. Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled $BiFeO_3$ and $Bi_{0,95}Eu_{0,05}FeO_3$ powders // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 461. P. 48–52.

[11] Chakrabarti K., Das K., Sarker B., De S.K. Magnetic and dielectric properties of Eu-doped $BiFeO_3$ nanoparticles by acetic acid-assisted sol-gel method // J.Appl.Phys. 2011. V. 110. P. 103905-9.

[12] Basu A., Mukherjee G. D. Phase transitions in Eu doped BiFeO3: High pressure Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies // Solid State Communications. 2014. V. 189. P. 5–9.

[13] Вербенко И.А., Гуфан Ю.М., Кубрин С.П., Амиров А.А., Павелко А.А., Алёшин В.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Осипенко И.А., Сарычев Д.А., Батдалов А.Б. Структура, зёренное строение и физические свойства твердых растворов $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = La, Nd) // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74 (8). С. 1192–1194.

[14] Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. № 13. С. 54-61.

[15] Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г. , Бакмаев А.Г., МагомедовМР.М, Омаров З.М., Алешин В.А. Кристаллическое и зеренное строение, теплофизические и диэлектрические свойства мультиферроика $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23 (3). С. 461-466

[16] Каллаев С.Н., Садыков С.А., Омаров З.М., Курбайтаев А.Я., Резниченко Л.А., Хасбулатов С.В. Диэлектрические свойства и теплоемкость мультиферроика $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ // ФТТ. 2016. Т. 58 (4). С. 664-666.
[17] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество, М.: Атомиздат. 248 с. (1972).
[18] Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 46, card 416.
[19] Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 25, card 90.
[20] Palaimiene E., Macutkevic J., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Banys J. Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic // Applied Physics Letters. 2015. V. 106 (1). P. 012906.
[21] Каллаев С. Н. А. Г. Бакмаев, Л. А. Резниченко. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 8. С. 541-543.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

**[1]С.В. Хасбулатов, , [1]А.А. Павелко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]З.М. Омаров, [2]А.Г. Бакмаев, [1]В.А. Алешин, [1]Л.А. Резниченко**

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

*[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия*

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале $x$=0.05–0.20).

# THE CRYSTAL STRUCTURE, GRAIN STRUCTURE, DIELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF BISMUTH FERRITE DOPED WITH ERBIUM

**[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]L.A. Shilkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]Z.M. Omarov, [2]A.G. Bakmaev, [1]V.A. Aleshin, [1]L.A. Reznichenko**

*[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.*

*[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia*

The investigations of crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of high temperature multiferroic $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ were carried out in a wide concentration range $x$=0.05–0.20.

## Введение

Настоящая работа является продолжением и развитием предпринятых ранее исследований высокотемпературного мультиферроика, феррита висмута, $BiFeO_3$, модифицированного различными редкоземельными элементами (РЗЭ) [1–3]. Цель работы – выявить закономерности формирования структуры, диэлектрических и теплофизических свойств керамических образцов ТР феррита висмута, модифицированного эрбием, Er, различной концентрации.

## Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили керамики состава $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ ($x$ = 0.05–0.20, $\Delta x$ = 0.05). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов $Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Er_2O_3$ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах из интервала $T_{1,2синт}$ = (1073÷1093)К, $\tau_{1,2синт.}$ = 10 ч. с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп}$, равных (1183)К (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$ = 2 ч.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{k\alpha}$-излучения. Определяли симметрию и параметры перовскитовой ячейки (для удобства сравнения структурных характеристик различных фаз), микродеформации, рентгеновскую, измеренную и относительную плотности керамик. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике [4].

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}$=1.66**M*/*V*, где *M* - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./ррентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p \rho \chi$, где $C_p$ – теплоемкость, $\rho$ – плотность, $\chi$ – температуропроводность образцов. Температуропроводность ($\chi$) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 "MicroFlash" немецкой фирмы NEZSCH, $C_p$ – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур 300–1200 К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) на частотах ($20–2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур 300–900 К.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что все исследованные ТР содержат примесные фазы, количество которых увеличивается с ростом $x$. При больших концентрациях РЗЭ появляются дополнительные линии, которые не идентифицируются и, вероятно, принадлежат фазам, содержащим РЗЭ с неперовскитной структурой. В исследованных ТР изменение симметрии не обнаружено.

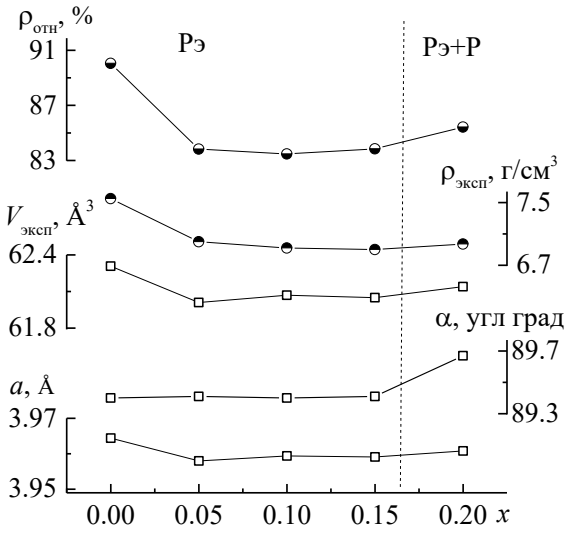



Рис.1. Зависимости структурных параметров, экспериментальной, $\rho_{эксп.}$, и относительной, $\rho_{отн.}$, плотностей от концентрации Er ($x$): $a$ – линейный параметр, $\alpha$ – угловой параметр, $V_{эксп}$ – объём Рэ-ячейки.

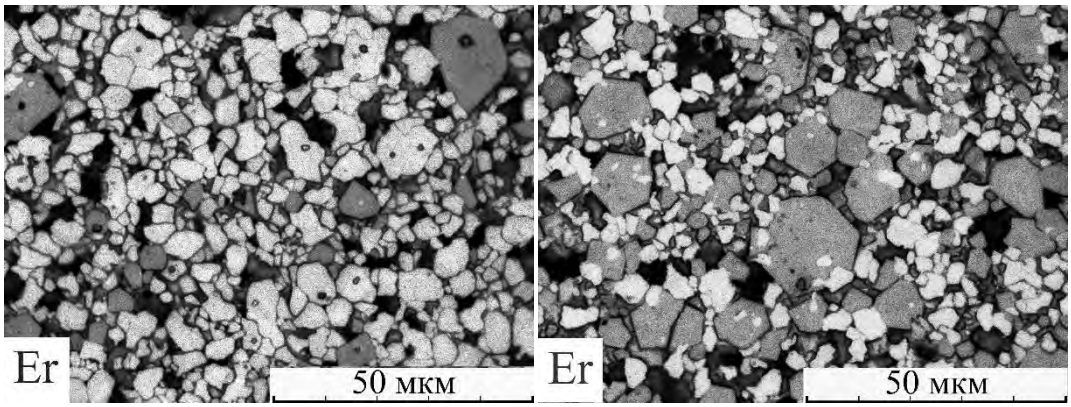



Рис. 2. Микроструктуры образцов керамики $Bi_{0.9}Er_{0.1}FeO_3$ (слева) и $Bi_{0.8}Er_{0.2}FeO_3$ (справа) при комнатной температуре. РЗЭ указан в левом нижнем углу фотографий.

На рис. 1 представлены зависимости структурных параметров от $x$. Видно, что изменения $V_{эксп}$ наблюдаются в пределах $0.00 \le x \le 0.05$. При $x > 0.05$ $V_{эксп}$ практически не изменяется. Можно сделать вывод о том, что растворение используемого в данной работе РЗЭ происходит до $x = 0.05$.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры изученных ТР при $x = 0.10$ и $x = 0.20$. Видны поры – темные области округлой и неправильной формы. Они распределены по поверхности неоднородно. Четко проявляются границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Видны «серые» области, скорее всего связанные с образованием примесных фаз.

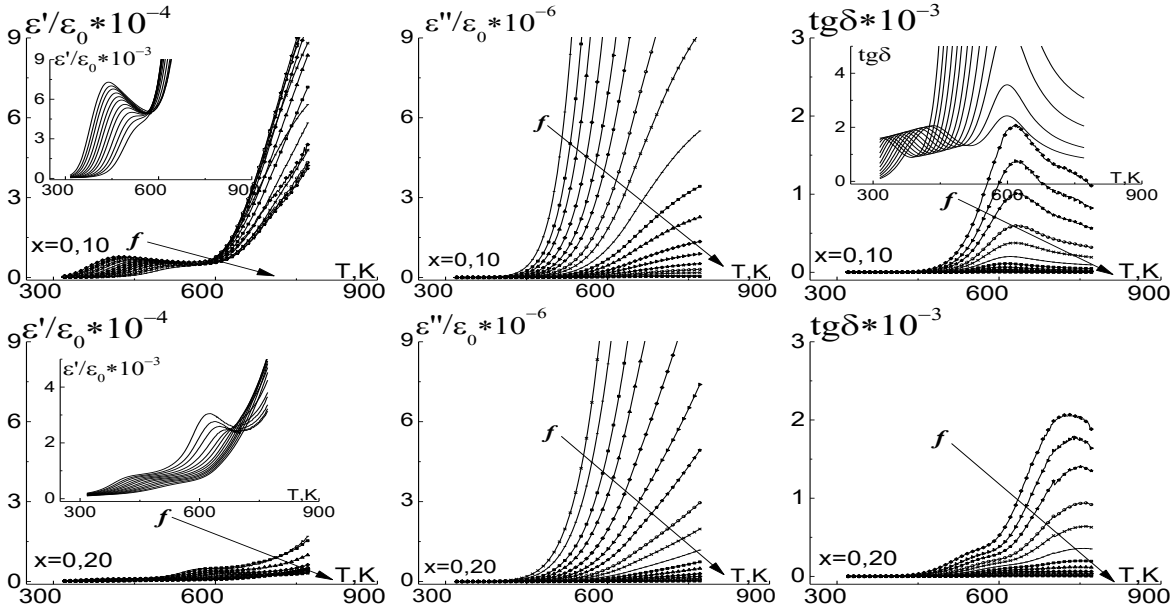



Рис.3. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, tg$\delta$ образцов керамик и $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ ($x$ = 0.10–0.20, $\Delta x$ =0.05) от температуры и частоты измерительного поля $f$ (стрелкой указан рост $f$)

Результаты исследования зависимостей действительных, $\varepsilon'/\varepsilon_0$, мнимых, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, tg$\delta$, от температуры на разных частотах измерений электрического поля приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, в областях 400–500 К формируются два сильно дисперсионных максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием Максвелл-Вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [3] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

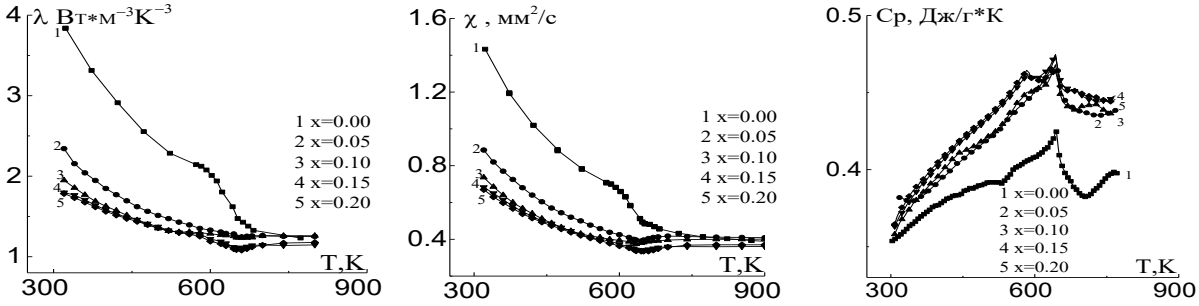



Рис. 4. Зависимости теплопроводности, $\lambda$, температуропроводности, $\chi$,теплоемкости, $C_p$, керамических образцов $BiFeO_3$ и $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ ($x$ = 0.05–0.20, $\Delta x$ = 0.05) от температуры

Зависимости теплофизических характеристик от концентрации вводимых модификаторов (рис. 4) традиционны с минимумами и максимумами [5, 6] вблизи температуры Нееля [7].

## Заключение

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Грант Президента РФ № МК-3232.2015.2.

## Список цитированной литературы

1. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Алешин В.А., Омаров З.М. Фазовые переходы, теплофизические свойства и диэлектрическая спектроскопия феррита висмута с малоразмерными РЗЭ // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2014. Т. 17. № 20. С. 142-143.
2. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Резниченко Л.А. Исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, легированного самарием // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2015. №4.
3. Хасбулатов С.В., Павелко А.А.,. Шилкина Л.А, Резниченко Л.А., и др. Фазовый состав, микроструктура, теплофизические и диэлектрические свойства мультиферроика $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 3. С. 461-466.
4. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. 1972. 248 с.
5. Каллаев С. Н. А. Г. Бакмаев, Л. А. Резниченко. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 8. С. 541-543.
6.Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ // ФТТ. 2009. Т 51. №6. С. 1123-1126.
7. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО НЕОДИМОМ

**[1]С.В. Хасбулатов, [1]А.А. Павелко, [1]Л.А. Резниченко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]А.Г. Бакмаев, [2]З.М. Омаров, [1]В.А. Алешин,**

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

*[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия*

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале x=0.00–0.50)

# DIELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF MULTIFERROIC BISMUTH FERRITE DOPED WITH NEODYMIUM

**[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]L.A. Reznichenko, [1]L.A. Silkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]A.G. Bakmaev, [2]Z.M. Omarov, [1]V.A. Aleshin**

*[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.*

*[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia*

The report presents the results of a comprehensive study of the crystal structure, grain structure, dielectric and thermal properties of high-temperature multiferroics $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (concentration interval $x$=0.00–0.50). The regularities of the formation of the phase and grain structure, electrical and dielectric properties of objects at room temperature were established. The assumptions about the nature of the observed phenomena were suggested.

## Введение

Феррит висмута и его твердые растворы (ТР) были достаточно хорошо изучены к концу двадцатого столетия. Особенностью феррита висмута является то, что у него сегнетоэлектрические свойства сочетаются с антиферромагнитными свойствами в широком интервале температур, поскольку его температура Кюри (1083К) и антиферромагнитная точка Нееля (643К) сравнительно высоки. При комнатной температуре феррит висмута обладает пространственной симметрией R3c. Кристаллическая структура $BiFeO_3$ характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитной ячейкой, очень близкой к кубу [1]. Сообщение об открытии гигантского магнитоэлектрического эффекта при комнатной температуре [2] вызвало новую волну исследовательской активности в области изучения подобных материалов. Считается, что необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта в $BiFeO_3$ является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры. Такой эффект может быть достигнут, в частности, замещением ионов висмута редкоземельными ионами.

Данная работа, являясь продолжением предпринятых ранее исследований [3–6], нацелена на расширение знаний в области изучения кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературных мультиферроиков на основе феррита висмута, модифицированного неодимом в широком диапазоне концентраций последнего.

## Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами выступила керамика состава $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, ($x$ = 0.00–0.50, $\Delta x$ = 0.025÷0,10). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов $Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$, $(Nd)_2O_3$ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах $T_{1синт}$ = 1143 K, $T_{2синт}$ = 1163 K, $\tau_{1,2синт.}$ =

10 ч, (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп}$, равных 1263–1293 К (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$ = 2 ч.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{k\alpha}$-излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано).

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}$=1.66*M/V, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./ррентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p\rho\chi$, где $C_p$ – теплоемкость, $\rho$ – плотность, $\chi$ – температуропроводность образцов.

Температуропроводность ($\chi$) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 ”MicroFlash” немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость ($C$p) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур (300÷1200) К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg$\delta$, на частотах (20–$2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

Подробное изучение структуры системы $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ в интервале $0.00\leq x\leq0.20$ с шагом $\Delta x$=0.05 позволило установить, что ромбоэдрическая (Рэ) фаза, характерная для $BiFeO_3$, сохраняется до $x$=0.10, в интервале $0.10<x<0.20$ происходит фазовый переход (ФП) из Рэ фазы в ромбическую типа $PbZrO_3$ ($P_1$), при $x$=0.15 фазы Рэ и $P_1$ сосуществуют, в интервале $0.15<x\leq0.20$ расположена фаза $P_1$. Результаты нашего исследования отличаются от данных, приведенных в [7], где при $0.05\leq x<0.17$ ТР имеют триклинную симметрию. Дальнейшие исследования показали, что в ТР с $x$=0.30 видны следы фазы $Bi_2Fe_4O_9$, остальные ТР представляют собой чистую перовскитную фазу.

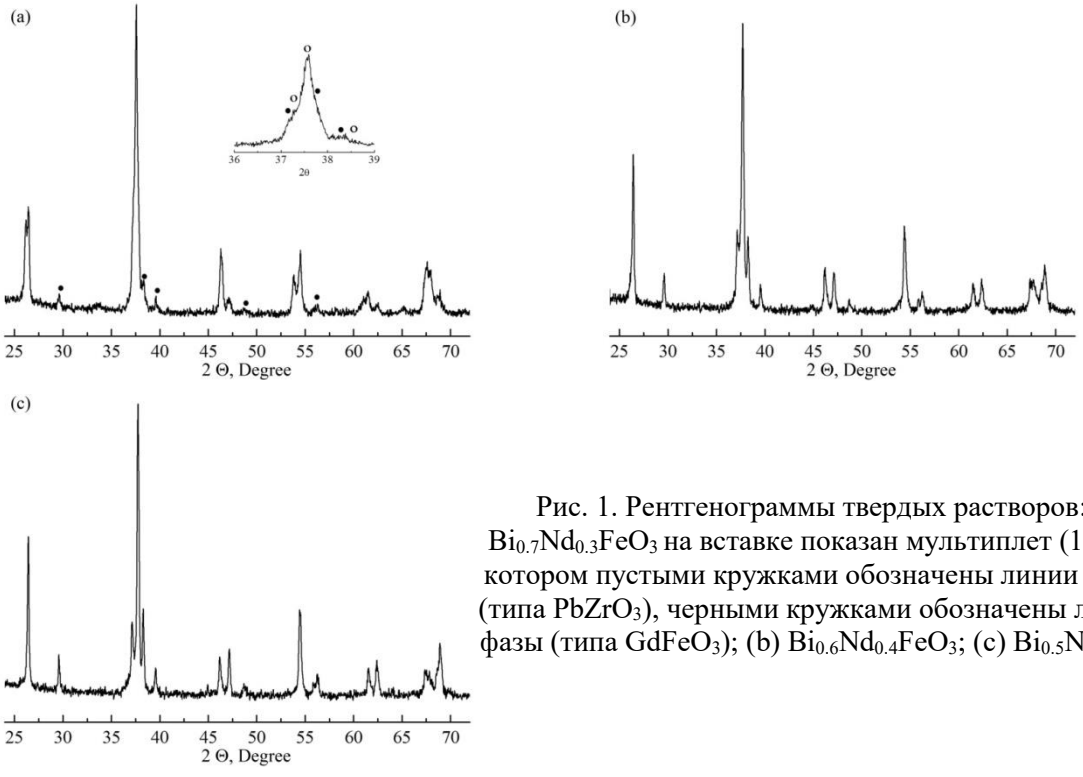



Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов: (a) $Bi_{0.7}Nd_{0.3}FeO_3$ на вставке показан мультиплет $(110)_к$, на котором пустыми кружками обозначены линии $P_1$ фазы (типа $PbZrO_3$), черными кружками обозначены линии $P_2$ фазы (типа $GdFeO_3$); (b) $Bi_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$; (c) $Bi_{0.5}Nd_{0.5}FeO_3$

На рис. 1 представлены дифрактограммы ТР с $x$=0.30 (а), 0.40 (б), 0.50 (в) в диапазоне углов 2θ 25°–70°. Дифрактограмма ТР с $x$=0.30 содержит линии фазы $P_1$ и слабые пики, которые соответствуют ромбической фазе типа $GdFeO_3$ (фаза $P_2$). ТР с $x$=0.40 и $x$=0.50 представляют собой чистую фазу $P_2$. Таким образом, в системе $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ в интервале $0.00<x<0.50$ имеют место два ФП, Рэ→$P_1$ и $P_1$→$P_2$, со следующей локализацией фаз: Рэ – $0.00\leq x<0.15$, Рэ+$P_1$ – $0.15\leq x<0.20$, $P_1$ – $0.15<x\leq0.20$, $P_1$+$P_2$ – $0.20<x\leq0.30$, $P_2$ – $0.30<x\leq0.50$.

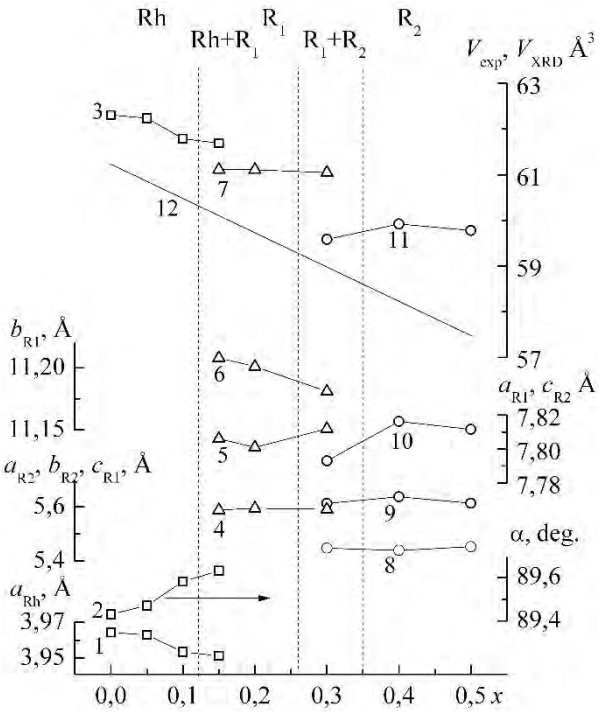



Рис. 2. Зависимости структурных характеристик твердого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ от $x$: 1, 2, 3 – параметр $a$, угол α, и экспериментальный объем, $V_{эксп}$, перовскитной ячейки Рэ фазы; 4, 5, 6, – параметры $c$, $a$, $b$, элементарной ячейки; 7 – $V_{эксп}$ перовскитной ячейки фазы $P_1$; 8, 9, 10 – параметры $a$, $b$, $c$, элементарной ячейки; 11 – объем $V_{эксп}$ перовскитной ячейки фазы $P_2$, соответственно; 12 – $V_{теор}$ перовскитной ячейки

На рис. 2 приведены зависимости параметров перовскитной ячейки Рэ фазы и элементарных ячеек ромбических фаз от $x$. Для удобства сравнения здесь же приведены зависимости экспериментального, $V_{эксп}$, и теоретического, $V_{теор}$, объемов перовскитной ячейки всех фаз от $x$. Последний рассчитывался по формуле:

$$V_{теор} = \left[\frac{\sqrt{2}[(1-x)\, n_{Bi}\, L_{BiO} + x\, n_{Nd}\, L_{NdO}] + 2\, n_{Fe}\, L_{FeO}}{(1-x)\cdot n_{Bi} + x\cdot n_{Nd} + n_{Fe}}\right]^3 \quad [8],$$

где L – длина ненапряжённой связи катион–кислород с учётом координационного числа катиона по кислороду; n – валентность катионов. На рисунке видно, что переход Рэ→$P_1$ сопровождается уменьшением объема ячейки на величину $\Delta V$=0.58 Å$^3$ (~1 %), что значительно превышает ошибку измерения. При $P_1$→$P_2$ переходе $V_{эксп}$ уменьшается на величину 1.46 Å$^3$ (2 %). Из рисунка видно, что уменьшение $V_{эксп}$ с ростом $x$ в соответствии с $V_{теор}$ происходит только в интервале $0.05\leq x\leq0.10$, в остальных интервалах $V_{эксп}$ либо уменьшается очень незначительно, либо остается постоянным или даже увеличивается с ростом $x$. Постоянство $V_{эксп}$ при $x$=0.00–0.05 связано с дефицитом $A$-позиций возникающем в структуре $ABO_3$, при кристаллографическом сдвиге – плоскостном дефекте, характерном для кислородно-октаэдрических соединений типа $ReO_3$, содержащих элементы с переменной валентностью в $B$-позиции [9, 10]. В [11] этот дефицит авторами назван структурной нестехиометрией, $\gamma$, в [12] определили, что у феррита висмута $\gamma$ не менее 3 %. Ясно, что структурная нестехиометрия препятствует образованию ТР замещения в $A$-позиции до тех пор, пока количество исключаемого из матричного соединения $A$-катиона не превысит величину $\gamma$. Именно поэтому

при $0.00 \le x \le 0.05$ объем ячейки не изменяется. Уменьшение $V_{эксп}$ в интервале $0.05 < x \le 0.10$ в соответствии с $V_{теор}$ свидетельствует об образовании здесь заданного ТР замещения. При $x > 0.10$ структура ТР становится неустойчивой, вероятно, вследствие большой разницы в элекроотрицательностях атомов Bi и Nd (2.02 и 1.14 по Поллингу, соответственно) [13] и поэтому испытывает целую серию ФП. Рост $V_{теор}$ в интервале $0.30 < x \le 0.40$ может быть связан с замещением части ионов Fe ионами Bi или Nd, последний, как известно, образует соединение $FeNd0_3$ [14], объем перовскитной ячейки которого на 0.27 $Å^3$ больше, чем у соединения $NdFeO_3$.

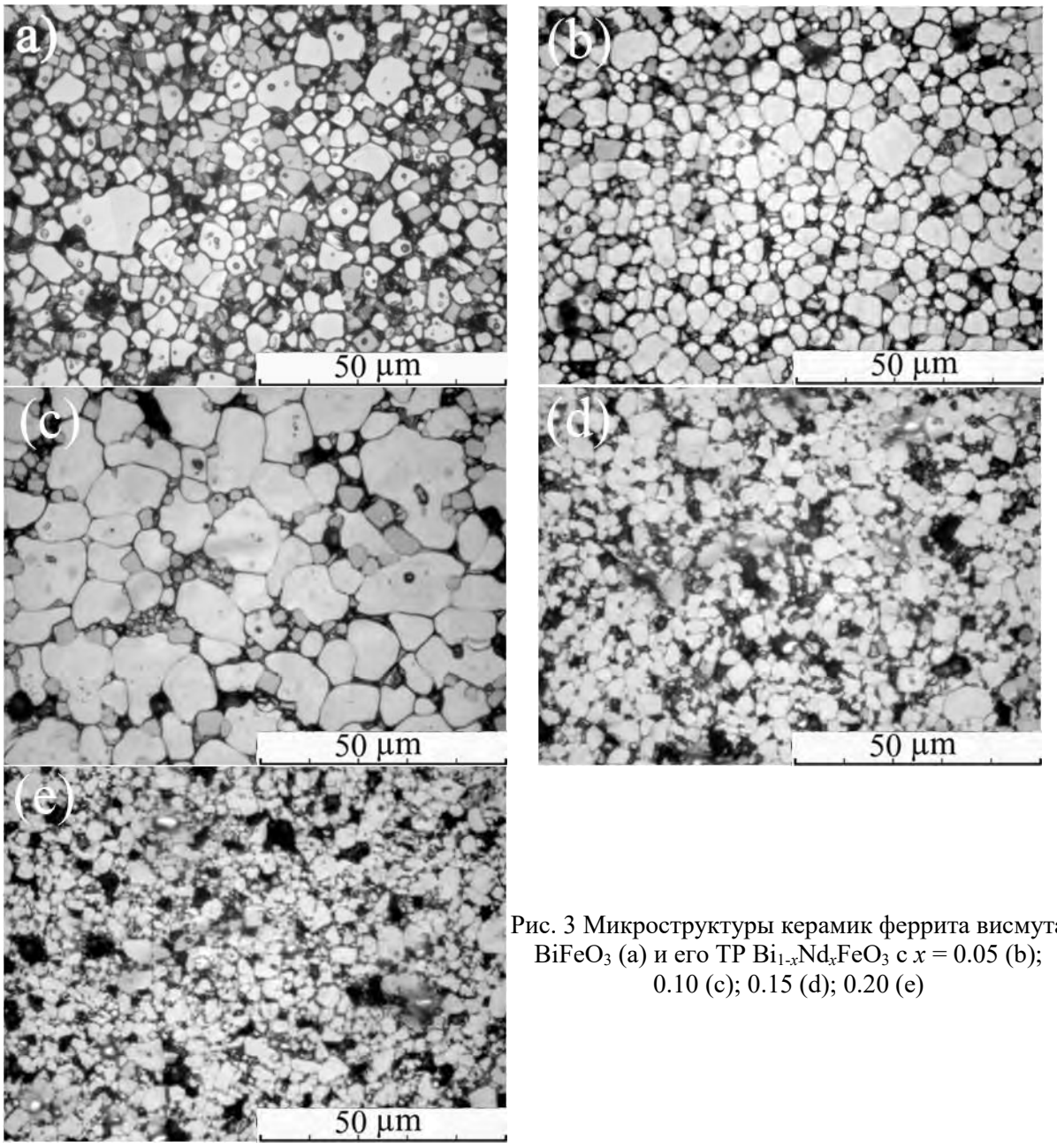



Рис. 3 Микроструктуры керамик феррита висмута $BiFeO_3$ (a) и его ТР $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ с $x$ = 0.05 (b); 0.10 (c); 0.15 (d); 0.20 (e)

На рис. 3 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Светлые зерна – основная «светлая» фаза. Более темные зерна – вторая «серая» фаза. Присутствует некоторое количество продуктов травления. Микроструктура ТР системы $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ обладает следующими особенностями.

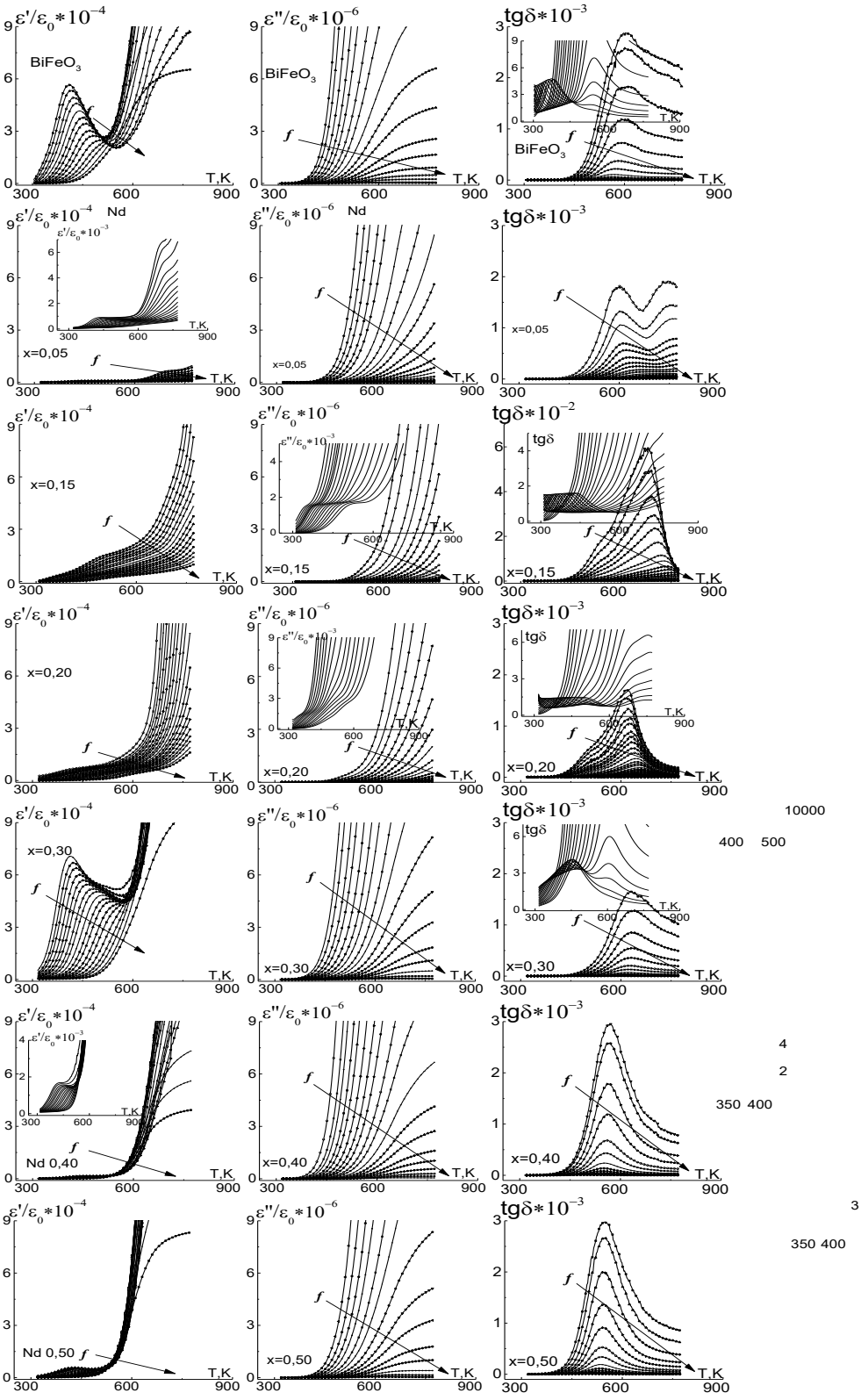



Рис. 4. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и $\mathrm{tg}\delta$ керамических образцов системы $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ от температуры в диапазоне частот измерительного поля $f$ = 25–1.2×10$^6$ Гц (стрелкой показано увеличение $f$)

При $x$ = 0.00 наблюдается большое количество зёрен, значительно отличающихся друг от друга по морфологическим признакам: выделяются крупные зёрна неправильной формы «светлой» фазы (размер зерна ~ 10 мкм) и более мелкие зёрна «серой» фазы (размер зерна ~ 4

мкм). Количественная оценка соотношения фаз не проводилась, но, очевидно, что примесь «серой» фазы в керамике немодифицированного феррита висмута максимальна. С ростом $x$ до 0,05 количество «серой» фазы уменьшается, при этом размер зёрен «светлой» фазы практически не меняется (размер зерна ~ 8 мкм). Интенсивный рост зёрен «светлой» фазы во время рекристаллизации приводит к захвату ими зёрен неосновной «серой» фазы. При $x$ = 0,10 «серая» фаза практически полностью исчезает, что сопровождается резким увеличением размеров зёрен «светлой» фазы (размер зерна ~ 30 мкм). При дальнейшем увеличении $x$ степень неоднородности микроструктуры возрастает, что выражается в резком снижении размеров зёрен при $x$ = 0,15 (размер зерна ~ 4 мкм) и при $x$ = 0,20 (1–2 мкм).

На рис. 4 приведены зависимости действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\delta$) от температуры и частоты измерительного поля керамических ТР $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

Как видно из рисунка с увеличением температуры ε' нелинейно растёт, проходя через несколько локальных максимумов, температуры которых при увеличении частоты измерительного поля меняются в широких пределах. В температурном интервале 270–290 °С наблюдается максимум, слабо смещающийся с ростом частоты. Эта аномалия сохраняется в указанном температурном интервале в керамиках других составов и, по-видимому, является следствием изменения кристаллического строения объектов. Смещение температур наблюдаемых аномалий ε', вероятно, связано с повышенной проводимостью керамик, что подтверждается высокими значениями и характерной формой зависимостей ε". Такое поведение керамик связывают с Максвелл-Вагнеровской поляризацией [3-6, 15, 16]. Сложность полученных кривых указывает на присутствие большого количества структурных перестроек, но для определения их характера и уточнения температурного интервала необходимо проведение рентгеноструктурных исследований керамик при различных температурах.

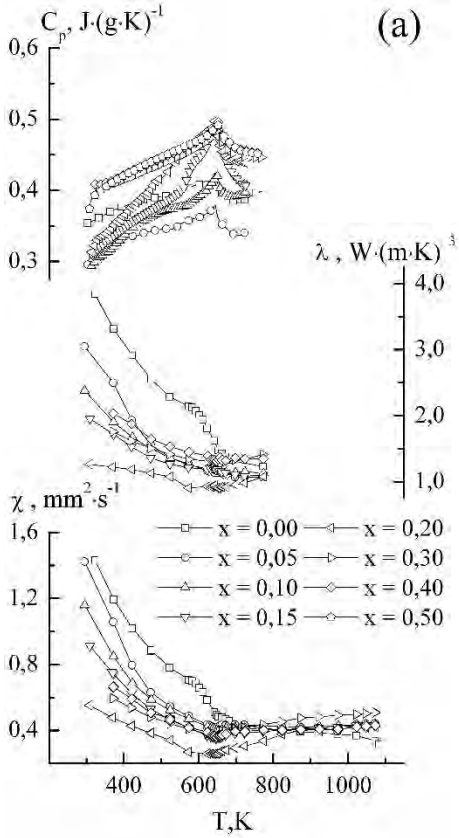



Рис. 5. Зависимости теплофизических характеристик $C_p$, $\chi$, $\lambda$ ТР $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ от температуры

Теплофизические свойства в широком интервале температур, исследовались эпизодически. Калориметрические исследования теплофизических свойств материалов в широком температурном интервале позволяют регистрировать их аномалии любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

Зависимости $\lambda$ , $\chi$, $C_p$ от температуры с неярко выраженными минимумами в окрестности температуры Нееля [1] (рис. 5) характерны для подобных объектов и ранее наблюдались в родственных системах [17].

**Заключение**

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Грант Президента РФ № МК-3232.2015.2.

## Список цитированной литературы

1 Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. N 3. С. 415 – 448.
2 Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.
3 Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г. , Бакмаев А.Г., Магомедов М-Р.М, Омаров З.М., Алешин В.А. Кристаллическое и зеренное строение, теплофизические и диэлектрические свойства мультиферроика $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23 (3). С. 461-466.
4 Павелко А.А., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Резниченко Л.А. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства нового поколения мультифункциональных экологически чистых магнитоэлектрических материалов на основе феррита висмута // Экология промышленного производства. 2015. № 1 (89). С. 47-53.
5 Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Алешин В.А., Омаров З.М. Фазовые переходы, теплофизические свойства и диэлектрическая спектроскопия феррита висмута с малоразмерными РЗЭ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 20. С. 142-146.
6 Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. № 13. С. 54-61.
7 Yuan G. L., Wing O.S., Chan H.L. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $Bi_{1-x}Nd_xFeO3$ ($x$=0–0.2) multiferroic ceramics // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 064101.
8 Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г. Расчёт параметров кристаллической решётки твёрдых растворов окислов со структурой перовскита // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 94-98.
9 Петренко А.Г., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев: Учебно-методический кабинет по высшему образованию при Минвузе УССР. 1989. -102с.
10 Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твёрдого тела. // Пер. с англ. Изд-во «Наука». Сиб. Отд-ние. Новосибирск 1990. -520 с.
11 Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Юзюк Ю.И., Разумовская О.Н., Козинкин А.В. Кристаллографический сдвиг в ниобиевых оксидах различного состава // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 909-916.
12 Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Влияние нестехиометрии на структуру и диэлектрические свойства феррита висмута. Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 940-942.
13 Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977, 251 с.
14 Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 25, card 1149. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948.

15 Lin P., Cui S., Zeng X., Huang H., Ke S. Giant dielectric response and enhanced thermal stability of multiferroic $BiFeO_3$ // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 600. P. 118–124.
16 Palaimiene E., Macutkevic J., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Banys J. Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic // Applied Physics Letters. 2015. V. 106 (1). P. 012906.
17 Гаджиев Г. Г. и др. // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2014»). Ростов-на-Дону – п. Южный. 2014. Т I. С. 349-350

# PECULIARITIES OF PHASE STATES IN $YMnO_3$-$BiFeO_3$ SOLID SOLUTIONS

**S.V. Chagovets[1], A.V. Nazarenko[2], S.S. Kozarenko[1],Yu.V. Kabirov[1], A.G. Rudskaya[1], M.F. Kupriyanov[1]**

[1] *Department of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

[2] *Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

*e-mail*: arudskaya@yandex.ru

The structures of (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ (0.05≤$x$ ≤0.25) solid solutions have been studied by means of $X$-ray diffraction method. It was established that in the compounds of (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ system the $P6_3cm$, $Pbam$ and $Pnma$ phases are observed at room temperature after annealing at $T_1$ = 950 °C. Results revealed that in the compounds of (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ system the $P6_3cm$ and $Pnma$ phases take place at room temperature after annealing at $T_2$ = 1100 °C. The symmetry of the phases, unit cell parameters, positional atomic parameters have been determined.

## Introduction

Among the well-known displacive structural phase transitions observed in oxygen octahedral structures (perovskites, pyrochlores, potassium-tungsten bronzes, ilmenites, etc.), which are usually accompanied by conciderable changes in dielectric, mechanical, optical and other physical properties [1], reconstructive phase transitions have long been attracting the particular attention physicists [2]. Howewer, only a few examples of reconstructive phase transitions in complex oxides have been reported to date. Among these are the following transitions: 1) the cubic-hexagonal phase transition in $BaTiO_3$ [3], 2) the pyroclore-perovskite phase transitions in $PbTiO_3$ thin films and PZT-type solid solutions [4], 3) the phase transition in strontium bismuth tantalate (SBT) from the fluorite-type structure to the Aurivillius layered structure during the preparation of SBT in the form of thin films [5] and 4) the ilmenite-perovskite phase transition in $CdTiO_3$ [6].

Recently in [7] presented the results of the research (1-$x$)$BiFeO_3$–$x$$YMnO_3$ ($0 \le x \le 0.8$) solid solution. In this work we investigated th (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ ($0 \le x \le 0.25$) solid solution in order to determine regularities of structural transformations with variations in the concentration at room temperature for two classical multiferroics.

## Experiment

The solid solutions of (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ ($0.05 \le x \le 0.25$, $\Delta x = 0.05$) were prepared from stoichiometric mixtures of $Y_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$ and $Mn_2O_3$ by the solid-phase synthesis method. Mixtures were annealed successively at temperatures of $T_1$ = 950 °C for 4 h and $T_2$ = 1100 °C for 4 h. Compositions of the samples were confirmed by X-ray analysis using a DRON-3M (CuKα–radiation) diffractometer. The phase symmetries, unit cell parameters, positional atomic parameters were determined by using the PowderCell 2.4 programm. The profile $R_p$-factor was used as a criterion to refine the structural parameters.

## Results and discussion

$X$-ray diffraction profiles of compositions of the system (1-$x$)$YMnO_3$–$x$$BiFeO_3$ ($0.05 \le x \le 0.25$ with $\Delta x = 0.05$) after two successive initial annealings of stoichiometric mixtures at temperatures $T_1$ = 950 °C ($\tau$ = 4 h) and $T_2$ = 1100 °C ($\tau$ = 4 h) are presented on figures 1 (*a*, *b*).

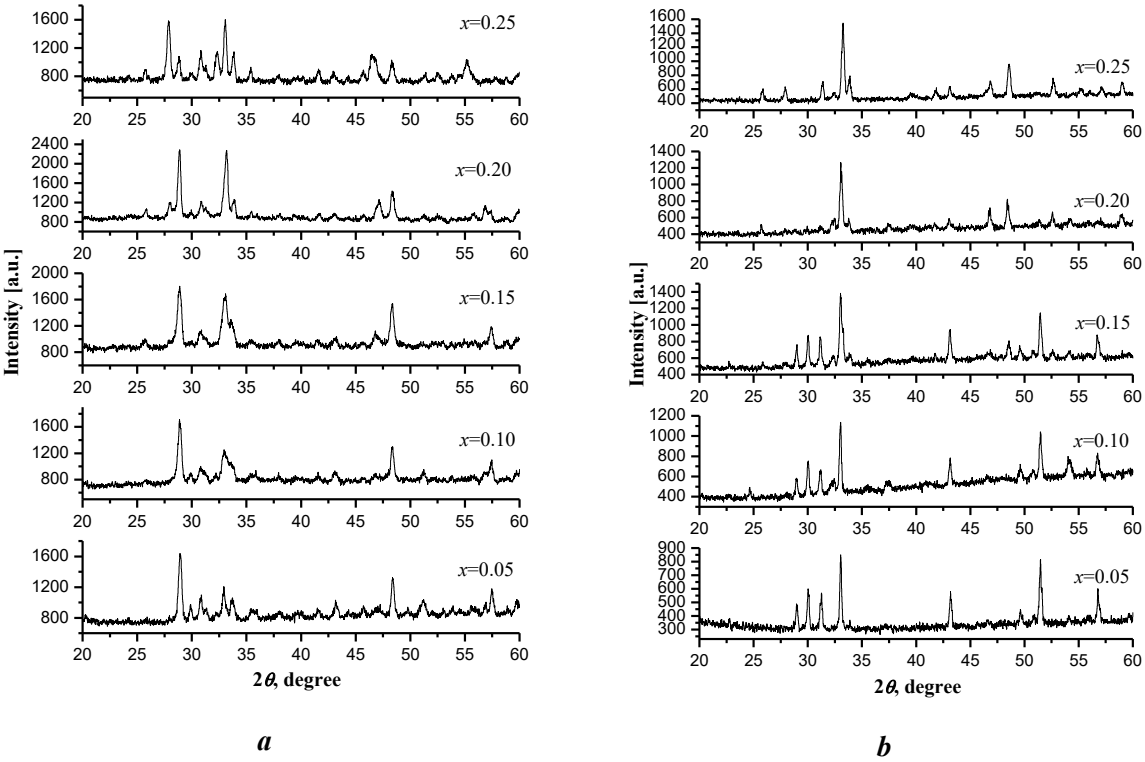



Figure 1 – *X*-ray diffraction profiles (1-*x*)$YMnO_3$–*x*$BiFeO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) at room temperature: *a* – annealing temperature $T_1$ = 950 ° C; *b* – annealing temperature $T_2$ = 1100 ° C

Tables 1 and 2 show the results of the processing of *X*-ray diffraction profiles. It can be seen that there is a phase characteristic hexagonal $YMnO_3$ in compositions synthesized at $T_1$ = 950 °C. The concentration of the hexagonal phase decreases with increasing content $BiFeO_3$. The orthorhombic perovskite phase is present in the compositions with $x \geq 0.10$. The concentration of this phase increases with increasing *x*. In the compositions with $x \leq 0.20$ system present large amounts of impurity phase of $Y_2O_3$ and all formulations present $YMn_2O_5$ phase. After additional annealing at $T_2$ = 1100 °C compositions with $x = 0.05$ and $x = 0.25$ are characterized by substantially pure hexagonal and orthorhombic perovskite phases, respectively. In compositions with $x = 0.10$ to 0.20 are detected minor amounts of impurity phases. The sample with $x = 0.15$ contains approximately equal amounts of hexagonal and orthorhombic perovskite phase, which can be attributed to a concentration reconstructive phase transition.

It may be noted that the volume of the unit cells per molecule $ABO_3$ vary ($V_H$ – for the hexagonal phase, $V_O$ – for the orthorhombic phase): $V_H$ about 62 Å$^3$, and $V_O \sim 56$ Å$^3$.

It was found that volume of hexagonal cells is reduced with increasing concentration $BiFeO_3$ and the amount of perovskite phase is increases slightly. It may be noted that the volume of cells per molecule $ABO_3$, related as follows: volume of hexagonal cells is substantially greater than the volume of the perovskite cell. This is due to differences in data structures: in hexagonal phases of manganese and iron ions are in the triangular bipyramid, and in perovskite structures – in the octahedra.

The detailed analysis of unit cell parameters changes from the concentration show that $b_O$ of the perovskite phases increases with increasing *x*, while virtually no change in $a_O$ and $c_O$. This may indicate an increase in the spontaneous strain with increasing *x*. This is also evidenced by the increase $c_H$ parameter in hexagonal phases with increasing concentrations $BiFeO_3$.

Thus, one can expect that the ferroelectric properties will be revealed in the studied solid solutions.

Table 1. The structural characteristics of the phases produced in the solid solutions (1-*x*)$YMnO_3$-*x*$BiFeO_3$ with ($0.05 \leq x \leq 0.25$) after annealing at $T_1$ = 950 °C; cell parameters specified in Å

| Phases | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ | $x = 0.20$ | $x = 0.25$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Hexagonal $P6_3cm$ | $a = 6.148$<br>$c = 11.364$<br>$C = 34$ % | $a = 6.133$<br>$c = 11.376$<br>$C = 18$ % | $a = 6.172$<br>$c = 11.324$<br>$C = 11$ % | $a = 6.152$<br>$c = 11.376$<br>$C = 13$ % | $a = 6.130$<br>$c = 11.425$<br>$C = 9$ % |
| Orthorhombic perovskite $Pnma$ | – | $a = 5.688$<br>$b = 7.459$<br>$c = 5.254$<br>$C = 27$ % | $a = 5.706$<br>$b = 7.476$<br>$c = 5.242$<br>$C = 40$ % | $a = 5.730$<br>$b = 7.470$<br>$c = 5.260$<br>$C = 39$ % | $a = 5.678$<br>$b = 7.495$<br>$c = 5.260$<br>$C = 40$ % |
| Impurity phase $Bi_2O_3$, $Y_2O_3$, $YMn_2O_5$, % | 66 | 55 | 49 | 48 | 51 |
| $R_P$, % | 3.14 | 3.41 | 3.14 | 3.70 | 3.25 |

Table 2. The structural characteristics of the phases produced in the solid solutions $(1-x)YMnO_3$-$xBiFeO_3$ with $(0.05 \le x \le 0.25)$ after annealing at $T_1 = 1100$ °C; cell parameters specified in Å

| Phases | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ | $x = 0.20$ | $x = 0.25$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Hexagonal $P6_3cm$ | $a = 6.138$<br>$c = 11.420$<br>$C = 100$ % | $a = 6.132$<br>$c = 11.425$<br>$C = 89$ % | $a = 6.130$<br>$c = 11.423$<br>$C = 52$ % | – | – |
| Orthorhombic perovskite $Pnma$ | – | – | $a = 5.691$<br>$b = 7.468$<br>$c = 5.267$<br>$C = 48$ % | $a = 5.674$<br>$b = 7.455$<br>$c = 5.251$<br>$C = 81$ % | $a = 5.683$<br>$b = 7.470$<br>$c = 5.275$<br>$C = 100$ % |
| Impurity phase $Bi_2O_3$, $Y_2O_3$, % | – | 11 | – | 19 | – |
| $R_P$, % | 4.89 | 4.18 | 3.70 | 4.83 | 4.01 |

## Conclusions

In the samples of the system $(1-x)YMnO_3$–$xBiFeO_3$ with $0.05 \le x \le 0.25$ is established that with increasing of annealing temperature increases the concentration of the hexagonal phase. If compositions with $0.10 \le x \le 0.25$, after annealing at 950 ° C there are hexagonal and orthorhombic phases after annealing at 1100 °C for compositions with $x = 0.20$ and 0.25 present an orthorhombic phase and in sample with $x = 0.15$ coexists hexagonal and orthorhombic perovskite phases. Thus it found that with increasing annealing temperature, reconstructive transition shifts to lower concentrations $BiFeO_3$.


## 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/K (the basic and project parts of the state task) 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. Jona F., Shirane G. Ferroelectric Crystals, Pergamon, Oxford, 1962.
2. Burger M.D. // Kristallografiya. 1974. V. 16(6). P. 1084-1088 (in Russian).
3. Gleister R.M., Kay H.F. Proc. Phys. Soc. 1960. V. 76(491). P. 763-769.
4. Martin F.N. // Phys. Chem. Glasses. 1976. V. 6(4). P. 143-148.
5. Scott J.F. // Ferroelectrics Review. 1998. V. 1(1). P. 1-129.
6. Sholokhovich M.L., Kramarov O.P., Proskuryakov B.F., Eknadiosyants E.I. // Kristallografiya. 1968. V. 13. P. 1102-1105 (in Russian).
7. Nazarenko A.V., Razumnaya A.G., Kupriyanov, M.F., Kabirov Yu.V., Rudskaya A.G., Teslenko P.Yu., Kofanova N.B. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53(8). P. 1599-1602 (in Russian).

## ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОГОНАПРЯЖЕННЫХ НАНОСТРУКТУР InAs-QD/GaAs

**С.Н. Чеботарев[1,2], Г.А. Еримеев[1], Л.М. Гончарова[1], A. Williamson[3]**
*[1]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения*
*[2]Южный научный центр РАН, 344006,Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41*
*[3]Aix-Marseille Université, 13541, France, Gardanne, route de Mimet, 880*
*chebotarev.sergei@gmail.com*

Предложен метод ионно-лучевой кристаллизации полупроводниковых квантово-размерных гетероструктур. Используя атомно-силовую и просвечивающую электронную микроскопию, вольт-фарадные и фотолюминесцентные измерения, изучены основные закономерности процесса кристаллизации и свойства квантовых точек InAs на поверхности монокристаллических подложек GaAs(001) при варьировании температуры, ионного тока и энергии ионов. Показано, что для выращивания InAs hut-структур оптимальный температурный диапазон находится в пределах от 500 до 550 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное развитие dome-структур. Выявлено, что увеличение ионного тока в интервале от 60 до 120 мкА при температуре 500°С и энергии ионов 150 эВ незначительно отражается на величине средних размеров наноостровков. Показано, что в диапазоне энергий ионов от 150 до 200 эВ при неизменной температуре процесса 500 °С и токе пучка 120 мкА наблюдается полоса устойчивости средних размеров (~15 нм) и поверхностной плотности (~$10^{11}$ $см^{-2}$).

## INVESTIGATION OF InAs-QD/GaAs STRAINED NANOSTRUCTURES

**S.N. Chebotarev[1,2], G.A. Erimeev[1], L.M. Goncharova[1], A. Williamson[3]**
*[1] Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Russia, Novocherkassk, Prosveshcheniya, 132*
*[2] Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41*
*[3]Aix-Marseille Université,13541, France, Gardanne, route de Mimet, 880*
*chebotarev.sergei@gmail.com*

A novel method of ion-beam crystallization of quantum-dimensional semiconductor heterostructures was proposed. Using atomic force and transmission electron microscopy, volt-capacity method and photoluminescence measurements, we studied the main features of ion-beam crystallization InAs quantum dots onto a GaAs single crystal substrate with (001) crystallographic orientation and their properties by varying temperature, ion beam and ion energies. It was shown that the optimal substrate temperature for obtaining InAs hut-structures must be within the range from 500 to 550 °C. At higher temperature the intensive increasing of dome-clusters' sizes was seen. We established that increasing in ion beam within the range from 60 to 120 μA at temperature of 500°C and ion energy of 150 eV did not lead to overgrowth of nanoislands' sizes. Within the energy range from 150 to 200 eV at constant temperature of 500 °C and ion beam of 120 μA the growth method under study has equability regions for size (~15 нм) and surface density (~$10^{11}$ $cm^{-2}$).

### Введение

Наноструктурированные материалы являются объектами пристального научного интереса. Это обусловлено их значительным прикладным потенциалом при создании лазеров, оптических сенсоров, устройств фотоники, фотоэлектрических преобразователей на основе многослойных гетероструктур, гетероструктур с промежуточной подзоной. Наноматериалы из углеродных нанотрубок и гетероструктур с квантовыми точками также относятся к одним из наиболее изучаемых направлений. Общепризнанными и хорошо исследованными технологическими методами получения таких наногетеструктур являются молекулярно-лучевая и газофазная эпитаксии. Помимо указанных методов для выращивания наноматериалов активно адаптируются классические ростовые методы: жидкофазная эпитаксия, распыление

лазерными, электронными и ионными пучками. В недавних наших работах представлены первоначальные результаты получения методом ионно-лучевой кристаллизации квантово-размерных гетероструктур Ge/Si [1] и InAs/GaAs [2]. Также нами ранее частично исследованы особенности ионно-лучевой кристаллизации кремниевых пленок [3], изучена морфология наноструктур Ge-QD/Si [4] и фотолюминесцентные свойства наноструктур InAs-QD/GaAs [5]. Цель настоящей работы заключается в представлении новых экспериментальных данных, обобщении закономерностей кристаллизации наногетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs(001), изучении их морфологии и оптических свойств, что в совокупности может стать научной базой для создания технологии получения наногетероструктур для оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств.

**Методика эксперимента**

Получение образцов проводилось в лабораторной установке ИВ-3а, оснащенной вакуумной камерой нержавеющей стали марки 304L, форвакумным насосом Varian DS 302, турбомолекулярным насосом на магнитном подвесе Leybold Turbovac 340, источником ионов KDC 40 и крио-ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Для измерения вакуума применялся манометр Ionivac ITR 90, работающий по принципу Баярда. Максимальная глубина вакуума после шестичасовой работы вакуумной системы составляла $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Преимущество выбранного ионного источника заключается в возможности относительно независимого регулирования энергии и плотности ионного потока. Управление ионным источником осуществлялось KRI KSC контроллером. Измерение величины ионного тока проводилось коллектором Фарадея с входным отверстием диаметром 1 мм, закрепленном на держателе мишени. Выбранный энергетический диапазон, как это будет показано ниже, позволяет получить скорости осаждения GaAs и InAs от 0.07 до 0.5 МС/с.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе Solver HV в полуконтактном режиме зондами серии NSG10 и использованием позиционных меток, позволяющих идентифицировать конкретную область на поверхности при переходе к другому методу исследований [6]. Изучение структуры квантовых точек проводили на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 Spirit. Фотолюминесценцию наноструктур исследовали в спектральном диапазоне от 620 до 2480 мэВ при температуре 77 К. Источником оптического излучения служил инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8,5 мВт. Регистрацию фотолюминесцентного сигнала осуществляли с помощью монохроматора МДР-23 и германиевого p-i-n-фотодиода, охлаждаемого жидким азотом.

**Обсуждение результатов**

Получение экспериментальных образцов InAs-QD/GaAs проводилось при различных температурах подложки, токах ионного пучка и энергии ионов. Исследование температурной зависимости процесса ионно-лучевой кристаллизации проводилось в следующих условиях. Ток ионного пучка выбирался равным 120 мкА и выдерживался постоянным. Энергия ионов составляла 150 эВ. Угол падения пучка равнялся 50°. При осаждении температура подложки арсенида галлия составляла 500°C. Время осаждения германия равнялось 120 с, что позволило сформировать смачивающий слой, покрытый массивом квантовых точек преимущественно *hut*-типа. Следует отметить, что толщина смачивающего слоя арсенида индия достигает 1.5-2 МС. Температурный диапазон изменялся от 450 до 650 ºС. Указанные значения температур подложек выбирались на основе обсуждаемых ниже экспериментальных результатов. Наблюдается эффект укрупнения квантовых точек с ростом температуры. Средние размеры островков InAs при температурах ниже 500 °C не превышали 20 нм. Укажем, что для гетеросистемы InAs/GaAs(001) структурный переход hut→dome при температуре 650 °C становится размытым. Одновременно образуются наноостровки всех размеров от 10 до 50 нм. Видно, что квантовые точки hut-типа в гетеросистеме InAs/GaAs оптимально выращивать описываемым методом в диапазоне температур 450 – 500 °C. При этом на верхней границе этого диапазона наблюдается эффект повышения равномерности распределения по размерам. Дисперсия размеров уменьшается, а линейные размеры составляют порядка 15 нм. Отдельно укажем на факт увеличения размеров dome-структур при температурах подложки выше 550 ºС.

Изучение влияния величины ионного тока на характер роста островковых наноструктур проведен в следующих режимах. Температура подложек при кристаллизации арсенида индия составляла 500°С. Энергия ионов поддерживалась на уровне 150 эВ. Ток ионного пучка изменялся от 60 до 180 мкА. Время осаждения выбирали с учетом получения во всех экспериментах квазислоев одинаковой толщины. Повышение ионного тока, как это видно из рисунка 1, незначительно отражается на величине средних латеральных размеров квантовых точек InAs/GaAs. Однако, при больших токах 150-180 мкА арсенид галлиевые нанооствровки достигают средних размеров около 30 нм.

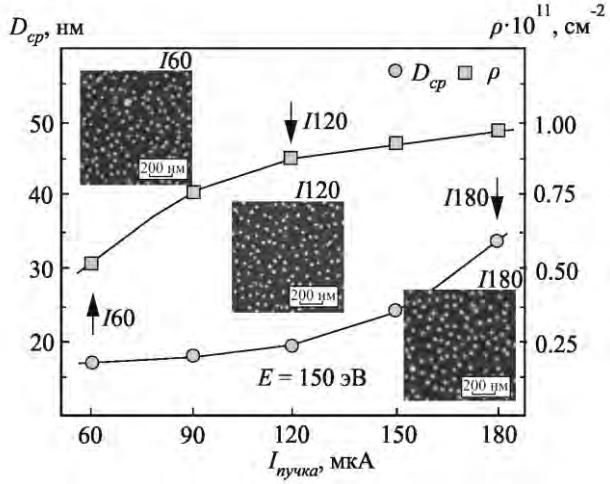



**Рис. 1**. Зависимость средних размеров и поверхностной плотности от тока ионного пучка

Наименьшая достигнутая однородность для hut-точек арсенида индия составила 26%. Видно, что увеличение ионного тока, прежде всего, сказывается на формировании более плотных массивов квантовых точек. Сказанное подтверждается данными АСМ-изображений, приведенных на вставках к рисунку.

Энергия ионов аргона, бомбардирующих мишень, задает скорость ростового массопотока. Получение нанометровых квазислоев требует использование минимально технологических возможных скоростей, что делает нецелесообразным распыление с энергиями больше 300 эВ. Основываясь на результатах зависимости морфологии нанооствровков от температуры и ионного тока, для изучения влияния энергии использовались следующие условия: температура подложки равнялась 500 °С. Ток пучка выбирался равным 120 мкА. Эксперименты проводились при различных энергиях ионов аргона. Нижняя граница энергий составляла 120 эВ и обусловлена техническими возможностями ионного источника. Верхняя граница равнялась 300 эВ. Средний латеральный размер формируемых нанооствровков арсенида индия, как это следует из рисунка 2, зависит от энергии ионов аргона нелинейным образом.

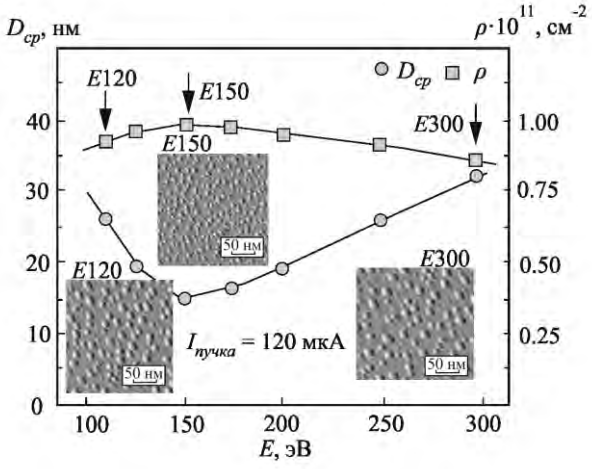



**Рис. 2**. Зависимость средних размеров и поверхностной плотности от энергии ионов

Результаты CV-измерений приведены на рисунке 3. Диапазон измерений охватывал напряжения от 0 до -5,25 В. Полученная CV-зависимость образца без квантовых точек характерна для диода Шоттки.

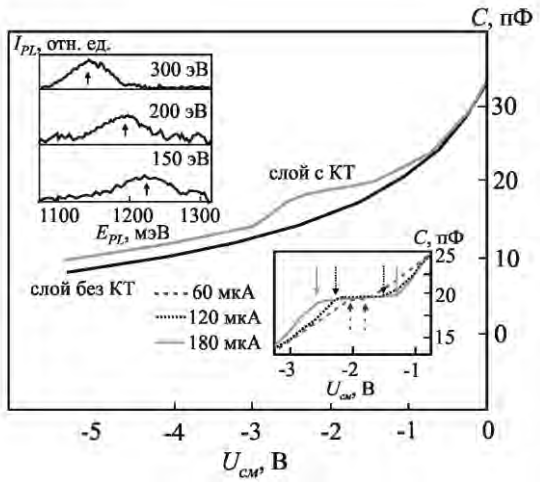



**Рис. 3**. Вольт-фарадные и фотолюминесцентные характеристики образцов

Емкость измеряемой структуры нелинейно уменьшалась с ростом приложенного напряжения смещения, характеризуя пространственную область обеднения заряда. Экспериментальные CV-кривые для образцов с внедренными квантовыми точками содержали область насыщения. Приложение смещающего напряжения способствовало росту скорости захвата электронов на дискретных энергетических уровнях квантовых точек. Известно, что длина области насыщения на вольт-фарадной кривой позволяет оценить поверхностную плотность квантово-размерных ловушек. Ранее нами было показано, что повышение ионного тока с 60 до 180 мкА приводило к росту поверхностной плотности с $0{,}45 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ до $1 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. Эти же выводы можно сделать из изменения областей насыщения на вольт-фарадной кривой для образцов, полученных при разных ионных токах. Внедрение квантовых точек приводит к образованию квазилинейной области насыщения, существующей для образца 180 мкА в границах напряжений от -2,7 до -1,2 В; для образцов 120 мкА и 60 мкА соответственно в диапазонах: от -2,2 до -1,5 В и от -2,0 до -1,8 В. Сокращение области, характеризующей захват носителей заряда квантовыми точками арсенида индия, указывает на понижение их поверхностной плотности при уменьшении ионного тока. Укажем, что полученные данные вольт-фарадных измерений подтвердили как наличие квантово-размерных ловушек для носителей заряда, так и устойчивость размеров островков при осаждении покровных слоев.

Образцы для фотолюминесцентных измерений получали в тех же условиях, что и для вольт-фарадных измерений. Однако изменяли не ток, который в этом случае равнялся 120 мкА, а варьировали энергию ионов для случаев 150, 200 и 300 эВ . Полученные спектры фотолюминесценции приведены на вставке к рисунку 3. Увеличение энергии ионов приводило к смещению пиков фотолюминесценции $I_{PL}$(150 эВ)=1230 мэВ, $I_{PL}$(200 эВ)=1190 мэВ, $I_{PL}$(300 эВ)=1140 мэВ, что косвенно указывает на повышение размеров и дисперсии наноостовков. Можно выделить две особенности наблюдаемой фотолюминесценции выращенных образцов. Первая проявляется в виде уширения пика фотолюминесценции квантовых точек и связывается нами с увеличением неоднородности их размеров. Вторая особенность вызывает смещение максимума спектра с повышением скорости роста и обусловлена увеличением размеров при больших энергиях аргонового пучка. Полученные данные хорошо согласуются с результатами АСМ-исследований о влиянии энергии ионов на размеры и дисперсию наноостровков InAs.

**Выводы**

Предложен метод получения полупроводниковых квантово-размерных гетероструктур, представлены и проанализированы результаты экспериментальных исследований закономерностей ионно-лучевой кристаллизации наногетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs(001), изучена их морфология и оптические свойства. Определены

энергетические и угловые зависимости коэффициентов распыления арсенида галлия и арсенида индия аргоновым пучком с энергией 100–500 эВ и углах падения от 0 до 80°. Показано, что в диапазоне энергий от 100 до 300 эВ энергетическая зависимость для этих материалов практически линейна, что может быть использования для создания управляемых ростовых массопотоков со скоростями в доли монослоев в секунду.

Установлено, что повышение температуры подложки при ионно-лучевой кристаллизации германия на кремнии в диапазоне 450–650 °С при постоянном токе пучка 120 мкА и энергии ионов 150 эВ приводит к увеличению средних размеров нанoостровков с 15 до 35 нм. Поверхностная плотность достигает $10^{11}$ $см^{-2}$. Показано, что для выращивания InAs/GaAs hut-структур оптимальный диапазон находится в пределах 500–550 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное развитие dome-структур.

Выявлено, что увеличение ионного тока в интервале 60–120 мкА при постоянной температуре 500°С и энергии ионов аргона 150 эВ незначительно отражается на величине средних латеральных размеров нанoостровков. Наименьшая дисперсия достигается при токе порядка 120 мкА. Показано, что повышение тока выше 180 мкА нецелесообразно по причине значительного возрастания дисперсии размеров (более 50%). Результаты атомно-силовой микроскопии согласуются с данными вольт-фарадных измерений. Увеличение размеров нанoостровков InAs при повышении ионного тока проявлялось на емкостных кривых в виде сокращения длины области насыщения, регистрируемых в определенном интервале напряжений смещения.

Показано, что в диапазоне энергий ионов 150–200 эВ при неизменной температуре процесса 500°С и токе пучка 120 мкА наблюдается полоса устойчивости средних размеров, дисперсии и поверхностной плотности нанoостровков: средний размер порядка 15 нм, поверхностная плотность $10^{11}$ $см^{-2}$. При энергиях 300 эВ средние размеры островков обоих типов материалов превышают 30 нм с дисперсией выше 45%. Выявленные закономерности коррелируют с данными фотолюминесцентных исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-08263-а) и гранта Президента РФ (МК-5115.2016.8).*

**Список литературы**

[1]. Chebotarev S.N., Paschenko A.S., Lunin L.S., Irkha V.A. Features in the Formation of Ge/Si Multilayer Nanostructures under Ion Beam Assisted Crystallization // Technical Physics Letters. 2013. Vol. 39. № 8. P. 728–731.

[2]. Pashchenko A.S., Chebotarev S.N., Lunin L.S. Carrier Transport in Multilayer InAs/GaAs Quantum Dot Heterostructures Grown by Ion Beam Crystallization // Inorganic materials. 2015. Vol. 51. № 3. P. 197–200.

[3] Chebotarev, S.N., Pashchenko, A.S., Williamson, A., Lunin L.S., Irkha, V.A., Gamidov, V.A. Ion beam crystallization of InAs/GaAs(001) nanostructures // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41. №7. P. 661-664.

[4] Pashchenko A.S., Chebotarev S.N., Lunin L.S., Irkha V.A. Specific Features of Doping with Antimony during the Ion-Beam Crystallization of Silicon // Semiconductors. 2016. Vol. 50. № 4. P. 545–548.

[5]. Chebotarev, S.N., Pashchenko, A.S., Irkha, V.A., Lunina, M.L. Morphology and Optical Investigations of InAs-QD/GaAs Heterostructures Obtained by Ion-Beam Sputtering // Journal of Nanotechnology. 2016. Article ID 5340218.

[6]. Lozovskii V.N., Chebotarev S.N., Irkha V.A., Valov G.V. Formation and use of position marks in scanning probe microscopy // Technical Physics Letters. 2009. Vol.35. №8. P. 737–738.

# FINITE ELEMENT MODELING OF THE PIEZOELECTRIC CANTILEVER GENERATOR TYPE

**A.V.Cherpakov[1], V.A.Chebanenko[1,2], I.A. Parinov[1], S.-H. Chang[3], M. A. Jani[4]**

*[1]Southern Federal University, Rostov on Don, Russia*
*[1]South Center of Russian Academy of Sciences, Rostov on Don,* Russia
*[3]National Kaohsiung Marine University, Kaohsiung City, Taiwan*
*[4]University of 17 Agustus 1945 Surabaya, Indonesia*

In this paper, the impact of the proof mass characteristics to the output characteristics of cantilever type PEG with bimorph elements was analyzed by using finite element modeling in the ANSYS software. This investigation includes analysis of geometric dimensions of proof mass, as well as the place of its attachment (symmetrical and asymmetrical cases). The problem of the estimation of influence of PEG's electromechanical characteristics on its output parameters was considered. The results of the calculations of output voltage and power of PEG were presented.

Keywords: Finite-element modeling, piezoelectric generator, bimorph, cantilever, proof mass, damped oscillations, harmonics, frequency, voltage, power

## 1. Introduction

In addition to the analytical methods of describing PEG models, the finite element method (FEM) is widely used. Its main advantage is the ability to carry out numerical simulations of specific models of the devices. This allows optimization of the model parameters, to meet the specified performance, as well as to achieve the maximum power output values. The authors of [1] investigated the effect of different materials of piezoceramics on energy efficiency and the resonance characteristics of a cantilever bimorph harvester and concluded that among all investigated compounds PMN-32 is of greatest interest to the energy storage problems. In the article [2], the researchers investigated the possibility of creating a power supply for non-destructive testing devices. In connection with this, the authors proposed a model of multi-modal PEG working from vibrations typical for structures, where the sensors are supposed to be installed. In our previous studies [3, 4], based on the finite element modeling, the analysis of the effect of attached mass and thickness of the piezoelectric elements on the output characteristics of axial type PEG was carried out, and study of the electrical energy storage schemes was also performed.

## 2. Finite element modeling of PEG

Piezoelectric energy harvesting device is a composite elastic and electroelastic body, which makes small relative oscillations in the moving coordinate system. Rectilinear vertical motion of the system is given by the law $y(t)$ or, in case of the external force excitation, by $F(t)$ (or pressure $\sigma(t)$), according to which the device's base is moving. In these conditions, the initial boundary value problem of linear electrodynamics theory is quite adequate mathematical model, which describes the functioning of such device [5].

We used the linear theory of elasticity and electrodynamics, based on the dissipation of energy, which is realized in the ANSYS software [6], and the motion equations in the acoustic approximation [7].

For piezoelectric medium, we have:

$$\rho\ddot{u}_i + \alpha\rho\dot{u}_i - \sigma_{ij,j} = f_i; \qquad D_{i,i} = 0, \tag{1}$$

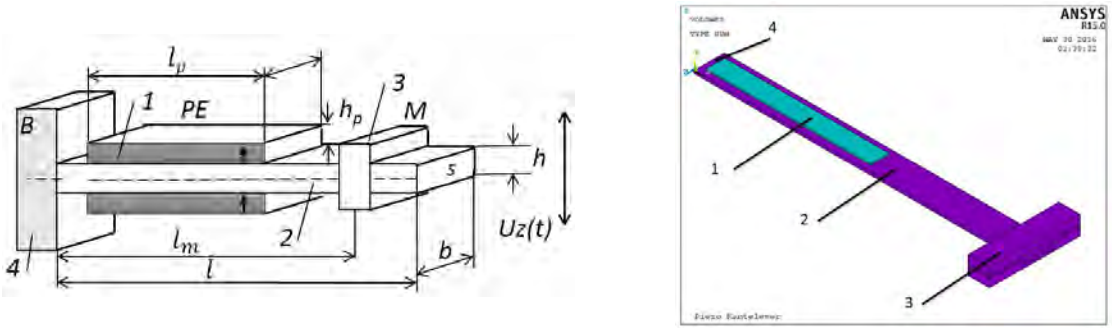
$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}(\varepsilon_{kl} + \beta\dot{\varepsilon}_{kl}) - e_{ijk}E_k; \quad D_i + \varsigma_d\dot{D}_i = e_{ikl}(\varepsilon_{kl} + \varsigma_d\dot{\varepsilon}_{kl}) + э_{ik}E_k, \tag{2}$$

$$\varepsilon_{kl} = (u_{k,l} + u_{l,k})/2; \qquad E_k = -\varphi_{,k}, \tag{3}$$

where $\rho$ is the density of the material; $u_i$ are the components of the vector-function of displacement; $\sigma_{ij}$ are the components of the stress tensor; $f_i$ are the components of the vector of the density of mass forces; $D_i$ are the components of the electric induction; $c_{ijkl}$ are the components of the fourth rank tensor of the elastic moduli; $e_{ijk}$ are the components of the third rank tensor of piezoelectric coefficients; $\varepsilon_{ij}$ are the components of strain tensor; $E_i$ are thecomponents of the electric field; $\varphi$ is the electric potential; $\vartheta_{ij}$ are the components of the second rank tensor of the dielectric constants; $\alpha, \beta, \varsigma_d$ are non-negative damping coefficients (in ANSYS $\varsigma_d = 0$).

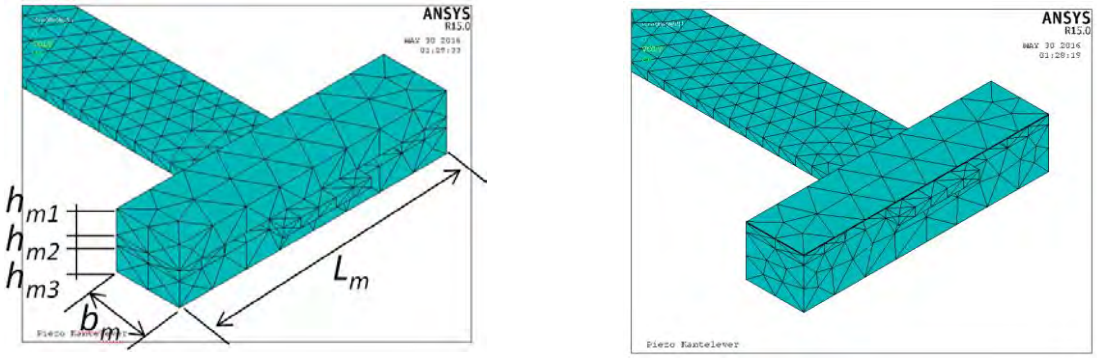
The full-scale FE model of PEG has a cantilever structure with a bimorph of thin symmetric piezo-active layers, polarized in thickness, glued on an elastic plate. The geometrical dimensions of PEG were the following: the substrate has dimensions $l \times b \times h$ = 150 × 9.8 × 1 mm$^3$, piezoelectric elements consist of two identical piezocereamic plates of hot pressed PCR-7M, polarized in thickness with dimensions $l_p \times b_p \times h_p$ = 54 × 6 × 0.5 mm$^3$. The center of the proof mass (changing from 5 to 25 grams) is fixed at a distance $l_m$ from the clamp of the cantilever. Size range of $l_m$ can vary from 65 to 150 mm. Parametrization of the proof mass's geometrical dimensions is shown in Figure 2a. The length $L_m$ and width $b_m$ of the inertial element are constant and equal to 8 mm and 22 mm, respectively. Thickness parameters $h_{m3}$, $h_{m1}$ can vary from 0.1 to 5 mm; $h_{m2}$ is the base thickness equal to 1 mm. We consider PEG with three types of the substrate material: duralumin, steel and fiberglass. Material of the proof mass is a fiberglass. The characteristics of the construction materials are shown in Table 1.

Three-dimensional finite element model of PEG is shown in Figure 1b. Piezoelectric medium 1 is modeled with electroelastic *FE SOLID5* with 4 degrees of freedom: *VOLT* is the electric potential and $U_X$, $U_Y$, $U_Z$ are the components of the displacement vector; media 2 and 3 are modeled by using elastic finite element *SOLID186*.




(a) (b)

**Fig. 1.** Structural (a) and finite element (b) PEG's schemes: 1 – piezoelectric element, 2 – substrate, 3 – proof mass, 4 – clamp




(a) (b)

**Fig. 2.** Two types of the attachment of proof mass: (a) symmetrical arrangement, (b) asymmetrical arrangement

**Table 1. Mechanical properties of the structural materials**

| *Material* | $\rho$, kg/m$^3$ | $E\times10^{10}$ (Pa) | $\nu$ |
|---|---|---|---|
| fiberglass | 2500 | 7 | 0.25 |
| steel | 7800 | 21 | 0.3 |
| duralumin | 2700 | 7.4 | 0.34 |

With the help of the developed FE models in ANSYS software based on the exact formulation of the problem (1) – (3) modal analysis and harmonic analysis were performed.

### 3. Results

At the first stage, the problem of the comparison of the output parameters of the PEG in symmetric and asymmetric attachment of the proof mass ($l_m$ = 65 mm) at various electric resistive load on each of the piezo-plates was solved. The output voltage of the piezoelectric plates 1 and 2 and output power of each plate for two cases of proof mass attachments are shown in Table 2.

**Table 2. Output voltage and power of the each piezo-plate for proof mass with $l_m$ = 65 mm**

| $R_n$, Ω | *Asymmetric case* | | | | *Symmetric case* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $U_1$, V | $U_2$, V | $P_1$, $10^{-6}$ W | $P_2$, $10^{-6}$ W | $U_1 = U_2$, V | $P_1 = P_2$, $10^{-6}$ W |
| 1000000 | 15.17 | 15.19 | 230.0 | 230.7 | 15.11 | 228.3 |
| 500000 | 14.19 | 14.17 | 402.8 | 401.5 | 14.12 | 398.7 |
| 250000 | 12.28 | 12.25 | 602.7 | 599.8 | 12.21 | 596.3 |
| 100000 | 8.18 | 8.17 | 669.6 | 667.3 | 8.15 | 664.2 |
| 50000 | 5.02 | 5.01 | 503.8 | 502.0 | 5.00 | 500.0 |
| 10000 | 1.17 | 1.17 | 137.1 | 136.7 | 1.17 | 136.0 |

Analysis of the results presented in Table 2 shows that the voltage between the piezo-plates with asymmetric and symmetric cases at various resistive loads does not differ much (the relative voltage deviation does not exceed 0.6%).

On the next step, the problem of calculating the dependence of the voltage at the free electrode on the material properties and values of the substrate thickness was considered, while exposed to vibrations on non-resonance frequency of 10 Hz. We considered two models, presented in Figure 3.

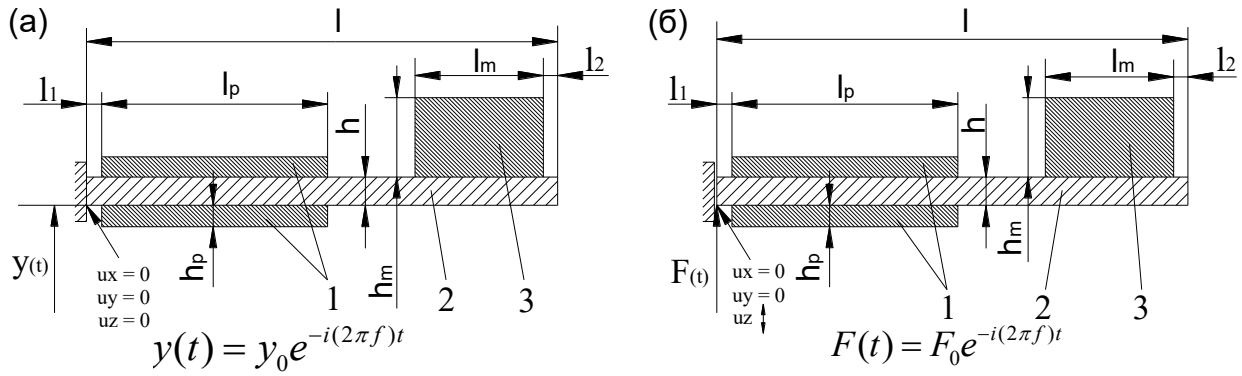



**Fig. 3.** Two models of PEG with proof mass with different scheme of oscillation excitation for calculating the dependence of voltage at the free electrode on the material properties and values of the substrate thickness: 1 – piezoelements; 2 - substrate; 3 - inertial element (proof mass)

The dependencies of amplitude values of the voltage on the free electrode on the material properties and substrate with thickness of 1.2 mm, while exposed to the vibrations on non-resonance frequency of 10 Hz, are shown in Figure 3. The results for the case when the proof mass is absent are shown in Figures 4a, b, and the results for the case when the proof mass of 5 g is attached are shown in Figures 4c, d.

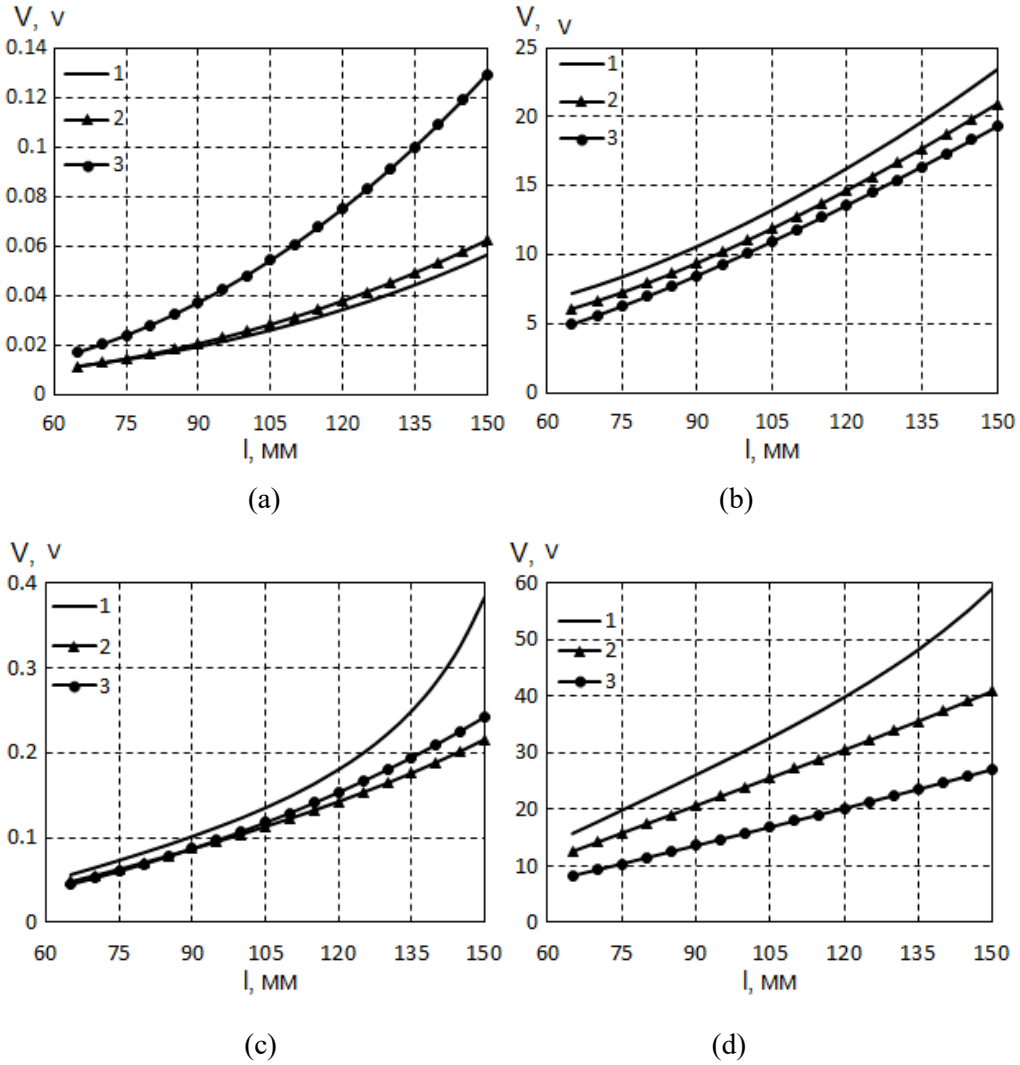



**Fig. 4.** Dependencies of amplitude values of the voltage on the free electrode on the material properties and substrate: (a) and (b) - for the first model; (c) and (d) - for the second model: 1 - fiberglass; 2 - duralumin; 3 – steel

## 4. Conclusions

Based on the finite element analysis carried out in ANSYS software, the problem of influence asymmetrical mounting of the proof mass on the output voltage on resistive load at the first resonant frequency was considered. Analysis of the parameters of the output voltage of PEG shows that the voltage in case of asymmetrical mounting varies not more than 0.6% from the output voltage in case of symmetrical proof mass mounting.

Analysis of the results of PEG's oscillations simulation at non-resonance frequency 10 Hz, using substrates of different materials and attached proof mass, shows that the elastic characteristics of the substrate affect the output voltage PEG. Thus when comparing the results with different mass mounting location it is shown that the ratio of the magnitudes of the output voltage at $V$ ($l$ = 65 mm) and $V$ ($l$ = 150 mm) can be more than 4.

**Acknowledgments**

This work has been performed at partial support of Russian Foundation for Basic Research (grants Nos. 16-08-00740, 16-58-52013), and grant of the Southern Federal University No. 213.01-2014/03VG. I. A. Parinov acknowledges financial support of the Russian Ministry of Education and Sciences in the framework of "Organization of Scientific Research" Government Assignment.

**References**

[1] Nechibvute, A., Chawanda, A., & Luhanga, P. (2012). Finite element modeling of a piezoelectric composite beam and comparative performance study of piezoelectric materials for voltage generation. *ISRN Materials Science*, 2012.
[2] Zhang, Y., & He, W.. Multi-mode piezoelectric energy harvesters for wireless sensor network based structural health monitoring. In: *The 15th International Symposium on: Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, 2008 (pp. 69340Z-69340Z
[3] A. N. Soloviev, I. A. Parinov, L. V. Duong, C. C. Yang, S. H. Chang and J. C. Y. Lee, Chapter 24. Analysis of Finite Element Models for Piezoelectric Devices of Energy Harvesting. In: *Physics and Mechanics of New Materials and their Applications*. Ivan. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang (Eds.) New York: Nova Science Publishers. 2013 pp. 335-352. 454
[4] S. Shevtsov, V. Akopyan, E. Rozhkov, V. Chebanenko, C.-C. Yang, C.-Y. Jenny Lee, C.-X. Kuo. Optimization of the Electric Power Harvesting System Based on the Piezoelectric Stack Transducer. Advanced Materials – Manufacturing. In: *Physics, Mechanics and Applications*, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vtaly Yu. Topolov (Eds.). P. 534-543. 2016. Springer Proceedings, V. 175.
[5] Belokon A.V., Nasedkin A.V., Soloviev A.N. New schemes of the finite element dynamic analysis of piezoelectric devices. *Applied Mathematics and Mechanics*. 2002. V. 66. № 3. pp. 491-501 (In Russian)
[6] Nasedkin A.V. *The wave field in anisotropic elastic media with complicated properties and methods of finite element dynamic analysis*. DrSc thesis, RSU, Rostov-on-Don. 2001. 271 p. (In Russian)
[7] Krasilnikov V.A., Krylov V.V. *Introduction to Physical Acoustics*. Nauka, 1984. 403p. (In Russian)

# ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА ДЕТОКСИЦИРУЮЩЮЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $Cu^{2+}$ И $Pb^{2+}$

**А. И. Чечеватов[1], Ю. С. Мирошниченко[2], Т.Н. Мясоедова[2], Г. Э. Яловега[1]**
*[1]Физический факультет Южного федерального университета,*
*344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5,* yalovega1968@mail.ru
*[2]Институт нанотехнологий, электроники и приборостроений ИТА ЮФУ, 347900, г. Таганрог, ул. Чехова, 2*

Исследована сорбционная способность гуматов ООО «Аграрные технологии» (г. Иркутск) по отношению к ионам $Cu^{2+}$ и $Pb^{2+}$. Определены сорбционные емкости гуматов по отношению к данным металлам. Выявлены особенности состава и структуры исходных гуматов и гуматов насыщенных ионами меди с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), ИК-спектроскопии. Установлено, что при насыщении гуматов ионами меди наблюдаются изменения в ИК-спектре, обусловленные связыванием Cu2+.

# INFLUENCE OF THE VARIOUS TREATMENT HUMIC ACIDS MORFOLOGY AND ELEMENT COMPOSITION ON DETOXIFYING CAPASITY TO THE Cu2+ AND Pb2+ IONS

**A.I. Chechevatov[1], J. S. Miroshnichenko[1], T. N. Myasoedova[2], G. E. Yalovega[1]**
*[1]Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Zorge str.,5,*
*yalovega1968@mail.ru*
*[2]Institute of Management in Economic, Ecological and Social Systems, Southern Federal University, Chekhov str., 2, Taganrog, 347928, Russia*

Humates (LLC Agricultural Technologies, Irkutsk, Russia) sorption ability with respect to $Cu^{2+}$ and $Pb^{2+}$ was investigated. Sorption capacity with respect to these metals was determined. SEM, EDX and IR-spectroscopy were applied to determine both element composition and structure of the initial humates and saturated by copper ions ones. It is found that saturation leads to changes in the IR-spectra.

Ионы тяжелых металлов, попадая в водоемы, представляют серьезную опасность как для окружающей среды и водных обитателей, так и для самого человека [1,2]. Проблема очистки промышленных стоков и подготовки воды для технических и хозяйственно-питьевых целей с каждым годом приобретает все большее значение. Воздействие таких металлов на организм человека и животных может привести к тяжелым заболеваниям и смертельному исходу. Эти металлы обладают мутагенным действием, имеют тенденцию к биоаккумулированию, относятся к классу ксенобиотиков. В настоящее время большой интерес представляют сорбенты природного происхождения, в частности гуминовые вещества. Они возникают в результате физических, химических и микробиологических преобразований биомолекул (гумификации). Сорбенты получают путем выделения гуминовых веществ, которые в большом количестве находятся в отходах бурого угля, торфе и сапропеле [3], щелочной экстракцией растворами аммиака, гидроксидами калия или натрия. Такая обработка переводит их в водорастворимые соли — гуматы калия или натрия, обладающие высокой биологической активностью. Образование комплексов с тяжелыми металлами обусловлено наличием карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп и ароматических фрагментов в составе гумусовых кислот, вступающих с металлами в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия. При получении гуматов натрия и калия из гуминовых кислот происходит замещение атомов водорода на ионы натрия и калия, и тогда возникает вопрос о механизме сорбции гуматы - ионы тяжелых металлов. Целью данной работы являлось определение влияния морфологии и состава гуминовых веществ с различной обработкой на степень извлечения ионов тяжелых металлов.

В данной работе для исследования сорбционной способности гуматов по отношению к ионам тяжелым металлов были использованы растворимые в воде гуматы натрия и калия (далее «водные гуматы»), а также гуматы для сухого внесения. Морфология образцов и химический анализ были проведены с использованием комплекса аналитического оборудования на основе

сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU и системой микроанализа INCA ENERGY 450/XT с энергодисперсионным анализатором (EDX, Oxford Instruments).

Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) в комбинации с измерениями СЭМ позволяет определить морфологию поверхности образцов, качественный и количественный состав гуматов для сухого внесения и водных гуматов калия и натрия (рис.1, рис.2).

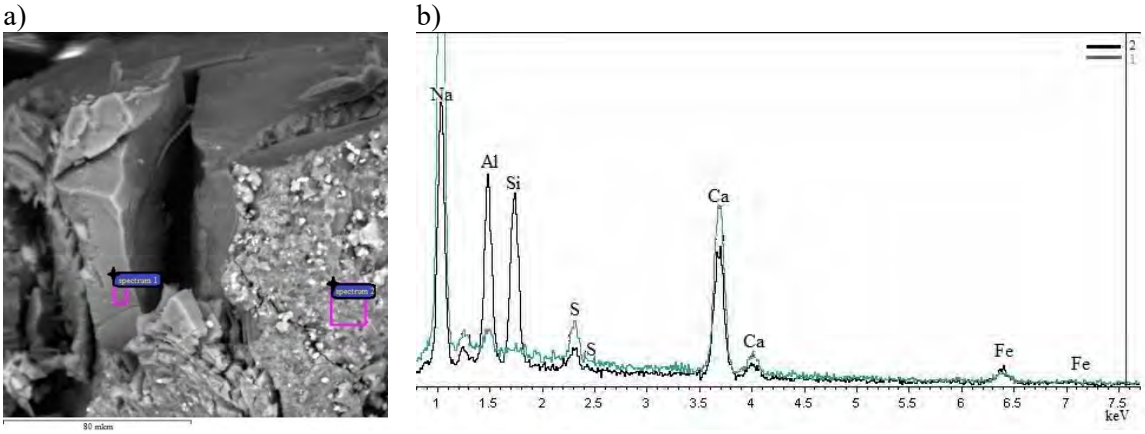



Рис. 1. СЭМ изображения гуматов для сухого внесения (a) и EDX результаты (b).

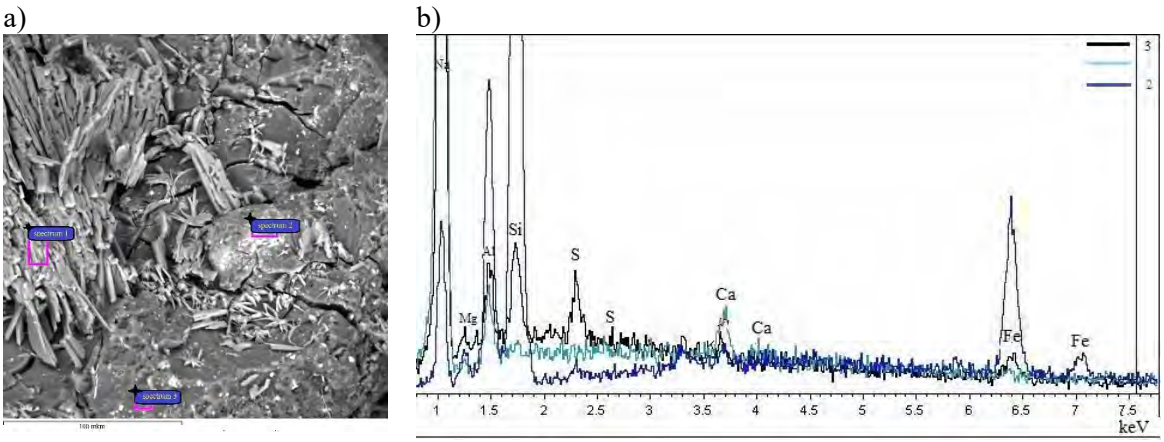



Рис. 2. СЭМ изображения водных калиевых гуматов (a) и EDX результаты (b).

Как показано на рисунках, оба образца имеют многофазную структуру. Анализ EDX в точках, соответствующих разным фазам образца показал различия в элементном составе. Нормированные до 100% результаты анализа элементного состава образцов приведены в табл. 1 и 2. Следует заметить, что данные о составе приведены к 100% без учета углерода, воды и "малых" элементов (т.е. отражают сравнительные данные, а не количественные значения). Пределы обнаружения элементов составляют 0,1-0,5 %, вес.

Таблица 1. Элементный состав гумата для сухого внесения.

| | | *Вес. %.*<br>*Нормализовано до 100%. Погрешность ~ 20% отн.* | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Рис.1 | Участок. | O | Na | Mg | Al | Si | S | Ca | Fe |
| a | 1 | 61.0 | 26.6 | 0.9 | 0.8 | 0.0 | 1.3 | 8.3 | 1.2 |
| a | 2 | 56.7 | 16.7 | 0.9 | 7.6 | 7.4 | 0.8 | 7.8 | 2.2 |
| c | 1 | 54.5 | 20.3 | 0.0 | 1.8 | 0.8 | 2.0 | 16.5 | 4.2 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| c | 2 | 62.6 | 9.8 | 0.0 | 2.8 | 2.5 | 0.4 | 20.9 | 1.0 |
| | **среднее** | **58.6** | **18.2** | **0.6** | **3.8** | **3.1** | **1.1** | **12.7** | **1.8** |

Все исследуемые фазы характеризуются большим содержанием натрия и кальция. Анализ изменений процентного соотношения алюминия и кремния при переходе от одной фазы к другой позволяет предположить наличие алюмосиликатов в составе образца.

Таблица 2. Элементный состав образца водного гумата калия.

| | | *Вес. %.*<br>*Нормализовано до 100%. Погрешность ~ 20% отн* | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Рис.2 | Спектр | O | Na | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Fe |
| a | 1 | 54.5 | 42.9 | 0.1 | 1.1 | 0.2 | 0.1 | | 0.9 | 0.2 |
| a | 2 | 26.2 | 7.5 | 1.0 | 8.2 | 35.9 | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 19.7 |
| a | 3 | 38.7 | 46.5 | 1.0 | 3.4 | 3.7 | 2.1 | 0.5 | 0.8 | 3.2 |

Исследовано влияние времени на степень извлечения ионов меди и ионов свинца (II). Сорбция проходила при pH = 6, исходная концентрация ионов тяжелых металлов– 0,3 г/л. Данная величина pH достигается при смешении модельных медьсодержащих и свинецсодержащих растворов и гуматов. Рис. 3 иллюстрирует извлечение ионов меди, Рис. 4 иллюстрирует извлечение ионов свинца от времени.

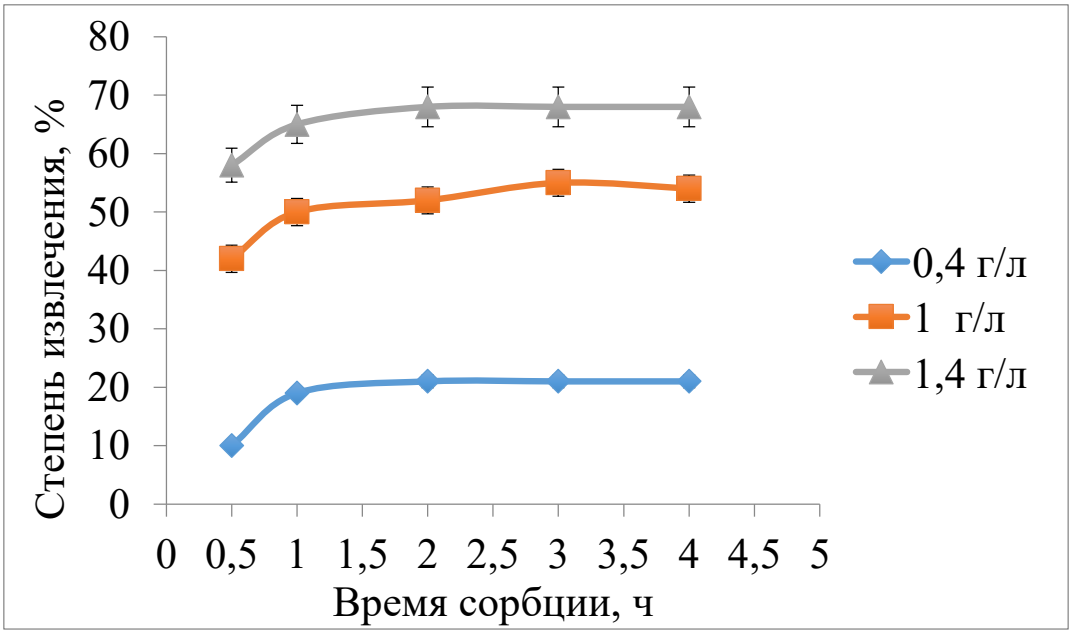



Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов меди от количества водных гумата натрия и времени сорбции (исходная концентрация ионов меди – 0, 3 г/л, pH = 6, время сорбции 30 мин., 1, 2,3,4 ч., сорбция при комнатной температуре)

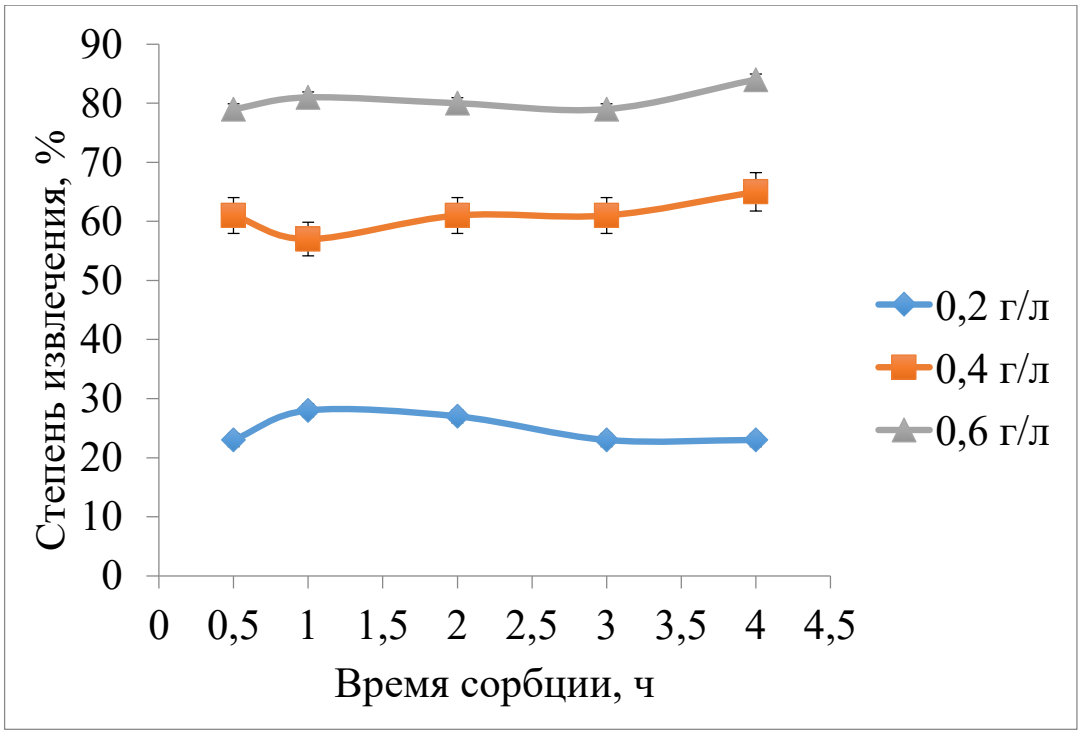



Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов свинца от количества водных гуматов натрия и времени сорбции (исходная концентрация ионов свинца – 0, 3 г/л, pH = 6, время сорбции 30 мин., 1, 2,3,4 ч., сорбция при комнатной температуре).

Полученные результаты показывают, что водные гуматы, как и гуматы для сухого внесения, ионы свинца связывают лучше, чем ионы меди. Для сорбции ионов свинца водные гуматы натрия и калия одинаково эффективны. Для сорбции же ионов меди водные гуматы натрия более эффективны, чем водные гуматы калия при одинаковой концентрации.

Список литературы

1. Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies // International Journal of Latest Research in Science and Technology 2014 V. 3 I. 1.P. 24 – 42
2. Gyananath G, Balhal D. K. Removal of lead (II) from aqueous solutions by adsorption onto chitosan beads // Cellulose chemistry and technology 2012 46 (1-2) P. 121-124
3. Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice // Springer 2005 P. 3–36

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ, ЛЕГИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ОЛОВА(II)

**Д.В.Чиркова, Т.Г.Лупейко, И.В.Лисневская**
*Южный федеральный университет, Химический факультет*
*344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7. E-mail: dchirkova@sfedu.ru*

Представлен метод получения легированного катионами сульфоиодида сурьмы в процессе его синтеза в водном растворе. Приведены первые результаты изучения свойств текстур легированных образцов. При исследовании использовались методики рентгенофазового анализа, изучения температурной зависимости емкости и UV–vis спектроскопии. Показано, что введение катионов олова(II) в структуру SbSI приводит к повышению температуры Кюри этого материала.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES INVESTIGATION OF ANTIMONY SULPHOIODIDE DOPED BY TIN (II) CATIONS

**D.V. Chirkova, T.G. Lupeiko, I.V. Lisnevskaya**
*Southern Federal University, Chemistry department*
*344090, 7 Zorgey st., Rostov-on-Don, Russia. E-mail: dchirkova@sfedu.ru*

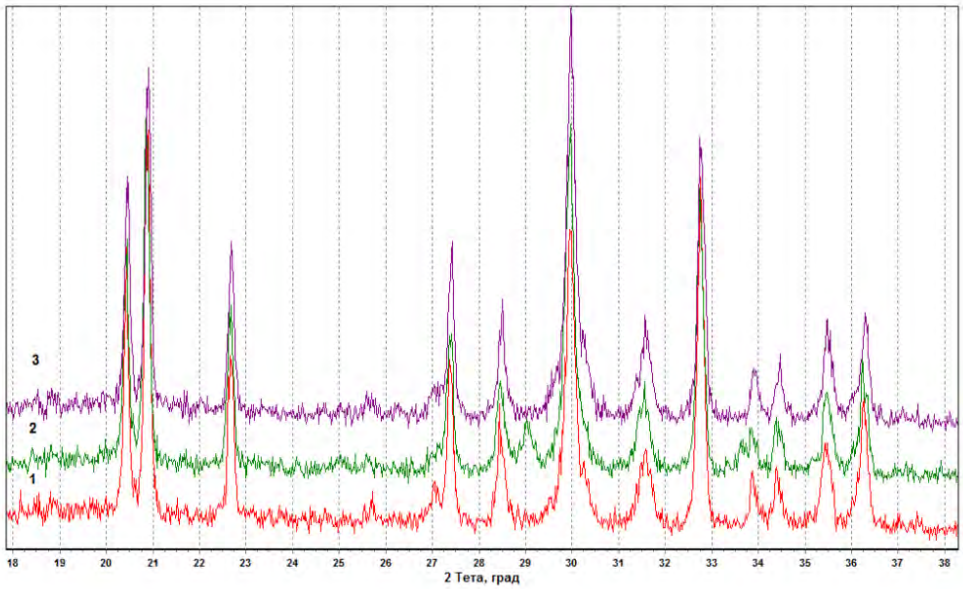
Abstract

The method of cation-doped antimony sulfoiodide synthesis in water solution is presented. First results of properties investigation of the textures based on doped materials are described. The obtained materials were characterized by using techniques such as powder X-ray diffraction, study of capacity temperature dependence and UV–vis spectroscopy. It is shown that introduction of tin(II) cations into SbSI structure leads to the increase of this material Curie point.

Сульфоиодид сурьмы (SbSI) - один из важных сегнетоэлектрических бессвинцовых материалов группы A(V)B(VI)C(VII). Соединения этого семейства привлекают внимание многих исследователей, так как сочетают в себе пьезоэлектрические, полупроводниковые, электрооптические и другие практически важные физические свойства [1]. Интересны работы в области изо- и гетеровалентного легирования SbSI с целью получения материала с более высокой температурой Кюри (Тс чистого SbSI близка к комнатной) при сохранении высоких электрофизических характеристик, а также изучение влияния легирования на полупроводниковые свойства данного материала.

Ранее были проведены исследования по катионному легированию сульфоиодида сурьмы ионами As (III), Co (II,III), Cr (II), Ni(II), V(II) [2-6]. Примененные в них методики требовали использования высокочистых прекурсоров (99.999% чистоты) и были сложны в аппаратном исполнении, так как предполагали использование вакуума и высоких температур. Кроме того все перечисленные варианты катионного легирования SbSI приводили к понижению, в том числе значительному, его температуры Кюри. Нами был получен SbSI, легированный ионами Sn (II), в процессе синтеза в водном растворе с использованием хлоридов сурьмы и олова, а так же сульфида натрия и иодида калия в качестве исходных реагентов. Это простой и безопасный метод легирования, не требующий специального оборудования и больших энергозатрат.

На рис.1 представлены рентгенограммы образцов системы $Sb_{1-x}Sn_xSI_{1-x}$, полученных с использованием данной методики. Можно видеть, что с увеличением содержания легирующей добавки происходит небольшой сдвиг пиков исследуемых фаз в сторону бо́льших углов, что




свидетельствует об уменьшении параметров элементарных ячеек. Этот факт хорошо согласуется с предполагаемым возникновением дефицита в анионной подрешетке йода, требуемым для соблюдения электронейтральности.

Рис.1 Рентгенограммы образцов системы $Sb_{1-x}Sn_xSI_{1-x}$, где x=0,01(1); 0,05(2) и 0,1(3).

После синтеза из порошков $Sb_{1-x}Sn_xSI_{1-x}$ по методу Бриджмена-Стокбаргера выращивались текстуры, которые затем распиливались на цилиндрические образцы высотой 4 мм и диаметром 10 мм. На торцы образцов наносились электроды, и после поляризации производились измерения зависимости емкости и проводимости от температуры. На основании этих данных рассчитывались значения относительной диэлектрической проницаемости и удельной проводимости при этих температурах (рис.2). Максимумы на этих кривых соответствуют температуре Кюри образцов.

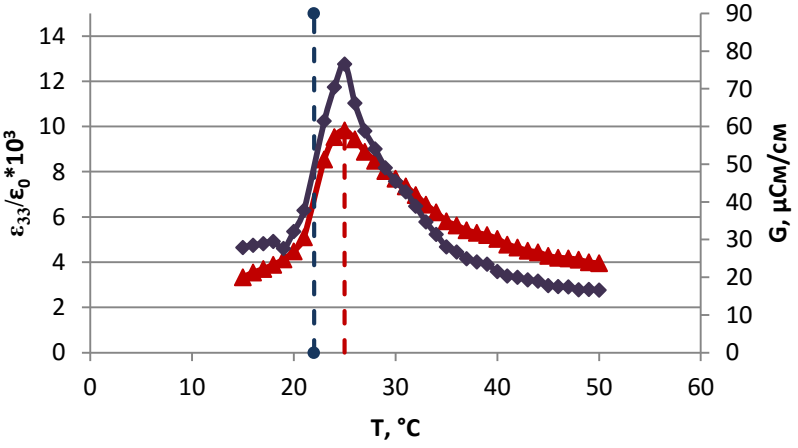
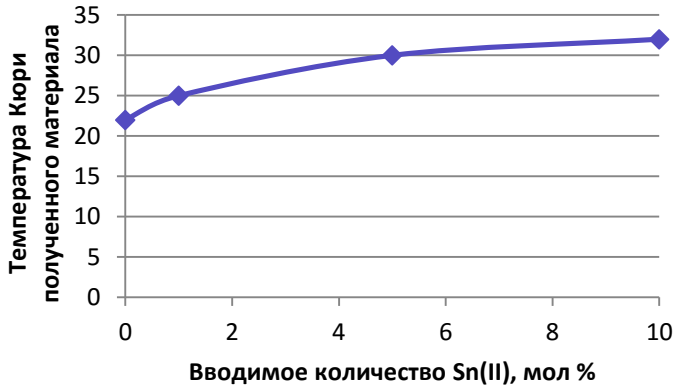



Рис.2 Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (красные треугольники) и удельной проводимости (фиолетовые квадраты) от температуры для образца состава $Sb_{0,99}Sn_{0,01}SI_{0,99}$. Синей пунктирной линией обозначено положение $T_c$ чистого SbSI [2].

Из приведенного рисунка 2 можно видеть, что изменение относительной диэлектрической проницаемости с температурой практически симбатно изменению

проводимости. Из него также следует, что уже для образца с количеством введенной легирующей добавки 1% по сравнению с нелегированным продуктом наблюдается повышение температуры фазового перехода на 3°С. При этом сохраняются высокие значения относительной диэлектрической проницаемости, хотя они в максимуме и несколько ниже, чем для чистого SbSI [2]. Для образцов с большим содержанием олова происходит дальнейшее повышение температуры Кюри относительно чистого SbSI вплоть до температур выше 30°С (рис.3). Из рисунка следует, что температура Кюри легированных образцов с повышением содержания катионов Sn(II) изменяется нелинейно с очевидной тенденцией ослабления этого




влияния по мере увеличения содержания легирующей добавки.

Рисунок 3 – Изменение температуры Кюри образцов SbSI, легированных катионами Sn(II).

При исследовании легированного оловом сульфоиодида сурьмы методом UV–vis спектроскопии обнаружено, что максимумы поглощения образцов приходятся на область видимого излучения (500-600 нм). На основании полученных данных для них была рассчитана ширина запрещенной зоны. Увеличение содержания катионов олова от 1 до 10 мол.% в материале приводит к небольшому росту ширины запрещенной зоны от 1,97 эВ до 1,99 эВ соответственно. Эти результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными [7], в соответствии с которыми на одномерных монокристаллах SbSI ширина запрещенной зоны составляет 1,84 эВ.

Таким образом, экспериментально показано, что с использованием методики легирования сульфоиодида сурьмы в процессе его синтеза в водном растворе возможно гетеровалентное замещение ионов Sb(III) в кристаллической решетке сульфоиодида сурьмы на ионы Sn(II). А судя по полученному результату – повышению температуры Тс – данный легированный материал перспективен для электромеханическх преобразователей, сенсоров, детекторов и других высокотехнологичных устройств.

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

Список цитируемой литературы

1. *Герзанич Е.И., Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики типа A(V)B(VI)C(VII). М.: Наука, 1982.
2. *Dovgoshei N. I., Turyanitsa I. D., Chepur D. V., Slivka V. Yu., Savchenko N. D.* // Soviet Physics Journal. 1972. V. 12. № 9. P. 1125-1128.
3. *Jeon S., Cho G., Kim W., Kwun S.*//Solid State Comm. 1988. V. 68. №. 1. P. 1043-1046.
4. *Hyun S., Kim Y., Kim M., Koh J., Park B., Kim W.*//J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 6113-6117.
5. *Youn H., Kim Y., Kim H., Kim W., Kwun S.*// Solid State Comm. 1989. V. 69. №.12. P. 1195-1196.
6. *Ark S., Im M., Im J., Park B., Koh J., Kim W.//* Phys. stat. sol. 1995. V. 187. P. 253-256.
7. *Cho I., Min B., Joo S.W., Sohn Y.*//Mater. Lett. 2012. V.86. P.132–135.

# ОЦЕНКА ВКЛАДА В МОЩНОСТЬ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ДОЗЫ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРРИТОРИЙ ЮГА РОССИИ ОТ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

**Е.С. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.С. Иванов, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева.**
*Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону Зорге, 5*
elena19031@mail.ru

В работе представлены данные по мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения на территориях Северного Кавказа. Показано, что основной вклад в общую годовую эффективную дозу гамма-излучения дают три основные дозообразующие радионуклида, что составляет примерно 1/3 от всей дозы. Вклад в эффективную дозу от природного газа радона и его продуктов распада составляет от 7 до 40%. Вклад от вторичного космического излучения увеличивается с высотой над уровнем моря и варьирует в пределах от 11 до 43%.

# EVALUATION OF THE CONTRIBUTION IN THE CAPACITY OF AN EQUIVALENT DOSE OF GAMMA RADIATION FROM NATURAL SOURCES ON THE TERRITORIES OF SOUTH OF RUSSIA

**E.S. Shapovalova, S.G. Gordienko, E.S. Ivanov, F.S. Arislanova, V.K. Kubrina, R.V. Troichenko, E.V. Dergacheva, E.A. Buraeva.**
*Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don Sorge 5.*

This work presents the data on the equivalent dose of gamma radiation in a few regions of South of Russia. The largest contribution to the annual equivalent dose of gamma radiation allows cosmogenic component, while the leading contribution of the analyzed streams of particles belongs to photons. An important contribution to the annual dose are soil radionuclides, such as $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K. A significant contribution to the total annual effective dose of gamma radiation given three main dose-forming radionuclides, which is about 1/3 of the total dose. Depending on radon areas contribute to the effective dose of natural gas radon and its decay products range from 7 to 40%.The contribution of the secondary cosmic radiation increases with height above sea level, which ranges from 11 to 43%.

Любая форма жизни в течение своего жизненного периода подвержена воздействию ионизирующего излучения (радиации) за счет природных источников излучения, деятельности предприятий, которые используют техногенные источники ионизирующих излучений и радиоактивные выпадения, образовавшиеся в результате аварий и испытаний ядерного оружия [1]. Суммарная доза облучения, воздействию которой подвергается человек, складывается от внутреннего и от внешнего облучения [2].

Работа посвящена оценке вклада в мощность эквивалентной дозы гамма-излучения от природных источников. Мощность эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения 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». Для измерения объемной удельной активности радона использовали радиометр радона РРА-01М-03. Для проведения расчётов плотности потоков электронов, протонов, нейтронов и γ-квантов в заданном энергетическом диапазоне использовано программное обеспечение «Parma». В таблице 1 представлено распределение МЭД на территориях Юга России.

Таблица 1 – Распределение МЭД гамма-излучения

| Параметр | Ростовская область | Горная Адыгея | Северная Осетия, Дигория | Кабардино - Балкария, пики Чегет и Терскол | Краснодарский Край |
|---|---|---|---|---|---|
| Среднее, мкЗв/ч | 0,144 | 0,124 | 0,214 | 0,252 | 0,156 |

| Параметр | Ростовская область | Горная Адыгея | Северная Осетия, Дигория | Кабардино - Балкария, пики Чегет и Терскол | Краснодарский Край |
|---|---|---|---|---|---|
| Стандартная ошибка, мкЗв/ч | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Медиана, мкЗв/ч | 0,14 | 0,108 | 0,216 | 0,243 | 0,16 |
| Мода, мкЗв/ч | 0,162 | 0,135 | 0,216 | 0,243 | 0,15 |
| Стандартное отклонение, мкЗв/ч | 0,033 | 0,085 | 0,039 | 0,044 | 0,016 |
| Эксцесс | 0,577 | 6,39 | 0,646 | 8,054 | -0,041 |
| Асимметричность | -0,089 | 1,982 | 0,62 | 1,547 | -0,323 |
| Минимум, мкЗв/ч | 0,05 | 0,02 | 0,135 | 0,108 | 0,11 |
| Максимум, мкЗв/ч | 0,27 | 0,729 | 0,432 | 0,567 | 0,19 |
| Количество измерений, шт. | 2176 | 1011 | 3722 | 1251 | 131 |
| Уровень надежности (95,0%) | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,002 | 0,003 |

В целом, гамма-фон в регионах Юга России изменяется в широких пределах и, в основном, соответствует НРБ-99/2009 (Табл. 1). В ряде горных районов отмечаются участки, на которых МЭД превышает 0,3 мкЗв/ч.

Для учета дозы гамма-излучения от почвенных радионуклидов использовали соотношение, рекомендованное НКДАР ООН [3]:

D=0,427*Ауд(Ra)+0,662*Ауд(Th)+0,043*Ауд(K), где D – поглощенная доза гамма-излучения, Ауд. – средняя удельная активность. Для перевода поглощенной дозы гамма-излучения D (нГр/ч) в H – эффективную дозу (мЗв/год) использовали соотношение, рекомендованное [5]:H = D*3,15576*1010 мЗв/год

Таблица 2 – Оценка мощности годовой эквивалентной дозы

| Регион | Высота над уровнем моря, м | Эффективная доза, мЗв | Эффективная доза от почвенных радионуклидов, мЗв/год | Вклад от почв. РН в общую дозу, % |
|---|---|---|---|---|
| Ростовская область | 0-100 | 1,13 | 0,35 | 29 |
| Краснодарский край | 500-800 | 1,22 | 0,53 | 38 |
| Горная Адыгея | 600-1100 | 1,31 | 0,48 | 44 |
| Северная Осетия, Дигория | 2000-2200 | 1,81 | 0,63 | 35 |
| Кабардино-Балкария, пики Чегет и Терскол | ~3000 | 2,19 | 0,69 | 32 |

Вклад излучения от радионуклидов земного происхождения ($^{226}$Ra, $^{232}$Th и $^{40}$K) в эффективную дозу гамма-излучения для разных территорий и в зависимости от высоты над уровнем моря составляет 19 - 43%. При этом, максимальный вклад в дозу дают почвенные радионуклиды в высокогорных районах Краснодарского края (1160-2320 м над уровнем моря) и горной Адыгеи (500-800 м).

Для расчета мощности эквивалентной дозы гамма-излучения от вторичного космического излучения (от электронов, протонов, нейтронов и фотонов) использовалась следующая формула:

$$H = \int_{E_1}^{E_2} dEJ(E,h)N(E)$$

где J (E, h) – поток частиц с энергией E на высоте h (частиц/МэВ*см2*с);N(E) –дозовый коэффициент на единичный флюенс ($0{,}3\times10^{-11}$, $7{,}5\times10^{-11}$ и $2{,}08\times10^{-11}$Зв*см2/частиц – для электронов и протонов, нейтронов, фотонов соответственно) [2, 6]. Интервалы интегрирования для электронов, протонов и нейтронов: от 10-7 МэВ до 106 МэВ, для фотонов - от 0,005 МэВ до 20000 МэВ.

Таблица 3 – Оценка мощности годовой эквивалентной дозы от космогенного излучения

| Район | Высота над уровнем моря, м | МЭД, мЗв/год | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Нейтроны | Протоны | Электроны | Гамма-кванты (фотоны) |
| Ростовская область | 0-100 | 0,0004 | 0,1233 | 0,0022 | 0,0039 |
| Краснодарский край | 500-800 | 0,0004 | 0,12 | 0,0021 | 0,0037 |
| Горная Адыгея | 600-1100 | 0,0005 | 0,1278 | 0,0023 | 0,0041 |
| Северная Осетия, Дигория | 2000-2200 | 0,0019 | 0,3853 | 0,0258 | 0,0173 |
| Кабардино-Балкария, пики Чегет и Терскол | 3050 | 0,0042 | 0,7261 | 0,0267 | 0,0329 |

Вклад излучения от вторичного космогенного излучения (электроны, протоны, нейтроны и гамма-кванты (фотоны)) в годовую дозу гамма-излучения для разных территорий и в зависимости от высоты над уровнем моря составляет очень достаточно большой процент, особенно, на высокогорных территориях.

Для оценки вклада в годовую дозу от радона авторы [7] предлагают следующую модель интенсивности ионообразования от $^{222}$Rn:

$$q_{Rn}=kRn,$$

где Rn- концентрация $^{222}$Rn, Бк/м$^3$, k- коэффициент, показывающий, сколько пар ионов образуется в 1 см$^3$ за 1 с при одном α-распаде, то есть при Rn= 1Бк/м$^3$ (1 Бк = 1 распад/с). Коэффициент $k=E/\omega\tau\approx0{,}2$пар ионов/с*Бк, где E – энергия α-частиц (3 МэВ), ω≈33 эВ - средняя энергия ионообразования, τ≈3,8 дней - период полураспада $^{222}$Rn [4].

Таблица 4 – Интенсивность ионообразования и мощность эквивалентной дозы в приземном слое воздуха от $^{222}$Rn

| Район | Высота над уровнем моря, м | Объёмная активность $^{222}$Rn, Бк/м$^3$ | Интенсивность ионообразования | МЭД, мкЗв/год |
|---|---|---|---|---|
| Ростовская область | 0-100 | 45 | 9 | 0,15 |
| Краснодарский край | 500-800 | 140 | 28 | 0,47 |
| Горная Адыгея | 600-1100 | 140 | 28 | 0,47 |
| Северная Осетия, Дигория | 2000-2200 | 150 | 30 | 0,5 |
| Кабардино-Балкария, пики Чегет и Терскол | 3050 | 40 | 8 | 0,13 |

В целом интенсивность ионообразования и мощность эквивалентной дозы гамма-излучения максимальна на территориях с высоким содержанием радона. Вклад в годовую дозу варьирует в пределах от 13% до 46 %.

При распространении ионизирующих лучей среда ионизируется. ионизация среды вызывает физические и химические изменения в ней, которые могут быть зарегистрированы и измерены. При измерении мощности эквивалентной дозы гамма излучения проводится контроль за облучением населения, находящегося на загрязненной территории оценивается.

На рис.1. представлены вклады от различных источников в общую мощность эквивалентной дозы гамма-излучения в зависимости от высоты над уровнем моря




Рис.1. Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения территорий Юга России

Значительный вклад в общую годовую эффективную дозу гамма-излучения дают три основные дозообразующие радионуклида – $^{226}$Ra, $^{232}$Th и $^{40}$K, что составляет примерно 1/3 от всей дозы. В зависимости от радоноопасности территорий, вклад в эффективную дозу от природного газа радона и его продуктов распада составляет от 7 до 40%. Вклад от вторичного космического излучения увеличивается с высотой над уровнем моря, который варьирует в пределах от 11 до 43%. При более детальном изучении полученных диаграмм, можно заметить, что с увеличением высоты территориального расположения исследуемого объекта, увеличивается влияние и вклад космогенной составляющей. Вклады иных источников в МЭД, таких как продукты распада радиоактивных семейств урана, тория, актиноурана, составляют в различных регионах 14-40%.

Список литературы:


1. *Иванов В.И.* Курс дозиметрии. Учебник. 4-е издание. М.: Энергоатомиздат, 1988. – 200с.
2. СанПин 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Утверждены и введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г.Г. Онищенко от 7 июля 2009 г № 47 с 01 сентября 2009 г.
3. *Fasasi M.K. //* Southwest Nigeria. Nucl. Instrum. and Methods. 2003. №505. P.449–453.
4. *Sabyasachi P., Rao D.D., Sarkar P.K. //* Applied Radiation and Isotopes. 2012. №70. P.2569–2580
5. НКДАР ООН (Научный комитет Организации Объединенных Наций по действию атомной радиации). Источники, эффекты ириски ионизирующего излучения. Доклад Генеральной Ассамблеи, с приложениями, Нью-Йорк. 1988.
6. *Моисеев А.А., Иванов В.И.* Справочник по дозиметрии и радиационной гигиене.– М.: Энергоатомиздат, 1990. – 336 с.
7. *Березинский, Н.А. //* Геология и геофизика Юга России. 2011. № 2. С. 14-21.

# НОВЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BiFeO_3$ – «$PbFeO_3$»

**А.В. Шевчук[1], С.П. Кубрин[2], Н.М. Новиковский[2], А.В. Назаренко[3], Ю.В. Кабиров[1], А.Г. Рудская[1], М.Ф. Куприянов[1]**

*[1] Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия*

*[2] Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, Россия*

*[3] Южный научный центр Российской академии наук, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, Россия*

*e-mail: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru*

В работе приведены результаты исследований химического состава, микроструктур, структур и магнитных свойств твердых растворов (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» с $x$=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50. Обсуждаются концентрационные зависимости структурных характеристик и их зависимости от температур синтеза.

# NEW MULTIFERROIC BASED ON $BiFeO_3$ – «$PbFeO_3$» SOLID SOLUTIONS

**A.V. Shevchuk[1], S.P. Kubrin[2], N.M. Novikovsky[2], A.B. Nazarenko[3], Yu.V. Kabirov[1], A.G. Rudskaya[1], M.F. Kupriyanov[1]**

*[1] Southern Federal University, The Department of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

*[2] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

*[3] Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia*

*e-mail: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru*

The results of studies of the chemical composition, microstructure, structure and magnetic properties of solid solutions (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» with $x$ = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50. We discuss the concentration dependences of the structural characteristics and their dependence on the synthesis temperature.

## Введение

Среди общего разнообразия существующих мультиферрроиков большой интерес представляет феррит висмута $BiFeO_3$, потому что он является хорошо изученным сегнетоэлектриком. $BiFeO_3$ представляет собой перовскит, с ромбоэдрически искаженной структурой, с достаточно высокими температурами фазовых переходов ($T_K$ = 1098 K, $T_N$ = 643 K). Пространственная группа – *R3c*.

В $BiFeO_3$ ионы $Bi^{3+}$ являются основной причиной возникновения сегнетоэлектричества – у них есть инертная 6*s* электронная пара. Таким парам свойственна высокая поляризуемость – необходимое условие для возникновения сегнетоэлектричества. Наглядно появление поляризации можно представить как процесс упорядочения таких электронных пар в одном направлении.

Соединений потенциально пригодных для создания мультиферроиков не так много. Так, для создания магнитного упорядочения при достаточно высоких температурах необходимо присутствие в составе сложного оксида большого количества магнитных ионов, таких как $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$, $Mn^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{2+}$. Условия существования структуры типа перовскита определяют возможным встраивание указанных ионов лишь в *B*-подрешётку структуры $ABO_3$. Кроме того, необходимость усиления пьезоэлектрической активности делает предпочтительным использование в качестве *A*-катионов сегнетоактивных ионов – $Pb^{2+}$ и/или $Bi^{3+}$.

В работе [1] сегнетоэлектрические свойства свинцовых окислов со структурой перовскита (ОСП) объясняются образованием ассиметричных электронных конфигураций,

описываемых комбинацией *s*- и *p*-атомных состояний, характерных для атома Pb ($6s^26p^2$) отмечается, что аналогичные возможности имеются и у атомов Bi ($6s^26p^3$) и Tl ($6s^26p$).

Свинец и висмут являются тяжелыми ионами, и 6*s*-орбитали являются более стабильными, чем 6*p*-орбитали, это означает, что ионы $Pb^{2+}$ и $Bi^{3+}$ являются стабильными. Тем не менее, внешняя $6s^2$ электронная орбиталь имеет относительно большую радиальную протяженность, что делает ионный радиус большим, и это уменьшает степень перекрытия 6*p*-орбиталей орбиталями ближайших соседних анионов. Такое уменьшение перекрытия приводит к снижению прочности связи *A–B*. Гибридизация 6*s* и 6p орбиталей, которая заключается в энергетическом расщеплении этих орбиталей, приводит к поляризации электронов внешних орбиталей, так что эффективный ионный радиус значительно меньше по одну сторону от катионов, чем по другую. Это позволяет формироваться гораздо более прочной связи на одной стороне катиона, и энергия, возникающая за счет этой связи, может быть больше энергии гибридизации, необходимой для поляризации ядра. Именно по этой причине ионы $Pb^{2+}$ и $Bi^{3+}$ стабилизируются в большинстве кристаллов с ассиметричной анионной координацией.

Наличие ионов Fe в подрешетке типа *B* обеспечит магнитные свойства твердых растворов (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$».

## Эксперимент

***Твердофазный синтез.*** Составы твердых растворов (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» с $0.05 \le x \le 0.30$ и шагом $\Delta x = 0.05$ и $x = 0.50$ приготовлялись методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовались оксиды висмута ($Bi_2O_3$), железа ($Fe_2O_3$) и свинца (PbO) квалификации не хуже «ч.д.а.». Перед приготовлением соответствующих стехиометрических смесей данные реактивы проверялись методом рентгеноструктурного анализа. Синтез образцов системы (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа проводился обжигами при температурах $T_1$ = 700 °C (3 час.) и $T_2$ = 750 °C (3 час.).

***Микроструктура.*** Исследования микроструктуры образцов системы (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» проведены методом сканирующей лазерной микроскопии на сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700 (фиолетовый, 408 нм). Измерения образцов проведены при увеличении x1000 и x3000.

***Рентгеноспектральный анализ.*** Химический состав образцов проверялся на рентгенфлуоресцентном TXRF-спектрометре РФС-001 с детектором Amptek с энергетическим разрешением приблизительно 180 эВ.

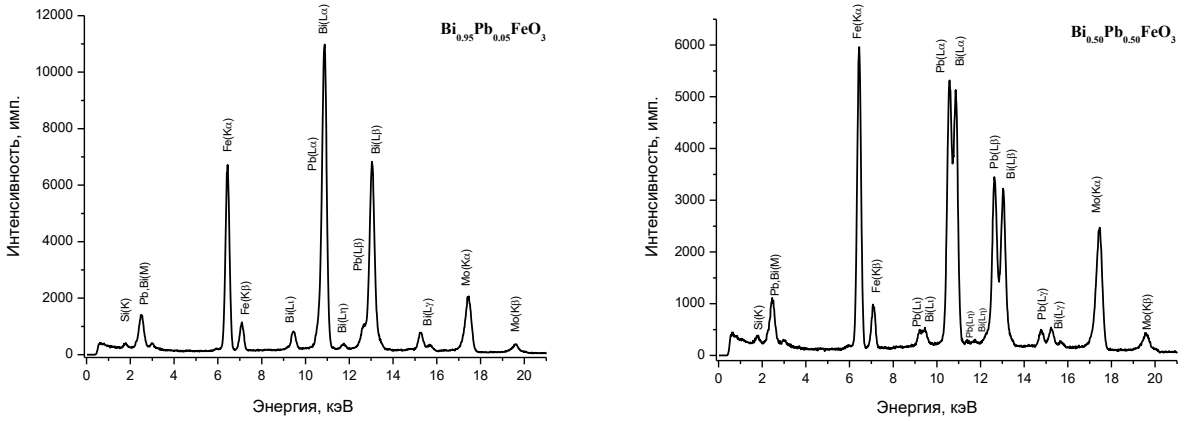
***Рентгеноструктурный анализ.*** Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М ($CuK_\alpha$–излучение, Ni фильтр) с фокусировкой по Бреггу-Брентано ($\theta - 2\theta$). Регистрация дифракционных профилей проводилась в интервале углов $20 \le 2\theta \le 60$ ° в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульсов в каждой точке $\tau$ = 2 с.

***Мессбауэровская спектроскопия.*** Мессбауэровские спектры измерены на спектрометре MS1104Em. В качестве источника γ-квантов использовался Co57 в матрице хрома. Изомерные химические сдвиги определены относительно металлического $\alpha$-Fe.

## Результаты и их обсуждение

1. Химический состав образцов, отожженных при $T_1$ = 700 °C и $T_2$ = 750 °C, показал, что они характеризуются тем же соотношением содержания Bi и Pb, которое было заложено в исходные смеси оксидов.

На рисунке 1 (*a*, *b*) в качестве примеров представлены спектры рентгеновской флуоресценции составов с $x = 0.05$ и $x = 0.5$, синтезированных при $T_2$ = 750 °C.

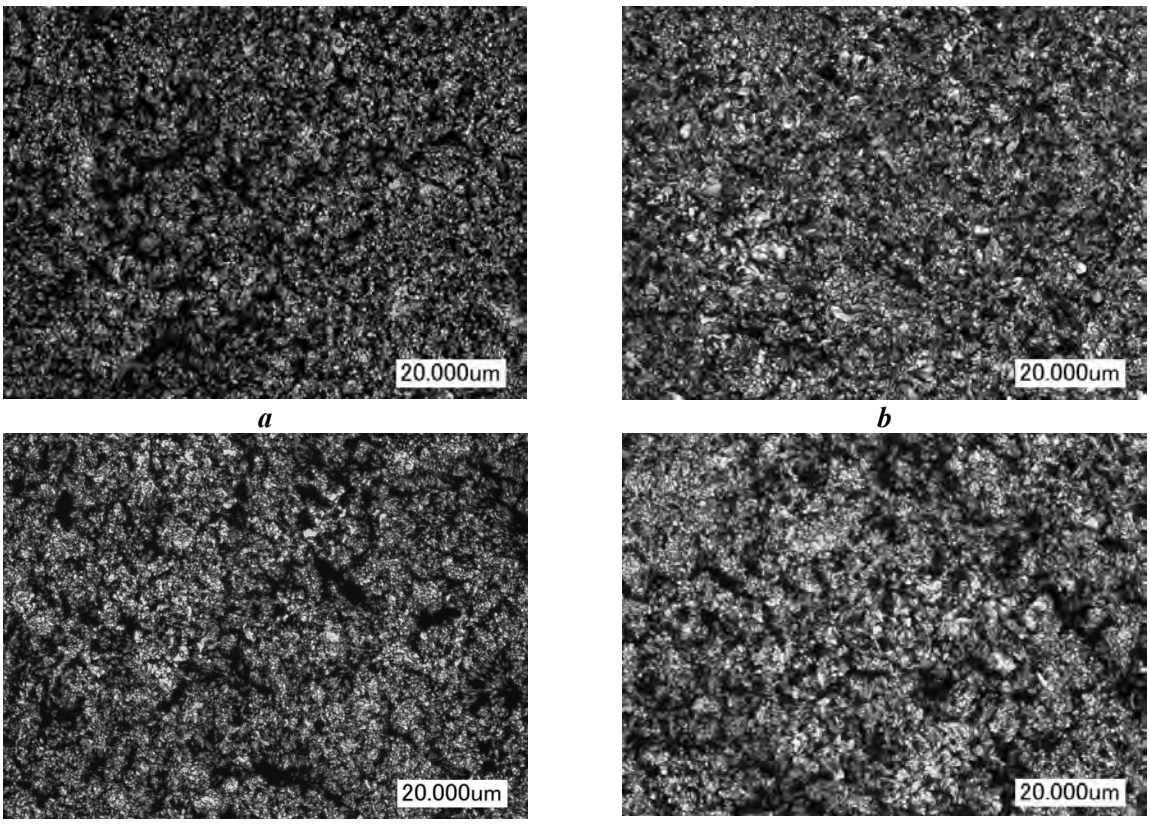



***a*** ***b***

Рисунок 1 – Рентгенфлуоресцентные спектры (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» после обжига при $T_2$ = 750 °C: *a* – $x$ = 0.05; *b* – $x$ = 0.50.

2. На рисунке 2 (*a* – *d*) приведены фотографии микроструктур составов (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» с $x$ = 0.05 и $x$ = 0.30 после отжигов при $T_1$ = 700 °C (*a*, *c*) и $T_2$ = 750 °C (*b*, *d*).

В некоторых образцах есть крупные зерна (4 – 5 мкм). В составах с $x$ = 0.05 и $x$ = 0.30 с повышением температуры отжига наблюдается довольно заметное увеличение количества «крупных» зерен. Для других составов (с $x$ = 0.10 и $x$ = 0.20) увеличение температуры отжига не приводит к заметным изменениям размеров кристаллитов.




***a*** ***b***

***c*** ***d***

Рисунок 2 – Фотографии микроструктур составов (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» с $x$ = 0.05 и $x$ = 0.30 после отжигов при $T_1$ = 700 °C (*a*, *c*) и $T_2$ = 750 °C (*b*, *d*).

3. На рисунке 3 (*a*, *b*) показаны рентгендифракционные профили составов системы (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» после обжигов при $T_1$ = 700 °C и $T_2$ = 750 °C, соответственно. Все дифракционные профили использовались для уточнения структур существующих в образцах фаз. На рисунке 4 для примера показан результат обработки экспериментального профиля состава 0.85$BiFeO_3$ – 0.15«$PbFeO_3$» после обжига при $T_2$ = 750 °C.

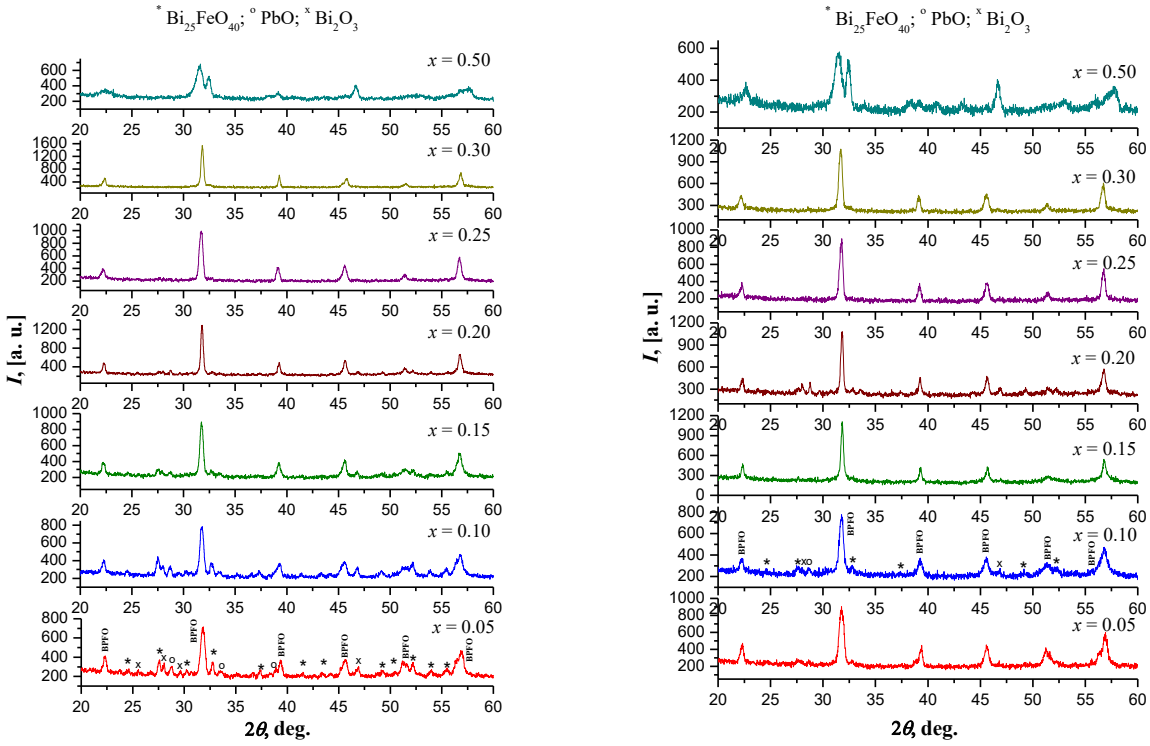



Рисунок 3 – Рентгендифракционные профили (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$»: *a* – после обжига при $T_1$ = 700 °C; *b* – после обжига при $T_2$ = 750 °C.

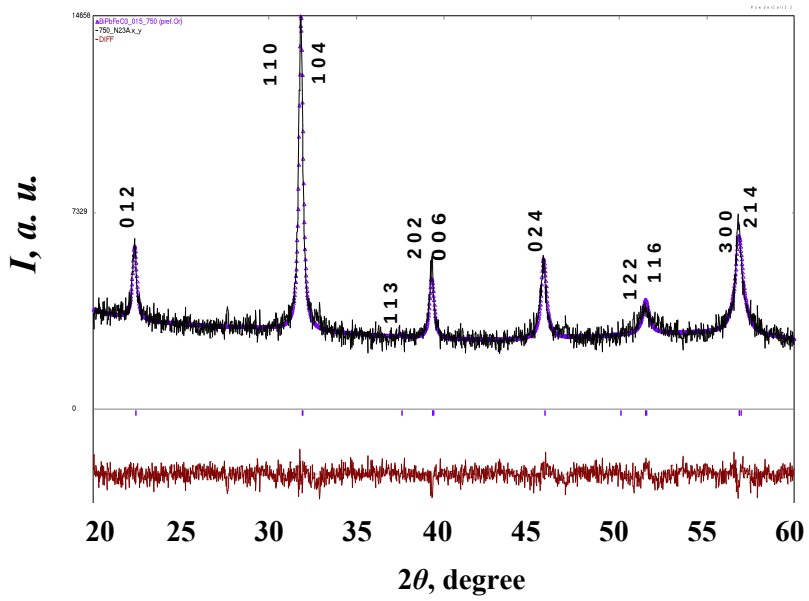



Рисунок 4 – Результаты обработки экспериментального рентгендифракционного профиля состава 0.85$BiFeO_3$ – 0.15«$PbFeO_3$» после обжига при $T_2$ = 750 °C.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов системы (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$», приготовленных при разных температурах обжига представлены в таблицах 1 и 2. В них приведены структурные характеристики образующихся основных перовскитовых и примесных фаз: симметрия, параметры элементарных ячеек и профильные факторы недостоверности.

Таблица 1 – Структурные характеристики фаз, образующихся в составах (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» (указаны значения концентраций *x*), после обжига при $T_1$ = 700 °C; параметры ячеек указаны в Å; объемы ячеек на одну «молекулу» *AB*$O_3$ указаны в Å$^3$; содержание фаз в образцах указано в %. Точность определения параметров составляла 0.001 Å.

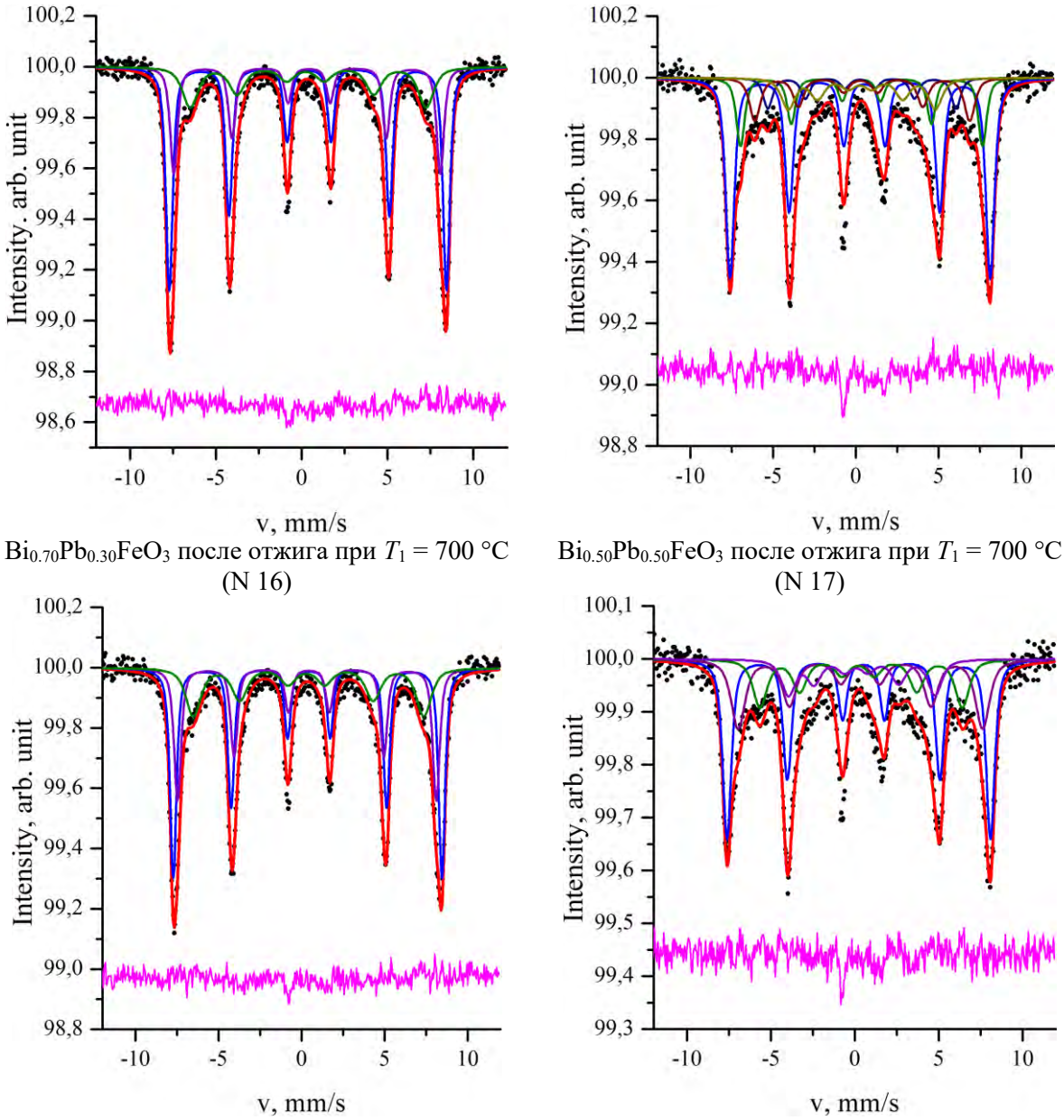
| | ***x* = 0.05** | ***x* = 0.10** | ***x* = 0.15** | ***x* = 0.20** | ***x* = 0.25** | ***x* = 0.30** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***AB*O$_3$ (*R3c*)** | *a* = 5.592<br>*c* = 13.844<br>*V* = 62.47<br>*C* = 74 % | *a* = 5.601<br>*c* = 13.819<br>*V* = 62.58<br>*C* = 61 % | *a* = 5.609<br>*c* = 13.708<br>*V* = 62.26<br>*C* = 80 % | *a* = 5.605<br>*c* = 13.719<br>*V* = 62.21<br>*C* = 88 % | *a* = 5.592<br>*c* = 13.709<br>*V* = 61.87<br>100 % | *a* = 5.588<br>*c* = 13.708<br>*V* = 61.77<br>100 % |
| **$Bi_2O_3$, PbO, $Bi_{25}FeO_{40}$** | *C* = 26 % | *C* = 39 % | *C* = 20 % | *C* = 12 % | – | – |
| **$R_p$, %** | 6.4 | 6.1 | 5.5 | 5.7 | 5.7 | 5.6 |

Таблица 2 – Структурные характеристики фаз, образующихся в составах (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» (указаны значения концентраций *x*), после обжига при $T_2$ = 750 °C; параметры ячеек указаны в Å; объемы ячеек на одну «молекулу» *AB*$O_3$ указаны в Å$^3$; содержание фаз в образцах указано в %. Точность определения параметров составляла 0.001 Å.

| | ***x* = 0.05** | ***x* = 0.10** | ***x* = 0.15** | ***x* = 0.20** | ***x* = 0.25** | ***x* = 0.30** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***AB*O$_3$ (*R3c*)** | *a* = 5.581<br>*c* = 13.840<br>*V* = 62.22<br>*C* = 82 % | *a* = 5.587<br>*c* = 13.797<br>*V* = 62.17<br>*C* = 87 % | *a* = 5.606<br>*c* = 13.709<br>*V* = 62.18<br>*C* = 100 % | *a* = 5.612<br>*c* = 13.729<br>*V* = 62.10<br>*C* = 75 % | *a* = 5.598<br>*c* = 13.715<br>*V* = 62.04<br>*C* = 100 % | *a* = 5.595<br>*c* = 13.710<br>*V* = 61.93<br>*C* = 100 % |
| **$Bi_2O_3$, PbO, $Bi_{25}FeO_{40}$** | *C* = 18 % | *C* = 13 % | – | *C* = 25 % | – | – |
| **$R_p$, %** | 5.7 | 5.8 | 5.8 | 6.3 | 6.1 | 5.5 |

Таким образом, исследования структур твердых растворов (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$», приготовленных при $T_1$ = 700 °C и $T_2$ = 750 °C, показывает, что во всех составах при комнатной температуре реализована основная перовскитовая ромбоэдрическая фаза *R*3*c*. С увеличением *x* объем элементарных ячеек закономерно уменьшается. В образцах, как правило, присутствует примесь кубической фазы $Bi_{25}FeO_{40}$.

4. Мессбаэровские спектры образцов (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*«$PbFeO_3$» с *x*=0.30, 0.50, измеренных при комнатной температуре, показаны на рисунке 5. Спектры представляют собой суперпозицию различного числа секстетов, параметры которых приведены в таблице 3. Параметры секстетов отличаются от параметров мессбауэровских спектров, измеренных для $BiFeO_3$ [2, 3]. Изомерные химические сдвиги во всех спектрах соответствуют ионам $Fe^{3+}$ [4] в различных кислородных окружениях.




$Bi_{0.70}Pb_{0.30}FeO_3$ после отжига при $T_1$ = 700 °C (N 16)

$Bi_{0.50}Pb_{0.50}FeO_3$ после отжига при $T_1$ = 700 °C (N 17)

$Bi_{0.70}Pb_{0.30}FeO_3$ после отжига при $T_2$ = 750 °C (N 26)

$Bi_{0.50}Pb_{0.50}FeO_3$ после отжига при $T_2$ = 750 °C (N 27)

Рисунок 5. – Мессбауэровские спектры образцов керамики $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$, измеренные при комнатной температуре.

Спектр образца N 16 состоит из трех секстетов. Секстет *S*1 обладает изомерным сдвигом 0.4 мм/с что соответствует состоянию $Fe^{3+}$ в октаэдрическом окружении. Небольшое значение квадрупольного смещения ($\varepsilon$=-0.08) свидетельствует о наличие слабого искажения кислородных октаэдров. Величина изомерного сдвига секстета *S*3 характерна для ионов $Fe^{3+}$ с координационным числом 5, что свидетельствует о наличии кислородного дефицита. Кроме того высокое значение величина квадрупольного смещение указывает на сильные искажения кислородных полиэдров. Компонента *S*2 обусловлена ионами $Fe^{3+}$ находящихся в кислородных октаэдрах. Относительно высокая, по сравнению с компонентой *S*1, величина квадрупольного смещения, указывающая на более значительные искажения кислородных октаэдров, позволяет предположить, что указанные октаэдры непосредственно граничат с кислородными полиэдрами компоненты *S*3. Различие в величинах магнитных сверхтонких полей на ядрах $Fe^{57}$ связано с несколькими различными вкладами в поле, обусловленными следующими обменными взаимодействиями: $Fe_{Окт}$–O–$Fe_{Окт}$, $Fe_{Окт}$–O–$Fe_{Pol}$, и $Fe_{Pol}$–O–$Fe_{Pol}$ [5, 6]. Большие

значения ширин линий мессбауэровских спектров, по-видимому, вызваны неоднородностями в кислородном окружении $Fe^{3+}$. То есть, в образцах имеются наборы кислородных октаэдров и полиэдров окружающих ионы $Fe^{3+}$, каждый из которых слегка отличается от остальных. Таким образом, компонента представляет некоторый «усредненный» кислородный октаэдр или полиэдр. Аналогичная картина наблюдается для мессбауэровского спектра образца N 26.

В спектрах образцов N 17 и N 27 наблюдается другая картина. Так компонента *S*1 обладает более низкими значениями $\delta$ и $B_{eff}$ по сравнению с аналогичной компонентой образца N 16. Кроме того, *S*1 обладает большим значением ε, что указывает на сильное искажение кислородных октаэдров. Все это позволяет предположить, что данная компонента соответствует ионам $Fe^{3+}$ в кислородных октаэдрах, граничащих с кислородными полиэдрами с более низким координационным числом. Компоненты *S*2, *S*3, *S*4 и *S*5 соответствуют ионам $Fe^{3+}$ в кислородных полиэдрах с координационным числом 5. Различия между данным компонентами связно в основном со степенью искажения полиэдров. Низкие значения $B_{eff}$ у компонент *S*3, *S*4, *S*5 вероятно обусловлены низким значением температуры магнитного фазового перехода.

Таким образом, в образцах керамики $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$ ($x$=0.30, 0.50) ионы железа находятся только в состоянии $Fe^{3+}$, а зарядовая компенсация при замещении ионов $Bi^{3+}$ на ионы $Pb^{2+}$ осуществляется через образование кислородных вакансий.

Таблица 3 – Параметры мессбауэровских спектров образцов керамики $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$ ($x$=0.30, 0.50) измеренных при комнатной температуре: $\delta$ – изомерный химический сдвиг; $\varepsilon$ – квадрупольное смещение; $B_{eff}$ – эффективное магнитное поле на ядрах $Fe^{57}$; $S$ – площадь компонент спектра; $G$ – ширина линий спектра, $\chi^2$ – критерий Пирсона.

| Образец | Компонента | $\delta$, mm/c | $\varepsilon$, mm/c | $B_{eff}$, T | $S$, % | $G$, mm/c | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N 16 | *S*1 | 0.40 | -0.08 | 50.1 | 52 | 0.48 | 1.616 |
| | *S*2 | 0.37 | -0.12 | 48.2 | 27 | 0.51 | |
| | *S*3 | 0.30 | 0.16 | 42.7 | 21 | 1.01 | |
| N 17 | *S*1 | 0.39 | -0.26 | 48.8 | 49 | 0.62 | 1.691 |
| | *S*2 | 0.34 | 0.01 | 45.4 | 18 | 0.61 | |
| | *S*3 | 0.34 | 0.10 | 40.3 | 13 | 0.77 | |
| | *S*4 | 0.31 | 0.12 | 35.3 | 8 | 0.65 | |
| | *S*5 | 0.31 | 0.10 | 27.6 | 12 | 1.00 | |
| N 26 | *S*1 | 0.40 | -0.08 | 50.1 | 49 | 0.50 | 1.441 |
| | *S*2 | 0.38 | -0.12 | 48.1 | 26 | 0.54 | |
| | *S*3 | 0.35 | 0.12 | 43.0 | 25 | 1.18 | |
| N 27 | *S*1 | 0.38 | -0.28 | 48.7 | 41 | 0.61 | 1.335 |
| | *S*2 | 0.32 | 0.02 | 45.3 | 27 | 0.99 | |
| | *S*3 | 0.30 | 0.16 | 37.5 | 18 | 1.00 | |
| | *S*4 | 0.30 | 0.32 | 27.2 | 14 | 1.00 | |

## Заключение

Проведен синтез составов твердых растворов (1-$x$)$BiFeO_3$ – $x$«$PbFeO_3$» и их комплексное изучение разными методами (рентгенфлуоресцентный анализ, рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская спектроскопия, сканирующая лазерная микроскопия, диэлектрическая спектроскопия).

Согласно [7], замещения ионов висмута на свинец может приводить к большой анизотропии связи этих катионов с кислородами ближайшего окружения, чему будет соответствовать значительная спонтанная деформация, обусловленная смещениями катионов висмута и свинца.

**Благодарности**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: темы №№ 1927, 2132, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Литература**

1. Orgel L.E. / J. Chem. Soc. – 1959. – V. 1959. – P. 3815-3819.
2. В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. Локальные состояния ионов железа в мультиферроиках $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 45-48.
3. I.A. Verbenko, Yu.M. Gufan, S.P. Kubrin, A.A. Amirov, A.A. Pavelko, V.A. Aleshin, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, I.A. Osipenko, D.A. Sarychev, and A.B. Batdalov. 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 Sciences: Physics. 2010. V. 74. P. 1141-1143.
4. F. Menil. Systematic Trends of the $^{57}Fe$ Mossbauer Isomer Shifts in ($FeO_n$) and ($FeF_n$) Polyhedra // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763-789.
5. A.S. Sigov, V.S. Pokatilov, A.O. Konovalova, V.V. Pokatilov. Studying Local Structural, Valence, and Magnetic States of Iron Ions in $Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$ Perovskite // Doklady Physics. 2013. V. 58. P. 438-441.
6. N.L. Huang, R. Orbach, E. Siminek, J. Owen, D.R. Taylor. Cation-Cation Interaction Contributions to the Hyperfine Interaction. The «Supertransferred Hyperfine Interaction» // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 383-390.
7. J.B. Goodenaugh, and J.M. Longo. 3 Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskiterelated compounds // Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. / Ed. K.-H. Hellwege. Group III / Vol. 4a. Berlin – Heidelberg – N.Y.: Springer-Verlag, 1970. P. 207-262.

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ В ИНТЕРВАЛЕ $0 \le T \le 500$ °C

**Шилкина Л.А., Гринь П.Г., Дудкина С.И., Хасбулатов С.В., Резниченко Л.А.**
*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,*
*Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, Россия*
*e-mail: lid-shilkina@yandex.ru*

Методом порошковой рентгеновской дифракции проведено высокотемпературное исследование твердого раствора $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, в интервале ($293 \le T \le 773$) K. Анализ профилей рентгеновских линий показал, что фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу происходит в интервале $333 < T \le 383$ K. При $T$=338 K, объем ячейки уменьшается скачком, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Во всем температурном интервале наблюдается модуляция структуры только вдоль направлений <100> и <110>. Модуляция может соответствовать концентрационной волне, длина которой равна расстоянию между кластерами новой фазы, богатой Sr, в матрице $BaTiO_3$.

# X-RAY RESERCH SOLID SOLUTION $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ IN THE RANGE $0 \le T \le 500$ ° C

**Shilkina L.A., Grin' P.G., Dudkina S.I., Khasbulatov S.V., Reznichenko L.A.**
*Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail: lid-shilkina@yandex.ru*

High-temperature study of solid solution $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ in the interval ($293 \le T \le 773$) K by powder X-ray diffraction was carried. Analysis of the X-ray line profiles showed that the phase transition from tetragonal to cubic phase occurs in the interval $333 < T \le 383$ K. At T = 338 K, the cell volume decreases abruptly, indicating that the phase transition of the first kind. In the all temperature range modulation of the structure is observed only along the directions <100> and <110>. The modulation may correspond to the wave concentration, the length of which is equal to the distance between the clusters of a new phase rich Sr, in BaTiO3 matrix.

## Введение

В [1] мы показали, что в системе $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ при комнатной температуре, в отличие от общеизвестного фазового перехода из тетрагональной (Т) в кубическую (К) фазу при $x \approx 0.30$ [2], имеет место переход в более низкосимметричную фазу, названную нами псевдокубической (Пск). Переход из Пск фазы в кубическую по нашим данным происходит при $x \approx 07$. В [3] авторами построена теоретическая фазовая диаграмма системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, согласно которой в результате спинодального распада твердые растворы (ТР) в интервале $\approx 0.30 \le x \le \approx 07$ представляют собой смесь двух равновесных кубических ТР с близкими параметрами ячейки. В таком случае Пск фаза является не низкосимметричной фазой, а соответствует ыводам [3]. Прилегающие к крайним компонентам системы ТР имеют кластерную морфологию и находятся в метастабильной фазе. В метастабильной области, по мнению авторов, вблизи $BaTiO_3$ даже при очень малых концентрациях Sr возникают Sr-богатые компактные кластеры, почти чистого $SrTiO_3$. Аналогичная ситуация наблюдается вблизи $SrTiO_3$, но кластеры состоят из ТР с большим содержанием Ba, почти чистого $BaTiO_3$. В преддверии спинодального распада положение кластеров в структуре должно соответствовать концентрационнй волне, что при большом различии параметров кристаллической решетки титанатов бария и стронция непременно приведет к появлению сателлитов на рентгенограммах ТР. Данная работа является продолжением проведенного в [1] исследования и, возможно, позволит получить корреляцию с выводами, сделанными в [3].

## Экспериментальная часть

ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ изготовлен двухстадийным твердофазным синтезом и спеканием по обычной керамической технологии из карбонатов $BaCO_3$, $SrCO_3$ и оксида $TiO_2$. Температуры

синтеза и спекания следующие: $T_1$=1423 K, $T_2$=1443 K, изотермическая выдержка в обоих случаях τ=4 час., $T_{сп}$=1673 K, τ =2 час.

Высокотемпературное исследование ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ в интервале (293≤*T*≤773) K выполнено на дифрактометре АДП-1 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{K\alpha}$ излучения. Скорость подъема температуры произвольная, точность стабилизации температуры в камере составляла ± 1 *K*, изотермическая выдержка – 15 мин. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике [4], ошибка измерения параметров составляет, $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002\text{-}0.004)$ Å, $\Delta V = \pm 0.05$ Å$^3$, где *a, b, c, V* –параметры и объем ячейки. Длину волны модуляции Λ рассчитывали по формуле $\Lambda = \left|(1/d_{hkl} - 1/d_c\right|^{-1}$, где $d_{hkl}$ и $d_c$ - межплоскостные расстояния основной линии и сателлита, соответственно [5].

**Результаты и их обсуждение**

При комнатной температуре ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ имеет Т симметрию с параметрами ячейки: *a*= 3.979 Å, *c*=4.002 Å, объем ячейки, *V*=63.29 Å$^3$. На рис.1 приведены температурные зависимости структурных параметров *a, c, V* и полуширин $B_{111}$, $B_{200}$ рентгеновских линий 111, 200, штриховыми линиями показана область Т→ К фазового перехода. Римскими цифрами на рис. 1 обозначены температурные интервалы, в которых *V* ячейки не изменяется (инварный эффект, ИЭ), штрихпунктирными линиями обозначены температуры, при которых происходит изменение наклона *V*(*T*).

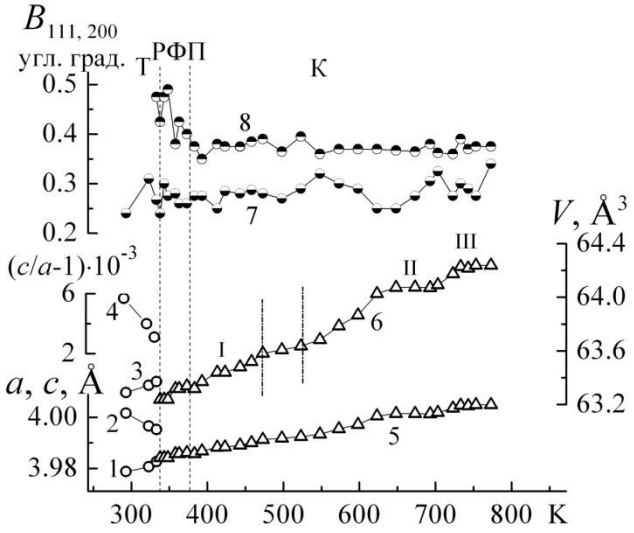



Рис. 1. Зависимости от температуры параметров тетрагональной ячейки: *a* (1), *c* (2), объема *V* (3), *c*/*a* (4), кубической ячейки: *a* (5), *V* (6), полуширин рентгеновских линий 111, $B_{111}$ (7), 200, $B_{200}$ (8) твердого раствора $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Римскими цифрами обозначены области инварного эффекта, штрихпунктирными линиями отмечены температуры, при которых зависимость *V* (*T*) меняет наклон.

Фаза с Т симметрией существует в интервале 293≤*T*<338 K, при *T*=338 K объем ячейки уменьшается скачком на величину $\Delta V$ = -0.13 Å$^3$, что свидетельствует о переходе первого рода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую К фазу. Однако дифракционная картина в интервале 338≤*T*≤373 K не соответствует кубической фазе, профиль линии $(200)_к$ остается асимметричным со следами Т искажения ячейки вплоть до *T*=373 °C. В этом же температурном интервале скачками продолжает уменьшаться $B_{200}$. По данным измерения температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости температура Кюри ТР равна 338 K и совпадает с температурой скачка *V*. Размытие дифракционной картины при фазовом переходе позволяет предположить, что ТР не является однородным, но включает в себя нанообласти, отличающиеся химическим составом и, как следствие, параметрами и объемом ячейки от исходной фазы. На рис. 1 фаза, существующая в интервале 333<*T*≤373 K, обозначена как псевдокубическая (Пск), К фаза расположена в интервале 373<*T*≤773 K. Как видно на рис. 1, в К фазе наблюдается аномальное поведение зависимостей $B_{111}(T)$, $B_{200}(T)$ и $V(T)$. Первые

увеличиваются при некоторых температурах, а $V(T)$ помимо инварного эффекта (ИЭ), обычно наблюдаемого при температурном или морфотропном фазовых переходах [6, 7], имеет ещё 3 области постоянства (на рис. 1 обозначены римскими цифрами). Тщательный анализ дифракционной картины позволил связать эти аномалии с нарушением дальнего порядка в структуре ТР.

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм, включающие отражения $(111)_к$, $(200)_к$ $(220)_к$ при разных температурах. На рисунке видно, что при комнатной температуре мультиплет $(200)_к$, который при тетрагональном искажении ячейки должен состоять из двух линий 002 и 200, в данном ТР состоит из трёх линий– двух 002 и одной 200.

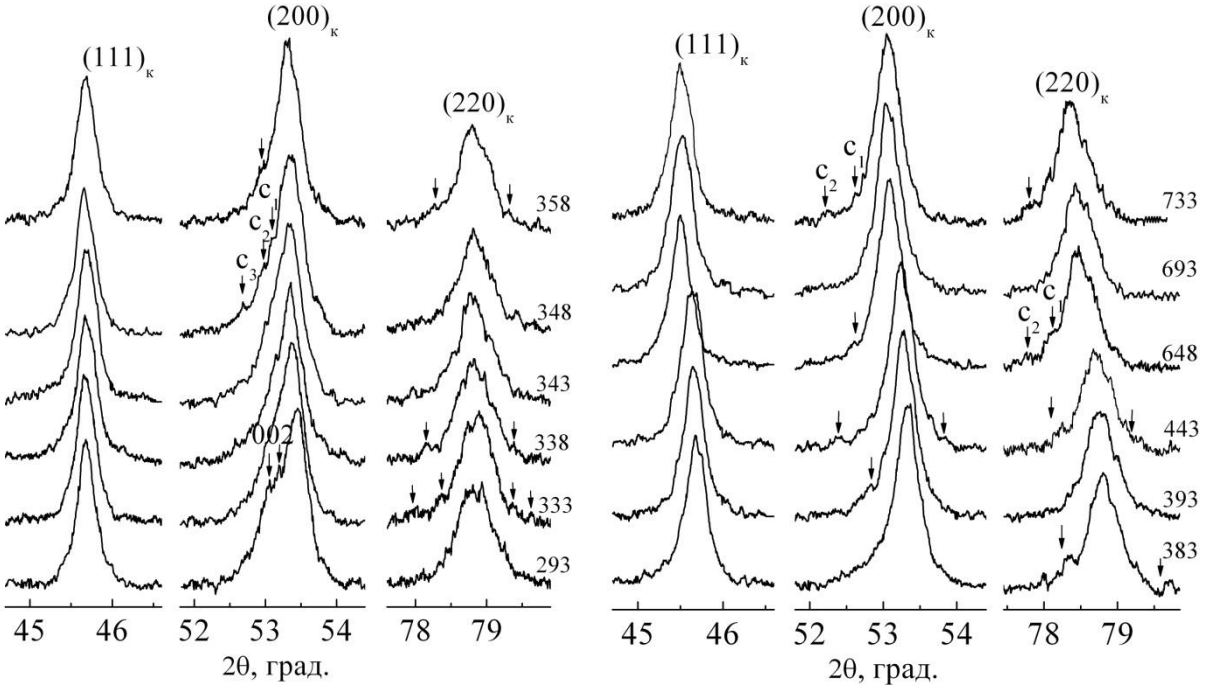



Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, включающие дифркционные линии $(111)_к$, $(200)_к$, $(220)_к$ твердого раствора $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ при разных температурах.

Аналогичный эффект наблюдали авторы в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, [6-10], он характеризует такое состояние структуры, при котором одновременно сосуществуют две фазы с одинаковой симметрией, но немного отличающимися параметрами ячейки. В нашем случае различаются параметры $c$ (на рис. 1 при 20 °С приведен средний параметр $c$). С повышением температуры это различие исчезает, и расщепленная линия 002 становится одиночной (рис. 2, 323 К). На рентгенограммах хорошо видна модуляция структуры во всем температурном интервале. При одних температурах она выражена в виде размытых диффузных максимумов на крыльях рентгеновских линий (например, при 403 К $\lambda\approx245$ Å), при других - они трансформируются в четкие сателлиты (например, при 413 К $\lambda\approx400$ Å. В Пск фазе при 348 К на профиле линии 200 со стороны меньших углов θ выделяются три пика, что является признаком длинноволновой модуляции структуры. Такая картина наблюдается авторами впервые, как правило, модуляция проявляется сателлитами в области крыльев рентгеновских линий или на некотором расстоянии от последних, но не на самом профиле. Если пики при $T$=348 К рассматривать как сателлиты отражения 200 $c_1$, $c_2$, $c_3$, то отвечающие им длины волн модуляции равны, соответственно, $\Lambda_1$=545 Å, $\Lambda_2$=363 Å, $\Lambda_3$=181 Å. Видно, что $\Lambda_1=3\Lambda_3$, а $\Lambda_2=2\Lambda_3$, из чего следует, что в структуре ТР присутствуют как доменоподобная, так и синусоидальная модуляции. Признаком первой является присутствие сателлита нечетного порядка, признаком второй– присутствие сателлита четного порядка. На рис. 2 также видно, что на рентгенограммах модуляция проявляется только в направлениях <100> и <110>, в одном из них, или в обоих одновременно, а в направлении <111> она практически отсутствует. Из этого можно заключить, что с ростом температуры дальний порядок в этом направлении сохраняется, а смещение $Ti^{4+}$ из центра октаэдра мало изменяется или амплитуда колебания смещений мала. Модулируется же, главным образом,

положение ионов бария и стронция в кристаллической решетке ТР. Об этом говорят и сателлиты, расположенные на профиле линии со стороны меньших углов θ. Известно, что асимметрия диффузной картины является признаком корреляции беспорядков смещения и замещения [5]. Действительно, $Ba^{2+}$ и $Sr^{2+}$ сильно отличаются ионными радиусами (R $Ba^{2+}$= 1.38 Å, R $Sr^{2+}$ = 1.20 Å при к.ч. 6 по Белову-Бокию [11]) и рассеивающими способностями (f $Ba^{2+}$=42.5, f $Sr^{2+}$ =27,7 при sin θ/λ= 0.25, угол θ соответствует отражению 200, λ–длина волны рентгеновского излучения [10]). Как показано в [12], при корреляции беспорядков положения и замещения диффузное рассеяние усиливается со стороны меньших углов θ относительно основной рентгеновской линии в том случае, если ион, обладающий большей рассеивающей способностью, имеет и больший радиус. Ионы $Ba^{2+}$ и $Sr^{2+}$ в полной мере соответствуют этому условию. Поскольку ТР содержит 20 мол. % Sr, можно предположить, что в массиве, содержащем, в основном, атомы бария, равномерно распределены нанообласти с большим содержанием атомов стронция. Наше предположение согласуется с выводами, сделанными в работе [3], посвященной теоретическому построению фазовой диаграммы системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Авторы установили, что термодинамическими свойствами данной системы продиктован спинодальный распад этих ТР при понижении температуры определенным образом. Согласно предложенной фазовой диаграмме, ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ расположен в предшествующей распаду метастабильной фазе, в которой, могут образовываться наноразмерные агрегаты с большим содержанием Sr, почти чистого $Sr\ TiO_3$, в прилегающей к $BaTiO_3$ области и с большим содержанием атомов Ba, почти чистого $BaTiO_3$, в области, близкой к $SrTiO_3$. Спинодальный распад характеризуется упорядоченным расположением выделений новой фазы с явными признаками модуляции [13], соответствующей синусоидальной концентрационной волне. Эта волна распространяется вдоль «упругомягких» направлений кристаллической решетки, что и привело к появлению сателлитов на дифрактограммах ТР только рядом с линиями 200 и 220. Можно отметить, что наиболее спокойно структура ведет себя в интервале 443<*T*< 648 K, при температурах ниже и выше этого интервала появляется многоволновая модуляция или уменьшается её длина волны. Не совсем понятно, вследствие чего периодически диффузная картина вблизи основных рентгеновских линий становится симметричной, то есть исчезает корреляция беспорядков смещения и замещения. Этот вопрос требует дальнейшего осмысления.

## Заключение

Высокотемпературное рентгенографическое исследование показало, что

– ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ в интервале 333<*T*≤383 K испытывает T→K фазовый переход;

– Скачок объёма ячейки Δ*V*= -0.13 $Å^3$ при *T*=338 K говорит о первородности фазового перехода;

– Асимметрия профиля рентгеновской линии $(200)_к$ со следами T искажения ячейки в интервале 333<*T*≤383 K свидетельствует о размытии фазового перехода;

– Асимметричные сателлиты на профиле рентгеновской линии $(200)_к$ в при 348 K указывают на существование в структуре ТР доменоподобной и синусоидальной модуляции;

– Во всем температурном интервале изменение диффузной картины наблюдается только вдоль «упругомягких» направлений <100> <110>.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о кластерной морфологии структуры ТР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ и коррелируют с выводами, сделанными в [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая и проектная части гос. задания).: тема № 1927 «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона, характеризующихся особыми электрическими, магнитными и сегнетоэластическими свойствами (моно-, поликристаллы, низко- и наноразмерные гетеросистемы, фононная керамика, композиты); тема 213.01-2014/012-ВГ «Неупорядоченные системы с ионами 3d-металлов: фазовые состояния твердых растворов, структура кластерных, доменных комплексов и наноразмерных областей, проявляющих пьезоэлектрический и магнитоэлектрический эффекты. Новые материалы для энергонезависимых устройств памяти произвольного доступа»; Задание № 3.1246.2014/К

«Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли» – к интеллектуальным материалам».

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Список литературы**

1. Шилкина Л.А., Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И.. Рентгенографическое исследование твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ в интервале $0 \le x \le 1$ при комнатной температуре. // Сб-к трудов Второго Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). 2-6 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2013. Выпуск 2. Том II. С. 287-295.
2. В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. Фазовая диаграмма системы $BaTiO_3$-$SrTiO_3$. // ФТТ, Т. 37, № 8, С. 2476-2480 (1995).
3. D. Fuks, S. Dorfman, S. Piskunov, and E. A. Kotomin. *Ab initio* thermodynamics of BacSr(1−c)TiO3 solid solutions. // Phys. Rev. B **71**, 014111- 9 (2005).
4. Фесенко Е.Г. Семействоперовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 604 с.
6. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазообразование в приморфотропной области системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твёрдых растворов // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 958-965.
7. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазовая $x$–$T$ - диаграмма реальных твёрдых растворов системы$(1-x)$ $PbZrO_3 - x$ $PbTiO_3$ $(0.37 \le x \le 0.57)$ // ФТТ. 2008. Т. 50. № 8. С. 1469-1475.
8. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // Ceramics International. (March 2013). V.39, №2, P.1285-1292
9. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., and Dudkina S. I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): High temperature x-ray diffraction studies. Complete $x$-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // Ceramics International (2013). V. 39. No 3. P. 2889-2901.
10. Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0 \le x \le 1.00$). // ФТТ 2015. Т. 57. № 4. С. 712-726.
11. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 491 с.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Гос. Изд-во Физ.-мат. литературы. 1961. 864 с.
13. Н.М. Антонов, В.В. Гусаров, И.Ю. Попов, Модель спинодального распада фаз в условиях гиперболической диффузии. //ФТТ, Т. 41, вып. 5, С. 907-909 (1999).

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $A_3NbO_7$ (*A* – La, Bi, Y)

**М.Ш. Шиманьянга[1], Ю.В. Кабиров[2], А.Г. Рудская[2], М.Ф. Куприянов[2]**
*[1] Университет Замбии, 10101, Лусака, Замбия*
*[2] Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия*
musengeshimz@ymail.com

При разных температурах синтезированы образцы $La_3NbO_7$, $Bi_3NbO_7$, $Y_3NbO_7$. Определены структурные параметры при комнатной температуре после разных температур обжига.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF $A_3NbO_7$ (*A* – La, Bi, Y) COMPOUNDS

***M.S. Shimanyanga[1], Yu.V. Kabirov[2], A.G. Rudskaya[2], M.F. Kupriyanov[2]***
*[1] University of Zambia, 10101, Lusaka, Zambia,*
*[2] Southern Federal University, The Department of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
musengeshimz@ymail.com

At different temperatures were synthesized $La_3NbO_7$, $Bi_3NbO_7$, $Y_3NbO_7$. The structural parameters at room temperature after different calcination temperatures.

Среди возможных соединений в системе *A*–Nb–O (La, Bi, Y) наибольший интерес представляют составы $ANbO_4$ и $A_3NbO_7$ [1-11]. Как показали ранее проведенные исследования физических свойств таких соединений в них наблюдаются эффекты проводимости анионов. Такая проводимость описана в $La_3NbO_7$. Структура $La_3NbO_7$ (как и структуры $Bi_3NbO_7$, $Y_3NbO_7$) являются производными от структур типа флюорита. Вакансии по кислороду в составах типа $ANbO_4$ обуславливают в них высокую протонную проводимость.

Образцы данных соединений приготовлялись методом твердофазных реакций при температурах синтеза от 780 до 1150 °С и временах обжига от 3 до 8 часов. Структурные параметры приготовленных образцов определялись по рентгендифракционным профилям, полученным в геометрии Брэгга-Брентано с использованием CuKα–излучения. Набор экспериментальных данных между $20 \le 2\theta \le 60$ град. с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02$ град. и временем набора импульсов в каждой точке дифракционного профиля 2 с. Обработка дифракционного профиля проводилась методом полнопрофильного анализа с помощью компьютерной программы PowderCell 2.4. Дифракционные максимумы были широкими, что свидетельствовало о малости областей когерентного рассеяния.

Параметры элементарных ячеек оказались весьма близкими к параметрам определенных ранее флюоритоподобных фаз.

Соединение $Bi_3NbO_7$ по литературным данным может быть либо тетрагональным либо кубическим. При температурах 800-900 °С в этом соединении происходит фазовый переход между данными фазами.

В настоящей работе мы изучили эти процессы путем анализа структурных параметров после разных температур отжига. Интересно отметить, что тетрагонально – кубический переход в $Bi_3NbO_7$ происходит при 950 °С в течение 20 – 30 минут.

Изменения электропроводности в разных отмеченных фазах связывается с перераспределением кислородных вакансий, что приводит к возрастанию подвижности свободных носителей зарядов.

Изучение характера температурных зависимостей проводимостей исследованных соединений в зависимости от температур отжига образцов и зависимостей объемов ячеек от типа и концентрации вакансий позволит подтвердить или опровергнуть модели зависимостей электропроводности от вакансионных состояний.

На рисунке 1 (*a–d*) представлены дифракционные профили $A_3NbO_7$ (*A* – La, Bi, Y). В образцах $La_3NbO_7$ и $Y_3NbO_7$ помимо основной фазы присутствует примесь в виде оксидов $La_2O_3$ и$Y_2O_3$, соответственно.

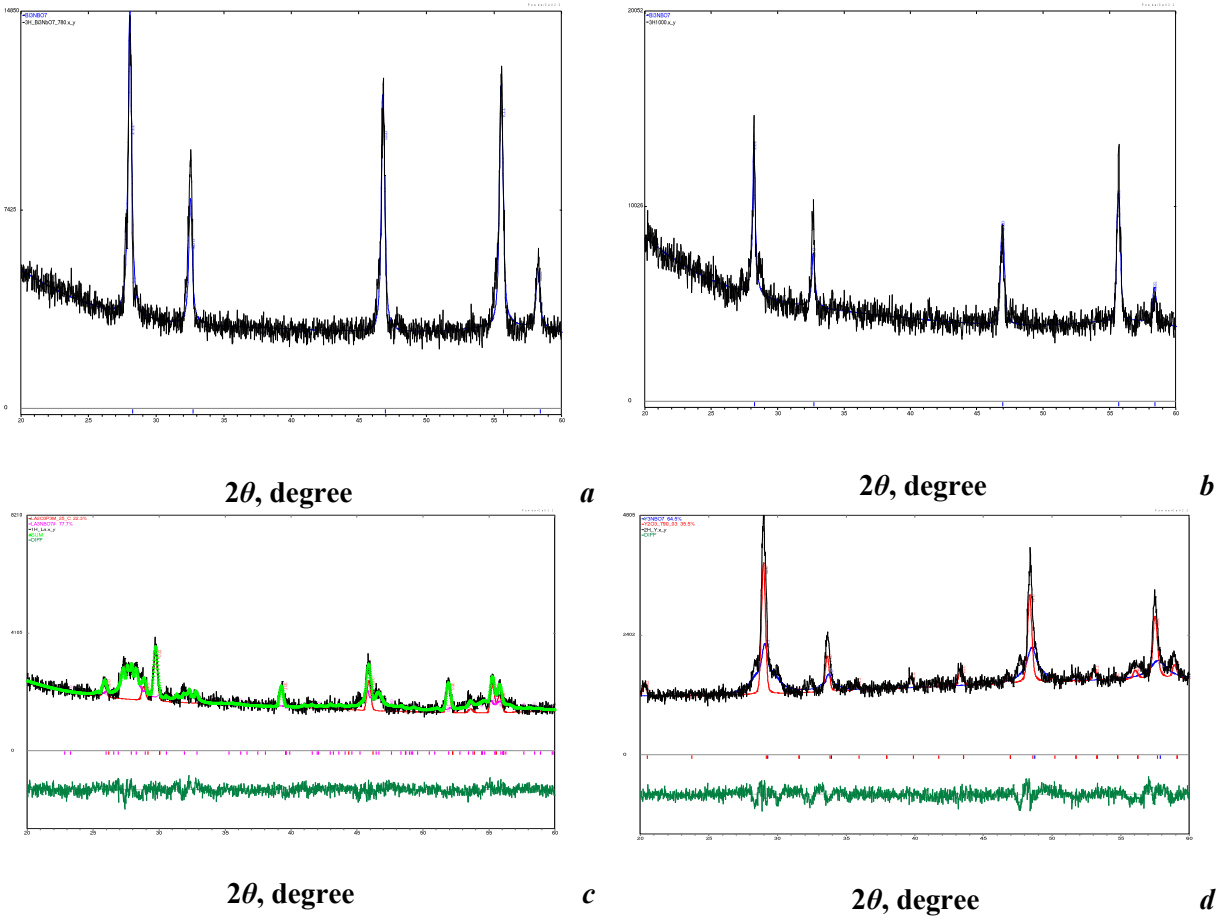



Рисунок 1 – Экспериментальный и теоретический рентгендифракционные профили соединений $A_3NbO_7$ после разных температур обжига: *a* – $Bi_3NbO_7$ ($T_1$=780ºC, τ = 8 ч); *b* – $Bi_3NbO_7$ ($T_2$=1000ºC, τ = 3 ч); *c* – $La_3NbO_7$ ($T_1$=1150ºC, τ = 3 ч); *d* – $Y_3NbO_7$ ($T_1$=1150ºC, τ = 3 ч)

Установлено, что соединения $Bi_3NbO_7$ и $Y_3NbO_7$ кристаллизуются с флюоритоподобной структурой с симметрией *F*4/*m*-32/*m* (№ 225). Параметры элементарных ячеек у $Bi_3NbO_7$ *a* = 5.467 Å и у $Y_3NbO_7$ *a* = 5.280 Å. Основная фаза синтезированного $La_3NbO_7$ – орторомбическая с симметрией *Cmcm* (№ 63) с параметрами элементарной ячейки *a* = 11.196, *b* = 7.634 и *c* = 7.787 Å является структурой типа веберита.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## Список публикаций

1. Castro A., Aguado E., Rojo J.M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J. // Materials Research Bulletin. 1998. V. 33 (1). P. 31.
2. Wang X.P., Corbel G., Kodjikian S., Fang Q.F., Lacorre P. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3338.
3. Жук Н.А., Лютоев В.П., Чежина Н.В. // Известия Коми научного центра УрО РАН. Сыктывкар. 2015. Выпуск 2 (22). С. 19.
4. Cai L., Nino J.C. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2263.
5. Chesnaud A., Braida M.-D., Estrade S., Peiro F., Tarancon A., Morata A., Dezanneau G. // J. Europ. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 3051.

6. Siqueira K.P.F., Soares J.C., Granado E., Bittar E.M., Paula A.M., Moreira R.L., Dias A. // J. Solid State Chem. 2014. V. 209. P. 63.
7. Wang X.-P., Cheng Zh.-J., Fang Q.-F. // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24 (4). P. 1013.
8. Valant M., Jancar B., Pirnat U., Suvorov D. // J. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2829.
9. Jurkschat K., Sarin P., Siah L.F., Kriven W.M. // JCPDS - International Centre for Diffraction Data. 2004. V. 47. P. 357.
10. Bhuiyan M.S., Paranthaman M., Sathyamurthy S., Goyal A., Salama K. // J. Mater. Res. 2005. V. 20 (4). P. 904.
11. Ковязина С.А., Переляева Л.А., Леонидов И.А., Бахтеева Ю.А. // ЖСХ. 2003. Т. 44 (6). С. 1057.

# ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Pb В БУРОЗЕМАХ РАВНИННЫХ И ГОРНЫХ ОБЛАСТЕЙ

**Г.В. Шипкова, Т.М. Минкина, Ю.А. Федоров, Д.Г. Невидомская**
*Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии,*
*344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1*
*тел.: 8(863) 243-30-94, E-mail: galina_shipkova@mail.ru*

В работе сопоставлены накопление и распределение Pb в буроземах равнинных и горных областей, выявлены особенности и влияющие факторы. Изучены 6 разрезов почв: 2 в горной территории Кавказского заповедника, 4 на равнинных территориях Полистовского заповедника.Содержание Pb в буроземах горных областей превышает содержание металла в равнинных областях в 3,5 раза. Особенно высокие содержания Pb в буроземе темном тяжелосуглинистом. Установлено, что фактор рельефа влияет на профильное распределение Pb в условиях горного почвообразования.

# FEATURES OF ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF PB IN CAMBISOL OF PLAINS AND MOUNTAIN AREAS

**G.V. Shipkova, T.M. Minkinf, Yu. F. Fedorov, D.G. Nevidomskaya**
*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*

FEATURES OF ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF PB IN CAMBISOL OF PLAINS AND MOUNTAIN AREAS

In this paper the concentration and distribution of Pb in cambisols of plant and mountain regions are compared and defining factors are studied. 6 soil profiles including within Kavkazsky reserve mountain region and 4 of Polistovsky reserve plant area were set up investigated. Pb contents in mountain cambisols 3,5 times exceed ones of plant cambisols. Higher concentrations of Pb were observed in clayic cambisol. It was found that relief influenced on profile distribution of Pb in mountain soil-forming conditions.

Введение. В связи с тем, что свинец является одним из наиболее приоритетных и опасных загрязняющих веществ [1, 5], определение его содержания в почвах крайне необходимо. Точкой отсчета для нормирования нагрузки на окружающую среду могут служить содержания Pb в незагрязненных почвах. При этом важно определение региональных фоновых содержаний данного элемента в определенном типе почв конкретных территорий. Это связано с тем, что различные минералогические и химические особенности почв оказывают влияние на распределение в них металлов [7].

Встречаются отдельные работы по содержанию микроэлементов, в частности Pb, в буроземах [2, 3, 4, 6, 7, 8]. В нашей стране данному вопросу уделено меньшее внимание, есть единичные данные. Сравнения содержания Pb в буроземах равнинных и горных областей Европейской территории России ранее не проводилось.

В связи с этим, цель данной работы – сопоставление накопления и распределения Pb в буроземах равнинных и горных областей, выявление особенностей и влияющих факторов.

Объекты и методы. Объектами исследования являются уникальные ненарушенные антропогенной деятельностью особо охраняемые природные территории. Было выбрано 6 разрезов, в том числе 2 в окрестностях Кавказского и 4 на территории Полистовского заповедника.

Участок исследования №1 расположен в окрестностях Кавказского заповедника рядом с пос. Никель, Республика Адыгея, на границе умеренного и субтропического климатических поясов. Почвообразующими породами для буроземов служат желто-бурые глины и элювий горных пород. Буроземы формируются на высотах от 500 до 1800 м н.у.м. под дубовыми, грабовыми, пихтовыми, еловыми и буковыми лесами.

В окрестностях Кавказского заповедника, рядом с пос. Никель заложены разрезы: в нижней части склона (разрез №1) и на склоне (разрез №2) восточной экспозиции. Растительность представлена буково-грабовым лесом со слабо развитым кустарниково-травянистым покровом. Лесная подстилка состоит из слаборазложившегося опада листьев, который более развит на участке разреза №1. Согласно классификации почв России (2004) почвы относятся к буроземам: бурозем типичный малогумусный среднемощный среднесуглинистый на элювии горных пород (разрез №1) и бурозем темный среднегумусный маломощный тяжелосуглинистый на желто-бурых глинах (разрез №2).

Второй участок на территории Полистовского заповедника Псковской области, в умеренном климатическом поясе. Почвообразующими породами служат красно-бурый моренный суглинок, флювиогляциальные моренные пески. Буроземы формируются на хорошо дренированных возвышенностях. Почвы разрезов, заложенных в верхней (разрез №3) и нижней (разрез №4) части склона минерального острова Криман, сформированы под дубовым с примесью липы лесом, с развитым опадом из листьев. Разрез №4 заложен на минеральном острове Темный, занятом ельником разнотравно-кустарничковым. Почвы разрезов 3,4,5 представлены буроземами типичными малогумусными маломощными легкосуглинистыми на среднесуглинистых моренных отложениях. Разрез №5 заложен в нижней части склона минерального острова Алексеевский, на окраине болотного массива и занятом ельником примесью березы с растительным опадом из листьев.

Методы исследования включали полевые и лабораторные. Заложены полнопрофильные разрезы. Отобраны образцы по генетическим горизонтам. Отбор, транспортировка и подготовка проб почвы проведены согласно требованиям ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 28168-89. Валовое содержание Pb в образцах почв исследовали методом рентген-флуоресцентного анализа на спектроскане «МАКС-GV». Гранулометрический состав почв определяли методом «пипетки» по Н.А. Качинскому, содержание гумуса в почве – по методу И.В. Тюрина. Повторность измерений трехкратная. Полученные данные обработаны статистически.

Результаты и обсуждение. Установлены диапазоны содержаний Pb в буроземах равнинных и горных областей. Для Кавказского заповедника они варьировали от 23,0 до 54,6 мкг/г, в среднем составляя 37,8 мкг/г, превышая аналогичные показатели для Полистовского заповедника более, чем в 3,5 раза. Буроземы Полистовского заповедника содержали от 2,32 до 29,7, в среднем – 10,2 мкг/г Pb. Высокие содержания Pb в буроземах Кавказского заповедника связаны с химическим составом пород, на которых сформированы почвы. Особенно высокие содержания Pb в буроземе тяжелосуглинистом (с содержанием физической глины (ФГ) от 43,2 до 56,5%).

Максимальные содержания Pb наблюдаются в гор. ВМС и С (рис. 1). Горизонт ВМС характеризуется увеличением содержания ила вследствие оглинивания, что также способствует увеличению содержания в нем микроэлементов, в том числе Pb.

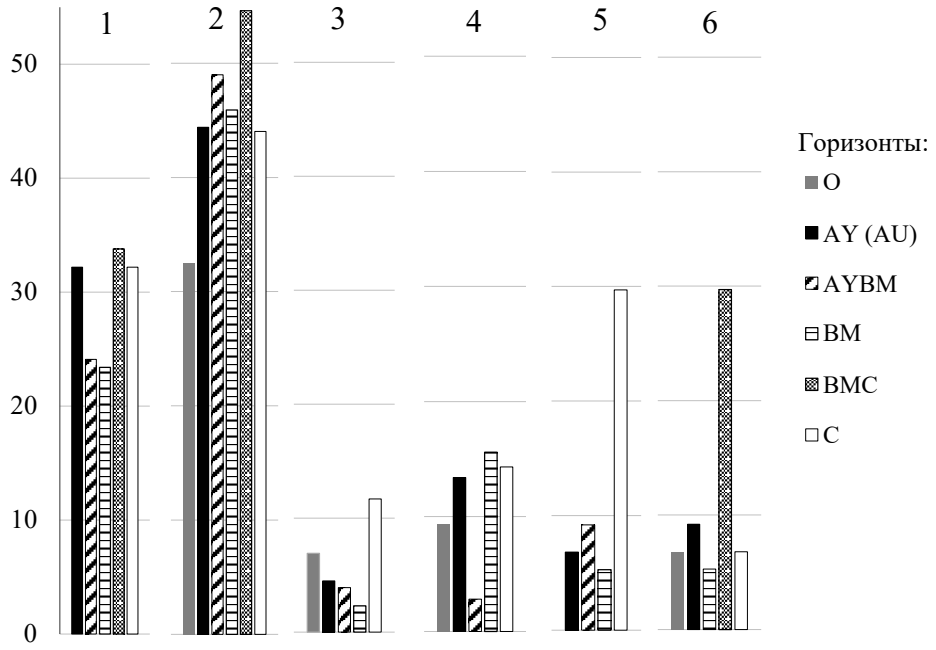



Рисунок 1. Распределение содержаний Pb по профилю бурых лесных почв. 1-6 – номера разрезов

Анализ распределения Pb по профилю буроземов показал, что в условиях равнинных территорий данное распределение практически не зависит от рельефа (разрезы №3,4 характеризуются схожим распределением Pb по профилю). В горных районах заметно различие в распределение Pb по профилю почвы. В гор. BMC бурозема темного, расположенного в средней части склона, идет накопление Pb как из почвообразующей породы, так и биогенного поступления из верхних горизонтов. В нижней части склона внутрипрофильная миграция менее выражена. Таким образом, рельеф влияет на профильное распределение Pb в условиях горного почвообразования.

Выводы:

1. Установлено, что в буроземах Кавказского заповедника содержания Pb варьировали от 23,0 до 54,6 мкг/г, в среднем составляя 37,8 мкг/г. В буроземах Полистовского заповедника – от 2,3 до 54,0, в среднем – 20,3 мкг/г.
2. Буроземы Кавказского заповедника, особенно буроземы темные, аккумулируют Pb интенсивнее, чем буроземы Полистовского заповедника.
3. Содержание Pb в почве зависит в большей степени от состава почвообразующих пород, также имеет место биогенное поступление, которое зависит от мощности растительного опада.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 16-14-10217.*

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.1.02-83. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнений.
2. Айсина Н.Р., Абакумов Е.В, Гагарина Э.И. Буроземы горной части Жигулевского заповедника. // Самарская Лука. 2008. – Т. 17, № 1(23). – С.55-70.
3. Гагарина Э.И., Соколов Т.А., Сухачева Е.Ю. Глинистые минералы в слабо оподзоленных почвах абрадированных моренных равнин Северо-Запада России // Вестник Московского университета, Серия 17 – Почвоведение, 2014, – № 4, с.3-6.

4. Малюкова Л.С. Оптимизация плодородия бурых лесных почв и применениямине ральных удобрений при выращивании чая в условиях Черноморскогопобережья России. Докт.дисс., Сочи, 2013
5. Свинец в окружающей среде / Отв. ред. В.В. Добровольский – М.: Наука, 1987. – 180с
6. de Matos AT, Fontes MPF, da Costa LM, Martínez MA. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. Environ Pollut 2001; 111: 429-35.
7. Markovic J.; Jovic M.; Smiciklas, I. et al. Chemical Speciation of Metals in Unpolluted Soils of Different Types: Correlation with Soil Characteristics and an ANN Modelling Approach. Journal of Geochemical Exploration (2016), 165, 71-80.
8. Towett E.K., Shepherd K.D., Tondoh J.E., Winowiecki L.A., Lulseged T. Total elemental composition of soils in Sub-Saharan Africa and relationship with soil forming factors // Geoderma Regional 5, 2015, pp. 157-168.

# ТЕОРИЯ ЛАНДАУ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ТЕОРИЯ КАТАСТРОФ

**В.Б. Широков[1,2]**
*[1]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*
*[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*
*e-mail: shirokov-vb@rambler.ru*

Методы теории катастроф применяются к задаче построения устойчивого потенциала Ландау феноменологической теории фазовых переходов. Алгоритм приведения продемонстрирован на примерах с одним параметром порядка и для двух трехкомпонентных параметров порядка. Описан алгоритм построения базиса инвариантов. Показано, что при фазовых переходах второго рода восприимчивость конечна, а известный критерий применимости теории Ландау относится к методу вычисления восприимчивости.

**V. B. Shirokov[1,2]**
*[1]Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*
*[2]Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail: shirokov-vb@rambler.ru*

Catastrophe theory methods applied to the problem of constructing a stable potential of the Landau theory of phase transitions. The reduction algorithm demonstrated by one order parameter, and two three-component order parameters. Described algorithm for constructing an irreducible basis of invariants. It is shown that the the second-order phase transition susceptibility is finite and known criterion of applicability of the Landau theory to the method of calculating susceptibility refers.

Теория фазовых переходов, объясняющая причины изменения симметрии и описывающая аномалии физических свойств при фазовых переходах второго рода берет начало с фундаментальной работы Ландау "*К теории фазовых переходов I* " [1], опубликованной в 1937 году. В этой работе сформулированы основные причины происходящих изменений фазовых состояний в кристаллах, что дало толчок развитию разных направлений в теории фазовых переходов [2-6]. Выделение критической степени свободы - параметра порядка, связанного с неприводимым представлением группы симметрии кристалла, стимулировало развитие теории неприводимых представлений пространственных групп [7-10]. Анализ особенностей фазовых переходов, связанных со свойствами неприводимых представлений, привел к формулировке требований к неприводимым представлениям, которыми они должны обладать, чтобы наблюдались (или нет) требуемые особенности [3-7, 10] и ссылки в них.

Аналитическое описание изменений физических свойств, происходящих при фазовых переходах в теории Ландау, связано с разложением в ряд по параметру порядка (ПП), преобразующемуся по неприводимому (одному или нескольким) представлению группы симметрии высокосимметричной фазы. Для каждой конкретной степени такое разложение, или точнее инварианты степени, легко найти, выполнив усреднение по группе. Далее нужно решать нелинейные уравнения состояния, что является не простой задачей, особенно когда число компонент параметра порядка три и более. Гуфан Ю.М. обратил внимание на то, что существует конечное число инвариантов, называемое целым рациональным базисом инвариантов, через которые можно выразить инвариант любой степени. Анализ уравнений состояния, записанных через инварианты базиса, позволил Гуфану Ю.М. выделить так называемую угловую задачу теории Ландау [11]. Решение этой задачи дает полный набор возможных соотношений между компонентами ПП, обусловленный симметрией (низкосимметричные фазы) и тем самым существенно облегчает исследование решений нелинейных уравнений состояния. Задача эта может решаться и независимо от разложения [12-14], но всегда должна предшествовать полному исследованию.

Исходная симметрия кристалла $G_0$ определяется средней плотностью распределения заряда $\rho_0$, то есть теми преобразованиями пространственных координат из $G_0$, которые не меняют $\rho_0$ . Малые изменения плотности распределения можно представить в виде

$\rho = \rho_0 + \Delta\rho$, где добавка $\Delta\rho$, если она преобразуется не по единичному представлению. определит новую, более низкую группу симметрии $G$, являющуюся подгруппой $G_0$. Разложим $\Delta\rho$ по неприводимым представлениям пространственной группы $G_0$

$$\Delta\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^n \varphi_i^n \qquad (1)$$

В (1) индекс $n$ нумерует разные неприводимые представления, индекс $i$ соответствует разным функциям $\varphi_i^n$ одного неприводимого представления. Выражение (1) в случае пространственной группы является разложением в ряд Фурье, симметризованным по группе $G_0$. Величина $\Delta\rho$ связана с критическими степенями свободы кристалла и определяет тип фазовых переходов. Величина $\Delta\rho$ может быть связана со смещениями атомов, тогда это переходы типа смещения. Частным случаем таких переходов являются вращения жестких структурных групп, например вращения октаэдров в структуре перовскита. Эти переходы называют ротационными. Если $\Delta\rho$ связана с вероятностями нахождения атомов на узлах кристаллической решетки, то это будут переходы типа упорядочения (внедрения или замещения). Если $\Delta\rho$ связана с поляризацией, то такие переходы называют сегнетоэлектрическими. Если $\Delta\rho$ связана с компонентами тензора деформации, то такие переходы называют деформационными.

Потенциал Ландау - неравновесный термодинамический потенциал $\Phi(\rho_0 + \Delta\rho)$. При рассмотрении его, как функционала от $\Delta\rho$, он должен быть инвариантен относительно группы симмерии высокосимметричной фазы $G_0$. Следуя Ландау запишем разложение

$$\Phi(\rho_0 + \Delta\rho) = \Phi(\rho_0) + \sum_n A^n \sum_i \eta_i^{(n)2} + \cdots \quad (2)$$

где для каждого физически неприводимого представления квадратичный инвариант представлен суммой квадратов. Потенциал Ландау задан на макроскопическом объеме, поэтому коэффициенты $A^{\mathrm{n}}$ представляют собой интегралы по объему от функций $\varphi_i^n$, зависящих от координат. Изменение знака коэффициента $A^{\mathrm{n}}$ при изменении внешних термодинамических параметров (температура, давление, электрическое поле...) выделяет критический параметр порядка коэффициенты $\eta_i^n$ разложения (1) с данным n. Реально по совокупности экспериментов, которые необходимо описать, мы находим параметр порядка и для него записываем феноменологический потенциал.

**Поведение восприимчивости при фазовых переходах второго рода**

Многие фазовые переходы можно описать однокомпонентным параметром порядка. Широко используемый потенциал в этом случае - классический потенциал Ландау четвертой степени

$$\Delta\Phi = a(T - T_c)\eta^2 + b\eta^4 \qquad (3)$$

Потенциал (3) должен удовлетворять условиям минимума

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial\eta} = 2\eta\left(a(T - T_c) + 2b\eta^2\right) = 0 \qquad (4)$$

$$\frac{\partial^2\Delta\Phi}{\partial\eta^2} = 2\left(a(T - T_c) + 2b\eta^2\right) + 8b\eta^2 \geq 0 \qquad (5)$$

Решение (4) при условии (5) дает следующее

$$\begin{cases} \eta = 0, & T \geq T_c \\ \eta^2 = -\dfrac{a(T - T_c)}{2b}, & T \leq T_c \end{cases} \qquad (6)$$

Рассмотрим поведение восприимчивости, то есть когда параметр порядка $\eta$ является поляризацией $p$. Запишем потенциал для этого случая

$$\Delta\Phi = a(T - T_c)p^2 + bp^4 - Ep \qquad (7)$$

тогда из уравнения состояния имеем

$$\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial p} = 0 \;\Rightarrow\; E = 2p\left(a(T - T_c) + 2bp^2\right) \qquad (8)$$

Отсюда для восприимчивости

$$\chi = \left.\frac{dp}{dE}\right|_{E\to 0} = 1/\left(\frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial p^2}\right) \qquad (9)$$

получим

$$\chi = \begin{cases} \dfrac{1}{2a(T - T_c)}, & T > T_c \\ \dfrac{1}{4a(T_c - T)}, & T < T_c \end{cases} \qquad (10)$$

Из (10) следует, что восприимчивость расходится при приближении к точке фазового перехода $\chi|_{T\to T_c} \to \infty$ . Но восприимчивость для фиксированной частоты это коэффициент пропорциональности между полем и поляризацией. Это означает, что малое изменение поля будет приводить к изменению поляризации на большую величину. Теория Ландау сформулирована для макроскопических средних величин. Считается, что это теория среднего поля. Но тогда, в силу конечной скорости распространения взаимодействия, вклад в поляризацию в данном месте будут давать все более и более отдаленные моменты времени. Следуя эргодической гипотезе (среднее по времени есть среднее по ансамблю) это означает, что вычисление восприимчивости вблизи точки фазового перехода второго рода следует вести с учетом всех возможных отклонений значений поляризации от равновесного. Такие вычисление следует вести статистическими методами.

По определению среднего значения (=угловые скобки) это есть интеграл

$$\langle f(\eta)\rangle = \frac{\int f(\eta)\exp\left(-\dfrac{\Delta\Phi(\eta)}{T}\right)d\eta}{\int \exp\left(-\dfrac{\Delta\Phi(\eta)}{T}\right)d\eta} \qquad (11)$$

где $\eta=p$ для высокосимметричной фазы и $\eta=p-p_0$ для низкосимметричной, так что $\langle\eta\rangle = 0$. Тогда для восприимчивости имеем

$$\begin{aligned} \chi = \left.\frac{\partial\langle\eta\rangle}{\partial E}\right|_{E\to 0} &= \frac{\partial}{\partial E} A\int \eta \exp\left(-\left(\frac{\Delta\Phi(\eta) - E\eta}{T}\right)\right)d\eta \\ &= \frac{A}{T}\int \eta^2 \exp\left(-\left(\frac{\Delta\Phi(\eta)}{T}\right)\right)d\eta = \frac{1}{T}\langle\eta^2\rangle \end{aligned} \qquad (12)$$

Таким образом, для вычисления восприимчивости в общем случае необходимо вычислить средний квадрат флуктуации параметра порядка. Если ограничиться в (12) в показателе экспоненты квадратичной частью при разложении $\Delta\Phi(\eta)$, как это сделано в [15, 16], то получим

$$\Delta\Phi(\eta) = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Delta\Phi}{\partial\eta^2}\eta^2 = a\left(T - T_c\right)\eta^2 = \begin{cases} a\left(T - T_c\right)\eta^2 \;\Rightarrow\; \langle\eta^2\rangle = \dfrac{1}{2a\left(T - T_c\right)}, & T > T_c \\ -2a\left(T - T_c\right)\eta^2 \;\Rightarrow\; \langle\eta^2\rangle = \dfrac{1}{4a\left(T_c - T\right)}, & T < T_c \end{cases} \qquad (13)$$

Результат (13) совпадает с (10), то есть с феноменологической теорией. В точке фазового перехода $T=T_c$ квадратичная часть отсутствует, поэтому результат (13) вблизи точки фазового перехода, а тем более в самой точке фазового перехода, неверен. При учете четвертой степени получим

$$\left\langle (\Delta\eta)^2 \right\rangle = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{T}{2b}}\left(\dfrac{uK_{3/4}\left(u^2/4\right)}{2K_{1/4}\left(u^2/4\right)} - \dfrac{u}{2}\right), & \bar{\eta} = 0, T \geq Tc \\ \sqrt{\dfrac{T}{2b}}\left(2u - \dfrac{3C_{1/2}(u) + 4uF_1(u) - 3\pi\sqrt{2u}}{6\left(uC_{1/2}(u) + C_{3/2}(u) + F_2(u)\right)}\right), & \bar{\eta}^2 = -\dfrac{a(T-Tc)}{2b},\ T \leq Tc \end{cases} \quad (14)$$

где $u = a\left|T - Tc\right| / \sqrt{2bT}$ , $K_k(x)$ – модифицированные функции Бесселя, $C_k = \pi \exp\left(-u^2/4\right) D_k\left(-u^2/4\right)$ , $D_k(x)$ –параболическая цилиндрическая функция, $F_1(u) = {}_2F_2\left(1, 3/2; 5/4, 7/4; -u^2/2\right)\sqrt{\pi u}$ , $F_2(u) = {}_2F_2\left(1/2, 1; 3/4, 5/4; -u^2/2\right)\sqrt{\pi u}$ , ${}_pF_q(\mathbf{m};\mathbf{n};x)$ – обобщенная гипергеометрическая функция. В точке фазового перехода оба выражения в (14) имеют одинаковое значение $\left\langle (\Delta\eta_c)^2 \right\rangle = \dfrac{\left(\Gamma_{3/4}\right)^2}{\pi}\sqrt{\dfrac{T_c}{2b}}$ , а вблизи имеем:

$$\left\langle (\Delta\eta)^2 \right\rangle \approx \begin{cases} \left\langle (\Delta\eta_c)^2 \right\rangle - \dfrac{a\left(\pi^2 - 2\left(\Gamma_{3/4}\right)^4\right)}{4b\pi^2}\left(T - T_c\right), & T \geq T_c \\ \left\langle (\Delta\eta_c)^2 \right\rangle - \dfrac{a^{1/2}T_c^{1/4}\Gamma_{3/4}\left(\pi^{3/2} - 2^{1/2}\left(\Gamma_{3/4}\right)^2\right)}{b^{3/4}\pi^2}\sqrt{T_c - T}, & T \leq T_c \end{cases} \quad (15)$$

На рис.1 сплошной кривой показан график поведения $\left\langle (\Delta\eta)^2 \right\rangle$ из (14).

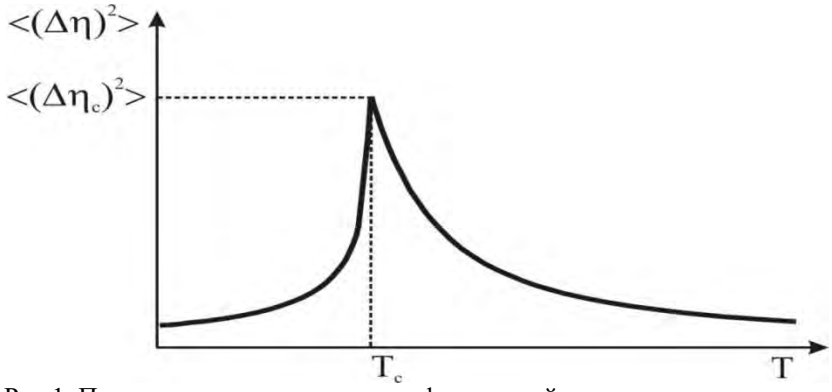



Рис.1. Поведение среднего квадрата флуктуаций параметра порядка при фазовом переходе второго рода

Таким образом, учет четвертой степени в интеграле (11) дает конечное значение восприимчивости всюду, включая саму точку фазового перехода второго рода. Следовательно, критерий применимости теории Ландау [15, 16] вблизи точек фазовых переходов второго рода следует относить не к самой теории Ландау фазовых переходов, основанной на разложении (3), а к методу вычисления восприимчивости $\chi^{-1} = \dfrac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial\eta^2}$ , принятому в феноменологической теории.

Требование ограниченности восприимчивости или других физических величин во всей области изменения термодинамических параметров означает требование ограниченности средних значений (11). Потенциал $\Delta\Phi(\eta)$ стоит в показателе экспоненты с отрицательным знаком. Поэтому если потенциал $\Delta\Phi(\eta)$ будет иметь минимум при любой величине параметра порядка, то экспонента "задавит" любую степень $f(\eta)$, стоящую в (11) множителем перед ней. Таким образом потенциал $\Delta\Phi(\eta)$ должен иметь минимум не только при малых значениях параметра порядка, но во всей области его изменения. То, что в критических точках при вычислении восприимчивости необходимо учитывать более высокие члены разложения сказано еще в учебнике [17] (стр.379) при рассмотрении флуктуаций в критической точке. Однако в издании [18] и последующих этот параграф отсутствует, но включены результаты [15, 16].

## Методы теории катастроф в теории Ландау фазовых переходов

Французский математик R. Thom, специалист по теории особенностей, впервые ввел в научную литературу термин "катастрофа", разработал самый известный раздел теории особенностей, который называется теперь теория катастроф [19]. Основные представления теории изложены в популярной книге Т. Постона, И. Стюарта "*Теория катастроф и ее приложения"* [20]. См так же книги [21, 22]. Теория Ландау фазовых переходов, в однородной формулировке, относится к теории особенностей потенциальных функций с симметрией. Познакомиться с методами теории особенностей применительно к феноменологической теории можно в обзоре [23], где вводятся необходимые термины, описаны основные приемы и дана необходимая литература.

В физической теории всегда имеются параметры, которые «управляют» поведением системы. Таковыми являются температура, давление, концентрация и т. п. Физический смысл и количество параметров определяются выбранной моделью. Так в задаче феноменологического описания твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ таких параметров два: температура и концентрация. При описании тонких пленок дополнительно появляется еще один параметр – деформация пленки (misfit strain) в плоскости подложки Небольшое изменение внешних условий может приводить к существенному изменению ответов модели. Для того чтобы избежать подобных явлений модель должна быть устойчивой. Причем устойчивость понимается в традиционном физическом смысле: любые малые внешние воздействия не должны приводить к качественным изменениям теории, а всего лишь немного изменять количественные ответы. Обычный, для физиков, путь исследования – это последовательно учитывать новые (малые) допустимые взаимодействия до тех пор, пока они не перестанут менять качественные результаты. Такая процедура очень трудоемкая, требует каждый раз решать задачу заново. В теории катастроф разработаны эффективные методы исследования потенциалов на устойчивость. В основе лежит приведение в критической точке.

Рассмотрим одномерный потенциал с бесконечным числом слагаемых

$$\Phi = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + a_4\eta^8 + a_5\eta^{10} + \ldots \qquad (16)$$

Пусть первое слагаемое не не обращается в нуль во всей области изменения параметров, $a_1>0$ . Сделаем нелинейную замену переменных

$$\eta = \xi\left(1 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6\right) \quad (17)$$

Коэффициенты $b_i$ найдем из условия, чтобы все слагаемые степени выше второй были равны нулю. Получим

$$b_1 = -\frac{a_2}{2a_1},\ b_2 = -\frac{a_3}{2a_1} + \frac{7}{8}\frac{a_2^2}{a_1^2},\ b_3 = -\frac{a_4}{2a_1} + \frac{9}{4}\frac{a_2a_3}{a_1^2} - \frac{33}{16}\frac{a_2^3}{a_1^3} \qquad (18)$$

Подставив (17) с найденными значениями (18) в (16), получим следующий потенциал

$$\Phi = a_1\xi^2 + \left(a_5 - \frac{11}{2}\frac{a_2a_4}{a_1} - \frac{11}{4}\frac{a_3^2}{a_1} + \frac{143}{8}\frac{a_2^2a_3}{a_1^2} - \frac{715}{64}\frac{a_2^4}{a_1^3}\right)\xi^{10} + \ldots \qquad (19)$$

Продолжая ряд (17) до бесконечности можно "устранить" все слагаемые выше второй степени. Существенным здесь является то, что $a_1\neq 0$.

Пусть теперь имеем потенциал в критической точке, то есть коэффициент $a_1=0$. Потенциал в этом случае буден начинаться с четвертой степени

$$\Phi = a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + a_4\eta^8 + a_5\eta^{10} + \ldots \quad (20)$$

при условии $a_2>0$. Сделаем замену переменных

$$\eta = \xi\left(1 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4\right) \qquad (21)$$

Устраняя слагаемые потенциала степени выше четвертой, получим

$$b_1 = -\frac{a_3}{4a_2},\ b_2 = -\frac{a_4}{4a_2} + \frac{9}{32}\frac{a_3^2}{a_2^2} \qquad (22)$$

Тогда новый потенциал будет выглядеть следующим образом

$$\Phi = a_2\xi^4 + \left( a_5 - \frac{11}{4}\frac{a_3 a_4}{a_2} - + \frac{55}{32}\frac{a_3^3}{a_2^2} \right)\xi^{10} + \ldots \qquad (23)$$

Продолжая ряд (21) можно убрать из потенциала любую степень, старше четырех. Таким образом потенциал в критической точке равен $\Phi = a_2\xi^4$. Вблизи критической точки, при $a_1 \neq 0$, потенциал ,будет равен

$$\Phi = a_1\xi^2 + a_2\xi^4 + a_1 f(\xi) \qquad (24)$$

где ряд $f(\xi)$ будет начинаться с шестой степени. Отбросив первое слагаемое в (24) мы придем к потенциалу (20) с перенормированными константами. Повторяя процедуру приведения, придем к потенциалу вида $\Phi = a_1\xi^2 + a_2\xi^4 + a_1^2 f(\xi)$. Таким образом итерационно на *n*-м шаге придем к потенциалу $\Phi = a_1\xi^2 + a_2\xi^4 + a_1^n f(\xi)$. Это означает, что для малых $a_1$ потенциал приводится к виду (3). В феноменологической теории исходный потенциал отсутствует, поэтому отсутствуют количественные критерии. Здесь достаточно убедиться, что потенциал в критической точке можно привести к заданному виду, или процедурой приведения найти устойчивый потенциал.

Для однокомпонентного параметра порядка потенциал Ландау будет определяться первой ненулевой степенью, неисчезающей в мультикритической точке, то есть в точке, где равны нулю коэффициенты при первых степенях параметра порядка:

$$\Phi = \underline{a_1\eta^2} + a_2\eta^4 \qquad (25)$$

$$\Phi = \underline{a_1\eta^2 + a_2\eta^4} + a_3\eta^6 \qquad (26)$$

$$\Phi = \underline{a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6} + a_4\eta^8 \qquad (27)$$

Потенциал (25) - классический потенциал Ландау, описывает фазовые переходы второго рода. Потенциал (26) описывает фазовые переходы первого рода. Потенциал (27) описывает изоструктурные фазовые переходы [24, 2, 3].

**Потенциал Ландау для модели Изинга**

В качестве количественного примера рассмотрим потенциал, полученный в методе самосогласованного поля для модели Изинга [25] при описании сегнетоэлектрического перехода типа порядок-беспорядок

$$f = \frac{F}{T} + \ln 2 = \left( x - \frac{1}{2} \right)\sigma^2 + \frac{1}{2}(1+\sigma)\ln(1+\sigma) + \frac{1}{2}(1-\sigma)\ln(1-\sigma) \qquad (28)$$

Здесь $x = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{J}{T}\right)$. Потенциал (28) описывает неупорядоченное состояние $\sigma=0$ при $x>0$. При $x=0$ происходит фазовый переход второго рода с появлением параметра порядка (ПП) $\sigma$, зависящего от $x$ для $x<0$. Поведение ПП $\sigma$ от $x$ определяется уравнением состояния $\frac{\partial f}{\partial \sigma} = 0$:

$$\left( x - \frac{1}{2} \right)\sigma = \ln\left( \frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)} \right) \qquad (29)$$

График численного счета (29) приведен на рис.2, кривая ПП.

Разложение потенциала (28) выглядит следующим образом

$$f = x\sigma^2 + \frac{1}{12}\sigma^4 + \frac{1}{30}\sigma^6 + \frac{1}{56}\sigma^8 + \frac{1}{90}\sigma^{10} + \frac{1}{132}\sigma^{12} + \frac{1}{182}\sigma^{14} + \frac{1}{240}\sigma^{16} \cdots \qquad (30)$$

Вблизи критической точки $x=0$ потенциал (30) эквивалентен классическому потенциалу Ландау (1)

$$f = x\xi^2 + A\xi^4 \qquad (31)$$

где константа A и связь параметра порядка $\xi$ с исходным ПП $\sigma$ зависит от выбранной степени приближения или от того какую степень (30) выше четвертой "устранили". Так, если устранить все слагаемые, до десятой степени включительно, то получим следующее

$$\begin{cases} A = \dfrac{1}{12} - \dfrac{x}{5} + \dfrac{3x^2}{70} + \dfrac{24x^3}{875} \\ \sigma = \xi\left( -\dfrac{1}{10} + \dfrac{3x}{140} + \dfrac{12x^2}{875} \right)\xi^3 + \left( -\dfrac{3}{350} - \dfrac{x}{7000} \right)\xi^5 - \dfrac{\xi^7}{525} \end{cases}$$

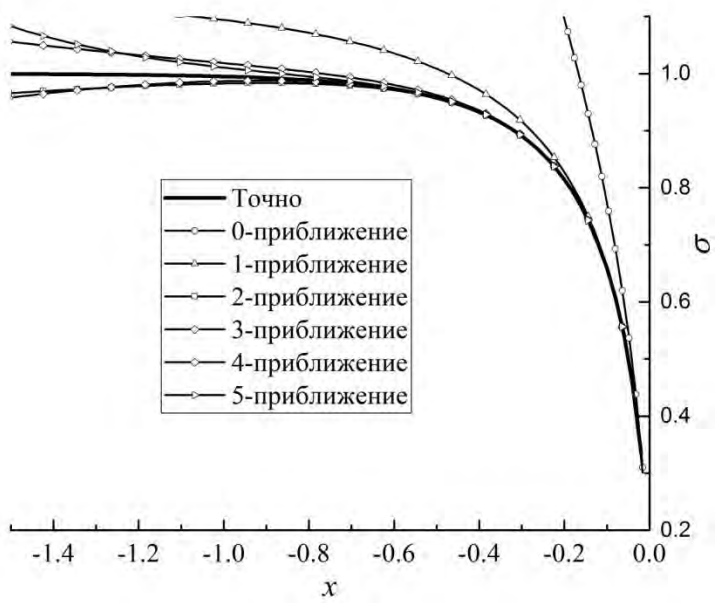



Рис.2 Поведение ПП в модели Изинга (28) и в модели 4-й степени при различных порядках приближения.

На рис.2 показана зависимость параметра порядка $\sigma$ от $x$ для потенциала (28) и поведение его при разных степенях приближения.

Из графиков видны отличия в различных приближениях от истинного решения (29). Ясно, что задавая интервал, на котором мы хотим приближенно описать температурное поведение параметра порядка и величину допустимого отклонения, можно найти минимальную степень потенциала разложения (30), и тем самым вид константы A в модели (31) . Обратим внимание на значительное отклонение от истинного поведения обычной модели четвертой степени (кривая 0).

**Приведение потенциала с симметрией**

Сделаем замену переменных

$$\vec{\eta} = \vec{\xi} + \vec{V}\left(\vec{\xi}\right) \qquad (32)$$

Ряд (28) должен быть таков, чтобы обеспечить взаимную однозначность замены переменных, то есть должно выполняться $\det\left(\dfrac{\partial\vec{\eta}}{\partial\vec{\xi}}\right) \neq 0$. Это можно выполнить, если считать, что для малых $\xi$ выполнено условие $\left.\dfrac{\partial V(\xi)}{\partial\xi}\right|_{\xi=0} = 0$. Подставим (28) в потенциал, разложим в ряд по $\vec{V}\left(\vec{\xi}\right)$ и рассмотрим линейный член

$$\Phi\left(\vec{\xi} + \vec{V}\left(\vec{\xi}\right)\right) = \Phi\left(\vec{\xi}\right) + \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{\xi}}\vec{V}\left(\vec{\xi}\right). \qquad (33)$$

Требование инвариантности феноменологического потенциала относительно симметрии высокосиметричной фазы приводит к тому, что потенциал можно записать в виде ряда по полиномиальному базису инвариантов:

$$\Phi(\lambda,\vec{\eta}) = \sum_{\{i_1,i_2,\cdots,i_k\}} a_{i_1,i_2,\cdots,i_k}(\lambda) J_1^{i_1} J_2^{i_2} \cdots J_k^{i_k} \qquad (34)$$

В (34) записан простой ряд по инвариантам, без учета возможной зависимости между инвариантами, когда число инвариантов больше, чем число компонент параметра порядка. В

случае зависимых инвариантов существование «сизигий» будет приводить к тому, что число всевозможных произведений $J_2^{i_2}\cdots J_k^{i_k}$ в некоторой фиксированной степени будет больше, чем число инвариантов в этой степени. Для описания алгоритма это не существенно, но в окончательных вычислениях все должно быть учтено.

Проведем замену переменных (33) при наличии симметрии [23, 26]. Теперь вместо (33) имеем

$$\Phi\left(\lambda, J_i\left(\vec{\xi}+\vec{V}\right)\right)=\Phi\left(\lambda, J_i\right)+\sum_k \frac{\partial\Phi}{\partial J_k}\left(\vec{V},\vec{\nabla}\right)J_k, \qquad (35)$$

Где $\vec{\nabla}=\dfrac{\partial}{\partial\vec{\eta}}$ , $\vec{V}=\vec{V}\left(\vec{\xi}\right)$ , а $\left(\vec{V},\vec{\nabla}\right)$ -дифференциальный инвариант, действующий на $J_k$. Бесконечный векторный ряд $\vec{V}$ можно представить в виде произведения конечного числа векторных инвариантов $\vec{v}_m$ , умноженного на бесконечный ряд, составленный из обычных скалярных инвариантов. Тогда (35) запишется в виде

$$\Phi\left(\lambda, J_i\left(\vec{\xi}+\vec{V}\right)\right)=\Phi\left(\lambda, J_i\right)+\sum_{k,m}\frac{\partial\Phi}{\partial J_k}U_{k,m}\sum_{\{i_1,i_2,\cdots,i_k\}} b_{i_1,i_2,\cdots,i_k}J_1^{i_1}J_2^{i_2}\cdots J_k^{i_k}, \quad (36)$$

где $U_{k,m}=\left(\vec{v}_m,\vec{\nabla}\right)J_k$ . Таким образом, задача исследования на устойчивость сводится к нахождению $v_m$, построению скалярных произведений $U_{k,m}$ и выяснению возможности «убрать» при помощи (36) все старшие степени. Аналитически такое исследование проводится точно так же, как и в случае построения базиса инвариантов, описанного ниже, только теперь произведения для исключения из каждой степени нужно образовывать не из произведений инвариантов, а из произведений $\dfrac{\partial\Phi}{\partial J_k}U_{k,m}$ и всевозможных степеней инвариантов базиса.

Для исследования устойчивости в случае симметрии необходимо знать базис инвариантов. Построение базиса инвариантов производится последовательным нахождением инвариантов в каждой степени и исключением из их числа тех, которые можно представить через произведения инвариантов уже найденных [27, 28]. Эта процедура должна производиться с одновременным приведением к дробно-рациональному виду перечисляющей функции [29], разложение которой дает ряд Пуанкаре [30] для выбранной группы (представления). Ряд Пуанкаре определяется как формальный степенной ряд по переменной z, в котором коэффициент $a_k$ при $z^k$ определяет число инвариантов в степени $k$. Знаменатель полученной таким образом дроби дает число и степени алгебраически-*независимого* базиса, числитель перечисляет по степеням число инвариантов *линейного* базиса. Для конечных групп ряд Пуанкаре дается разложением в ряд функции *P(z)*, вычисленной по формуле Молина [31].

$$P(z)=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{\det(I-zT(g))}=1+\sum_{k=1}^{\infty}a_k z^k \qquad (37)$$

Выражение (37) последовательно, по степеням, с одновременным вычислением базиса инвариантов, приводится к виду

$$P(z)=\frac{1+\sum a_m z^m}{(1-z^{d_1})(1-z^{d_2})\cdot\cdot\cdot(1-z^{d_s})} \qquad (38)$$

В (38) все $a_m>0$ дают число инвариантов линейного базиса $U_{m,i}$ в степени $m$ ($i$=1,2,…, $a_m$), а каждое число $d_i$ определяет степень инварианта независимого базиса $J_k$. Последовательные вычисления по степеням с одновременным приведением (37) к виду (38) позволяют найти базис и выделить независимые инварианты $J_k$ и зависимые инварианты, из произведений которых можно сформировать линейный базис $U_{m,i}$. Формула (38) характеризует вид разложения в ряд любой функции, инвариантной относительно заданной группы, в следующем виде

$$f(\eta)=\Phi(J_k)+\sum_{m,i}U_{m,i}\Psi_{m,i}(J_k) \qquad (39)$$

Для групп, порожденных отражениями, в числителе (38) стоит единица [29]. В этом

случае между инвариантами базиса нет никаких соотношений (сизигий), так что базис является функционально-независимым. Тогда всевозможные произведения инвариантов базиса, которые дают фиксированную степень, полностью определяют все линейно-независимые инварианты в этой степени. В общем случае правило образования произведений инвариантов из выбранного базиса, определяющих все линейно-независимые инварианты некоторой степени, дается формулой (39).

Ниже приведен пример базиса инвариантов для двух трехкомпонентных параметров порядка **m**⊕**p**, **m** - магнитный момент, **p** - поляризация. Трансформационные свойства этих параметров порядка в группе m3m⊗R приведены в [28]. Точно такие же трансформационные свойства (симметрии $F_{1u}\oplus R_{25}$) имеют два параметра порядка твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST)[26]. В этом случае матрице, соответствующей инверсии времени будет соответствовать матрица трансляций $a_1$, $a_2$, $a_3$ того же вида. То есть инварианты для сегнетомагнетика и твердого раствора, а значит и соответствующие потенциалы, можно получить из инвариантов для **m**⊕**p** формальной заменой магнитного момента **m** на ротационный параметра порядка **φ**.

Формула (38) для функции Молина и ряда Пуанкаре дает следующее перечисление для инвариантов

$$P(z)=\frac{1+2z^4+4z^6+5z^8+4z^{10}+5z^{12}+2z^{14}+z^{16}}{(1-z^2)^2(1-z^4)^2(1-z^6)^2} \qquad (40)$$
$$=1+2z^2+7z^4+18z^6+41z^8+84z^{10}+163z^{12}+288z^{14}+488z^{16}+\cdots$$

Вычисление по вышеописанной схеме дают базис, состоящий из 14 инвариантов. Расчет с учетом функции Молина позволяет произвести следующее разбиение базиса

$$J_1=m_1^2+m_2^2+m_3^2,$$
$$J_2=p_1^2+p_2^2+p_3^2,$$

$$J_3=m_1^2m_2^2+m_1^2m_3^2+m_2^2m_3^2,$$
$$J_4=p_1^2p_2^2+p_1^2p_3^2+p_2^2p_3^2,$$
$$I_5=p_1^2m_2^2+p_2^2m_1^2+p_1^2m_3^2+p_3^2m_1^2+p_2^2m_3^2+p_3^2m_2^2$$
$$I_6=p_1p_2m_1m_2+p_1p_3m_1m_3+p_2p_3m_2m_3$$
$$J_7=m_1^2m_2^2m_3^2, \qquad (41)$$

$$I_8=p_1^2m_2^2m_3^2+p_2^2m_3^2m_1^2+p_3^2m_1^2m_2^2$$
$$I_9=m_1m_2m_3(p_1p_2m_3+p_2p_1m_3+p_3p_1m_2)$$
$$I_{10}=p_1^2p_2^2m_3^2+p_2^2p_3^2m_1^2+p_1^2p_3^2m_2^2$$
$$I_{11}=p_1p_2p_3(p_1m_2m_3+p_2m_1m_3+p_3m_1m_2)$$
$$J_{12}=p_1^2p_2^2p_3^2,$$

$$I_{13}=m_1m_2m_3\left[(m_1^2+m_2^2)m_3p_1p_2+(m_2^2+m_3^2)m_1p_2p_3+(m_1^2+m_3^2)m_2p_1p_3\right]$$
$$I_{14}=p_1p_2p_3(m_1m_2p_3^3+m_1m_3p_2^3+m_2m_3p_1^3)$$

Здесь $J_k$ – инварианты алгебраически-независимого базиса, $I_m$ – инварианты зависимого базиса, конечное число произведений которых составляют линейный базис $U_{m,i}$. Вычисление линейного базиса в соответствии с (39) дает следующий конечный список произведений инвариантов $I_m$, составляющие базис $U_{m,i}$:

$$
\begin{array}{lll}
(4) & 2 & \{I_5, I_6\} \\
(6) & 4 & \{I_8, I_9, I_{10}, I_{11}\} \\
(8) & 5 & \{I_5^2, I_5 I_6, I_6^2, I_{13}, I_{14}\} \\
(10) & 4 & \{I_5 I_9, I_5 I_{11}, I_6 I_9, I_6 I_{11}\} \\
(12) & 5 & \{I_8 I_9, I_8 I_{10}, I_8 I_{11}, I_9 I_{11}, I_{10} I_{11}\} \\
(14) & 2 & \{I_6^2 I_9, I_6^2 I_{11}\} \\
(16) & 1 & \{I_6 I_8 I_{10}\}
\end{array} \qquad (42)
$$

Произведения инвариантов зависимого базиса (42) определяют функции $U_{m,i}$ линейного базиса (39), количественно по степеням соответствующих числителю в (38). Цифра в круглых скобках (42) означает степень инвариантов, цифра перед фигурной скобкой - число инвариантов линейного базиса (число произведений) в данной степени. Как видно из (42) для решения задачи разложения (39) для сегнетомагнетика требуется выполнить вычисления до 16 степени включительно.

Рассмотрим феноменологические модели с параметром порядка -поляризацией. Как следует из (41) при $m$=0, базис инвариантов состоит из трех функций

$$
\begin{aligned}
J_1 &= p_1^2 + p_2^2 + p_3^2, \\
J_2 &= p_1^2 p_2^2 + p_1^2 p_3^2 + p_2^2 p_3^2, \qquad (43) \\
J_3 &= p_1^2 p_2^2 p_3^2
\end{aligned}
$$

Приведение феноменологического потенциала, в виде ряда по инвариантам (43) для разных критических точек дает следующее.

Если в критической в феноменологическом потенциале отсутствует только слагаемое с инвариантом $J_1$ первой степени, то потенциал равен

$$\Phi = \underline{a_1 J_1} + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + a_3 J_1^3 \qquad (44)$$

Исчезающие в критической точке слагаемые потенциала здесь и далее отмечены подчеркиванием. В потенциале (44) в шестой степени, согласно приведению, можно включить один, причем любой, инвариант. Однако включен инвариант $J_1^3$ из требования глобального минимума.

Если в критической точке отсутствует не только слагаемое $J_1$, но и $J_1^2$, то то потенциал должен включать полную шестую степень:

$$\Phi = \underline{a_1 J_1 + a_2 J_1^2} + b_1 J_2 + a_3 J_1^3 + c_{12} J_1 J_2 + d_1 J_3.$$

Если в критической точке отсутствует не только слагаемое с $J_1$, но и с $J_2$, то потенциал должен включать так же полную шестую степень:

$$\Phi = \underline{a_1 J_1 + b_1 J_2} + a_2 J_1^2 + a_3 J_1^3 + c_{12} J_1 J_2 + d_1 J_3.$$

Если же в критической точке одновременно отсутствуют слагаемые второй и четвертой степени, то потенциал должен включать не только шестую, но и восьмую степень:

Рассмотрим феноменологические модели с параметрами порядка **m**⊕**p** или $R_{25}$⊕$F_{1u}$, что реализуется в твердых растворах BST. Прежде всего, определим пространство фазовой диаграммы. Критическими данные параметры порядка становятся, когда коэффициенты при квадратах этих ПП равны нулю. Поэтому, если говорить о двух параметрах порядка, то необходимо считать, как минимум, что в области изменения термодинамических параметров существует точка, в которой одновременно равны нулю коэффициенты при квадратах ПП $R_{25}$ и $F_{1u}$. Исследование на устойчивость модели, в которой отсутствуют квадратичные члены, дает следующий потенциал шестой степени

$$\begin{aligned}\Phi = & \underline{a_1 J_1 + b_1 J_2} \\ & + a_{11} J_1^2 + a_{12} J_1 J_2 + b_{11} J_2^2 + d_1 J_3 + d_2 J_4 + d_3 J_5 + d_4 J_6 \\ & + a_{111} J_1^3 + a_{13} J_1 J_3 + a_3 J_7 + b_{111} J_2^3 + b_{13} J_2 J_4 + b_3 J_{12} \\ & + f_1 J_8 + f_2 J_9 + f_3 J_{10} + f_4 J_{11} + f_{23} J_2 J_3 + f_{25} J_2 J_5 + f_{26} J_2 J_6\end{aligned} \qquad (45)$$

В потенциале (45) подчеркнуты слагаемые, равные нулю в мультикритической точке. Из 18 инвариантов шестой степени, согласно (40), в устойчивом потенциале (45) присутствует 13, остальные можно убрать процедурой приведения. Пару слагаемых шестой степени $J_2 J_3$, $J_2 J_5$ можно заменить на пару $J_1^2 J_2$, $J_1 J_2^2$.

Исключение слагаемых старших степеней в потенциале феноменологической теории, согласно (36), основано на действии дифференциальных векторных инвариантов $\left(\vec{v}_m, \vec{\nabla}\right)$ на инварианты слагаемых потенциала. При этом производится дифференцирование первого порядка. Поэтому, если существуют инварианты, линейные по некритическим параметрам порядка, то учет таких слагаемых может дать дополнительные уравнения для исключения слагаемых старших степеней. Учет таких ПП будет упрощать феноменологический потенциал. Поясним сказанное на простом примере. Пусть имеется инвариант $\eta^3 \xi$ для однокомпонентных ПП $\eta$ и $\xi$. Тогда существует дифференциальный инвариант $\left(\eta^3, \frac{\partial}{\partial \xi}\right)$. Действие его на исходный инвариант дает $\left(\eta^3, \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\eta^3 \xi = \eta^6$. Это позволяет исключить слагаемое шестой степени $\eta^6$ из феноменологического потенциала.

Вернемся к рассмотрению ПП $R_{25}$ и $F_{1u}$. Наиболее известная величина, имеющая такие линейные инварианты – это деформация. Традиционно включаются в термодинамическое рассмотрение следующие инварианты упругой связи ($u_i$ - деформации в обозначениях Фойгта)

$$\begin{aligned} Je_1 &= u_1(\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + u_2(\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + u_3(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \\ Je_2 &= u_4 \varphi_2 \varphi_3 + u_5 \varphi_1 \varphi_3 + u_6 \varphi_1 \varphi_2 \\ Je_3 &= u_1(p_2^2 + p_3^2) + u_2(p_1^2 + p_3^2) + u_3(p_1^2 + p_2^2) \\ Je_4 &= u_4 p_2 p_3 + u_5 p_1 p_3 + u_6 p_1 p_2 \end{aligned} \qquad (46)$$

$$\begin{aligned} Je_5 &= u_1 \varphi_1^2 + u_2 \varphi_2^2 + u_3 \varphi_3^2 \\ Je_6 &= u_1 p_1^2 + u_2 p_2^2 + u_3 p_3^2 \end{aligned} \qquad (47)$$

Шесть инвариантов (46) и (47) линейны по деформациям. Деформации $u_1$, $u_2$, $u_3$ под действием элементов симметрии преобразуются друг через друга, но, в отличии от деформаций $u_4$, $u_5$, $u_6$, включают в себя единичное представление. Чтобы его исключить (с помощью единичного представления можно устранить любое слагаемое) будем использовать только инварианты (46). Это следует из того, что можно образовать два произведения

$$\begin{aligned} &(u_1 + u_2 + u_3)(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) \\ &(u_1 + u_2 + u_3)(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) \end{aligned},$$

при помощи которых можно «убрать» инварианты (47).

Анализ потенциала феноменологической теории для ПП $R_{25} \oplus F_{1u}$ с отсутствующей квадратичной частью приводит к потенциалу шестой степени, в которой можно оставить только одно слагаемое. Из физических соображений этим слагаемым должно быть либо $J_1^3$, либо $J_2^3$. Вычисления показывают, что это сделать можно.

Рассмотренная модель с варьируемыми параметрами при квадратах ПП не достаточна для описания фазовых переходов в твердых растворах BST. Для выяснения типа мультикритической точки, а значит числа и типа варьируемых параметров, обратимся к фазовой диаграмме твердого раствора BST, приведенной на рис.3 [32, 33]. Прежде всего,

схождение линий фазовых переходов из парафазы в одну точку $T_{N2}$ выделяет два параметра при квадратах ПП: $J_1$, $J_2$ (45), равных нулю в этой точке. Для описания фазового перехода первого рода со стороны бария необходимо, чтобы была отрицательной константа при $J_2^2$. Уменьшение гистерезиса этого перехода при увеличении концентрации стронция заканчивается в трикритической точке $T_k$, в которой константа при $J_2^2$ должна быть равна нулю. Это дает второй варьируемый параметр и более сложную мультикритическую точку, в которой одновременно зануляются константы при $J_1$, $J_2$ и $J_2^2$. Кроме того, экспериментальные точки на линиях трех фазовых переходов в низкосимметричные фазы тетрагональную(P4mm), орторомбическую(Amm2) и ромбоэдрическую(R3m) при уменьшении концентрации бария сближаются. Это говорит о точке схождения этих фаз ($T_{N1}$), существование которой возможно при равенстве нулю константы при $J_4$. Таким образом, минимальная модель, которая может описать фазовую диаграмму твердого раствора BST, должна содержать мультикритическую точку в которой исчезают слагаемые $J_1$, $J_2$, $J_2^2$ и $J_4$ в феноменологическом потенциале. Следовательно, полная фазовая диаграмма такой модели четырехмерна.

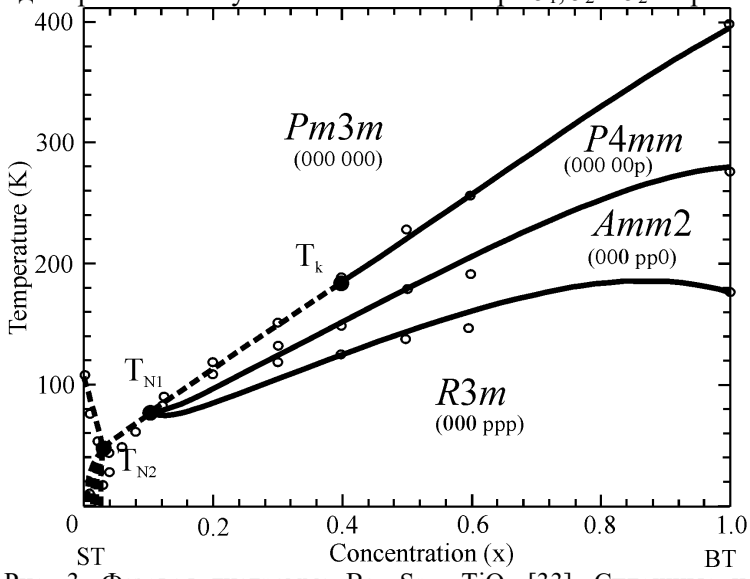



Рис. 3. Фазовая диаграмма $Ba_x\ Sr_{1-x}\ TiO_3$ [33]. Сплошные и штриховые линии соответствуют линиям фазовых переходов первого и второго рода соответственно. Кружки - экспериментальные значения. Под обозначением симметрии приведен вид ПП, характеризующий данную фазу.

Исследование на устойчивость потенциала BST в вышеописанной мультикритической точке с учетом упругих инвариантов (46) позволяет записать следующий потенциал

$$\begin{aligned}\Phi = &\underline{a_1 J_1 + b_1 J_2 + b_{11} J_2^2 + d_2 J_4} \\ &+ a_{11} J_1^2 + a_{12} J_1 J_2 + d_1 J_3 + d_3 J_5 + d_4 J_6 \\ &+ b_{111} J_2^3 + b_3 J_{12} + b_{13} J_2 J_4 \\ &+ \Phi_u\end{aligned} \qquad (48)$$

где $\Phi_u$ обычный упругий потенциал, включающий все слагаемые (46), (47). В (48) подчеркнуты слагаемые, равные нулю в мультикритической точке. Потенциал устойчив относительно малых внешних воздействий во всей области изменений параметров $a_1$, $b_1$, $b_{11}$, $d_2$, включая нулевую точку. Таким образом феноменологический потенциал с двумя параметрами порядка $R_{25}$ и $F_{1u}$, в котором по ротационному ПП $R_{25}$ - $\varphi$ учитываются члены до четвертой степени, а по ПП поляризация – $p$ до шестой достаточен для описания фазовой диаграммы твердого раствора BST.

Этот доклад произнесен на юбилейном заседании, посвященном 75 - летию Заслуженного деятеля науки Российской федерации, доктора физико-математических наук, профессора Гуфана Юрия Михайловича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д. *К теории фазовых переходов I* // ЖЭТФ. 1937. Т. **7**. С. 19.
2. Гуфан Ю.М. *Термодинамическая теория фазовых переходов* // Ростов: Изд. Ростовского ун-та, 1982. 176с.
3. Гуфан Ю.М. *Структурные фазовые переходы* // М.: Наука, 1982. 304с.
4. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* // М: Наука, 1984. 245с.

5. Tolédano J.C., Tolédano P. *The Landau Theory of Phase Transitions: Application to Structural, Incommensurate, Magnetic, and Liquid Crystal Systems* // Singapore: World Scientific, 1987. 451p.
6. P. Tolédano, V. Dmitriev *Reconstructive Phase Transitions: In Crystals and Quasicrystals* // Singapore: World Scientific, 1996. 397p.
7. Любарский Г.Я. *Теория групп и ее применение в физике* // М.: Физматгиз, 1958. 355 с.
8. Ковалев О.В. *Неприводимые представления пространственных групп* // Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
9. Bradley C.J., Cracknell A.P. *Mathematical Theory of Symmetry in Solids* // Oxford University Press, 1972.
10. Бирман Дж. *Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел*, т.1, 2, М: Мир, 1978.
11. Гуфан Ю. М. *К теории фазовых переходов, характеризуемых многокомпонентным параметром порядка* // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 225.
12. Birman J.L. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1216.
13. Sakhnenko V. P. and Chechin G. M. *Symmetry methods and space group representations in the theory of phase transitions* // Comput. Math. Applic. 1988. Vol. 16, No. 5-8. pp. 453-464.
14. Chechin G. M. *Computers and group-theoretical methods for studying structural phase transitions* Computers // Math. Applic. 1989. Vol. 17. No. 1-3. pp. 255-278.
15. Леванюк А.П. *К теории рассеяния света вблизи точек фазового перехода второго рода* // ЖЭТФ. 1959.Т. 36. С. 810.
16. Гинзбург В.Л. *Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков* // ФТТ. 1960. Т. 2. С. 2031.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Статистическая физика (классическая и квантовая)* // Ленинград: ГИТТЛ, 1951. 478с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика T.V. Статистическая физика*. Ч. I. // М.: Наука, 1976. 584с.
19. Thorn R. *Stabilite et Morphogenese* // New York: Benjamin, 1972. Том Р *Структурная устойчивость и морфогенез* // М.: Логос, 2002. 288 с.
20. Постон Т., Стюарт И. *Теория катастроф и ее приложения* // М.: Мир, 1980. 608с.
21. Гилмор Р. *Прикладная теория катастроф*, Т. 1, 2. // М.: Мир, 1984.
22. Томпсон Дж.М.Т. *Неустойчивости и катастрофы в науке и технике* // М.: Мир, 1985.
23. Кутьин Е. И., В. Л. Лорман, С. В. Павлов *Методы теории особенностей в феноменологии фазовых переходов* // УФН, 1991. Т.161, С.109.
24. Гуфан Ю.М., Ларин Е.С.*Феноменологическое описание изоструктурных фазовых переходов* // ДАН СССР. 1978. Т.242. С.1311-1313.
25. Вакс В. Г.*Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. // М.: Наука, 1973. 327с.
26. Широков В.Б. *Исследование устойчивости феноменологической модели твердых растворов* $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ // Вестник южного научного центра РАН 2012. Т. 8, № 2, С. 3–8.
27. Широков В.Б. *К построению целого рационального базиса инвариантов* // ФММ. 1982. Т. 54. В. 5. С. 880 – 886.
28. Широков В.Б. *Базис инвариантов для сегнетомагнетика* // Кристаллография. 2011. Т. 56, В. 3. С. 509-510.
29. Спрингер Т. *Теория инвариантов* // М: Мир, 1981. 192с.
30. Бурбаки Н. *Группы и алгебры Ли* // М: Мир, 1972. 331с.
31. Jaric M.V., Birman J.L. *New algorithms for the Molien function* // J. Math. Phys. 1977. V. 18. P. 1456.
32. Shirokov V. B., Torgashev V. I., Bakirov A. A., and Lemanov V. V. *Concentration phase diagram of* $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ *solid solutions* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73 P. 104116(1-7).
33. Shirokov V. B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. *Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial* $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ *thin films* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144118 (1-9).

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОДНООСНОГО РЕЛАКСОРА BSN50

**В.Б. Широков[1,2], А.В. Павленко[1,2], Ю.И. Юзюк[2]**
*[1]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*
*[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*
*e-mail: shirokov-vb@rambler.ru*

Построен термодинамический потенциал Ландау с двумя параметрами порядка, адекватно описывающий поляризационные петли одноосного релаксора $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ (BSN50) при различных температурах. Широкий максимум диэлектрической проницаемости определяется взаимодействием поляризации с истинным (антрисегнетоэлектрическим) параметром порядка и не связан с фазовым переходом. Температура фазового перехода лежит выше максимума диэлектрической проницаемости и совпадает с температурой Барнса. Параметр порядка не имеет простой связи с полярными модами.

**V. B. Shirokov[1,2], A. V. Pavlenko[1,2] and Yu. I. Yuzyuk[2]**
*[1]Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don 344006, Russia*
*[2]Faculty of Physics, Southern Federal University, Zorge 5, Rostov-on-Don 344090, Russia*
*e-mail: shirokov-vb@rambler.ru*

A phenomenological thermodynamic theory of uniaxial relaxor strontium barium niobate ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$) is developed using the Landau-Devonshire approach with two order parameters. The fourth-order thermodynamic potential allowed to explain the shape of the polarization hysteresis loops experimentally observed at different temperatures. We show that the broad maximum of the dielectric permittivity is not related to the phase transition and arise due to the coupling between polarization and true order parameter which has antiferroelectric nature. We found that the phase transition temperature is much higher than the maximum of the dielectric permittivity and corresponds to so-called Burn's temperature. True order parameter has no simple relation with polar modes.

## Введение

Среди сегнетоэлектриков выделяется целый класс сегнетоэлектриков, называемый релаксорами, которые выделяются большими значениями диэлектрической проницаемости, размытым "фазовым переходом", большой величиной пьезоконстант, электрооптических коэффициентов, специфическим поведением во внешнем электрическом поле [1, 2]. Релаксорные свойства связывают с появлением полярных нанообластей, случайно распределенных по кристаллу, которые появляются ниже температуры Барнса [3]. Выше температуры Барнса релаксор ведет себя как обычный параэлектрик.

Типичным представителем семейсва релаксоров является $PbMn_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN). Сюда относятся и многочисленные твердые растворы со структурой перовскита. Считается, что кристаллическая структура PMN является кубической структурой перовскита во всем температурном интервале при статистическом беспорядке в октаэдрической подрешетке. Другим представителем семейства релаксоров являются твердые растворы $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ (BSN100*x* или SBN100*x*, если *x* - концентрация Sr) со структурой калий-вольфрамовой бронзы [4]. При изменении концентрации катионы Ba и Sr перераспределяются по двум позициям (a) и (c) [5]. В отличии от PMN BSN являются одноосными релаксорами.

При исследовании свойств релаксоров основные усилия исследователей направлены на область температур вблизи максимума диэлектрической проницаемости. Температуру максимума, по аналогии с обычными сегнетоэлектриками, большинство исследователей принимают за температуру Кюри - температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. По нашему мнению это не так. Как будет показано ниже на термодинамической модели одноосного релаксора, привязанной к экспериментальным результатам BSN50, температура максимума диэлектрической проницаемости связана с особенностями взаимодействия двух полярных подрешеток. Температура реального фазового перехода находится существенно выше. Мы связываем температуру фазового перехода ралаксора с температурой Барнса.

В данной работе в рамках теории Ландау фазовых переходов построена термодинамическая модель для BSN50 с двумя параметрами порядка одинаковой симметрии, связанные с двумя полярными подрешетками. Феноменологическая модель с двумя одинаковыми подрешетками для описания свойств релаксоров впервые использована в [6, 7] для описания концентрационных свойств $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ и в [8] так же при описании концентрационных особенностей $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$. Наша модель близка к рассмотренной в [9-11] модели с большим числом полярных подрешеток. Мы рассмотрели всего две из них и привязали модель к конкретному кристаллу. Построена температурная зависимость диэлектрической восприимчивости и параметров порядка, получена температурная зависимость поведения мягких мод.

**Термодинамичесий потенциал одноосного релаксора**

Будем считать, что примитивная ячейка релаксора состоит из двух полярных подрешеток $p_1$ и $p_2$. В кристаллической структуре твердых растворов BSN имеется две симметрийно неэквивалентные структурные единицы - два октаэдра $NbO_6$, которые, предположительно, и формируют две полярные подрешетки. Эти подрешетки, будем считать, сильно связаны между собой, но каждая имеет свою зависимость от внешних условий, прежде всего - температуры. Будем также считать, что релаксор одноосный, то есть другие компоненты поляризации равны нулю. Действие элементов симметрии на подрешетки одинаково. Поэтому термодинамический потенциал такой системы будет зависеть от трех инвариантов $p_1^2$, $p_2^2$ и $p_1p_2$:

$$\Phi = \Phi(p_1^2, p_2^2, p_1p_2) - (p_1 + p_2)E$$

Введем два параметра порядка: полную поляризацию $P=p_1+p_2$ и антиполяризацию, равную разности дипольных моментов двух подрешеток $\xi = p_1-p_2$. Запишем разложение термодинамического потенциала до четвертой степени в этих переменных в следующем виде.

$$\Phi = a_1P^2 + a_2\xi^2 + a_{12}P\xi + a_{11}P^4 + a_{22}\xi^4 + c_{12}P^2\xi^2 + c_{122}P\xi^3 - PE \qquad (1)$$

Основное состояние системы, описываемой потенциалом (1) определяется из системы уравнений

$$\begin{aligned} 2a_1P + a_{12}\xi + 4a_{11}P^3 + 2c_{12}P\xi^2 + c_{122}\xi^3 = E, \\ 2a_2\xi + a_{12}P + 4a_{22}\xi^3 + 2c_{12}P^2\xi + 3c_{122}P\xi^2 = 0 \end{aligned} \qquad (2)$$

Уравнение для петли гистерезиса, то есть зависимость $P(E)$, получается из (2) исключением переменной $\xi$. Получающееся в результате этой операции громоздкое выражение мы здесь не выписываем. В результате обработки экспериментальных значений петель гистерезиса для керамических образцов BSN50 [12] по методу наименьших квадратов получены значения коэффициентов потенциала (1), которые приведены в таблице 1. Все коэффициенты во второй степени (1) определялись исходя из предположения об их линейной зависимости от температуры.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов потенциала (1), найденные по результатам обработки экспериментальных петель гистерезиса.

| коэффициент | значение | коэффициент | значение |
|---|---|---|---|
| $a_1$, $10^5$ (Jm/C$^2$) | 1.515(T-315.4) | $a_{11}$, $10^9$ (Jm$^5$/C$^4$) | 1.560 |
| $a_2$, $10^4$ (Jm/C$^2$) | 4.075(T-581.2) | $a_{22}$, $10^8$ (Jm$^5$/C$^4$) | 4.000 |
| $a_{12}$, $10^4$ (Jm/C$^2$) | -1.473(T-645.4) | $a_{12}$, $10^8$ (Jm$^5$/C$^4$) | 8.700 |
| | | $a_{122}$, $10^8$ (Jm$^5$/C$^4$) | 1.450 |

При малых значениях параметров порядка из (2) следует линейная связь между $P$ и $\xi$. Поэтому фазовый переход в состояние с ненулевой поляризацией сопровождается с необходимостью появлением $\xi$ (или наоборот). Точка фазового перехода определяется из

условия $4a_1a_2 - a_{12}^2 = 0$, которое дает для BSN50 температуру $T_a$=582K. Поведение параметров порядка $P$ и $\xi$ от температуры, как решений уравнений (2) при нулевом поле, приведено на рис.1. Как видно из рисунка, при фазовом переходе появляется параметр порядка $\xi$.

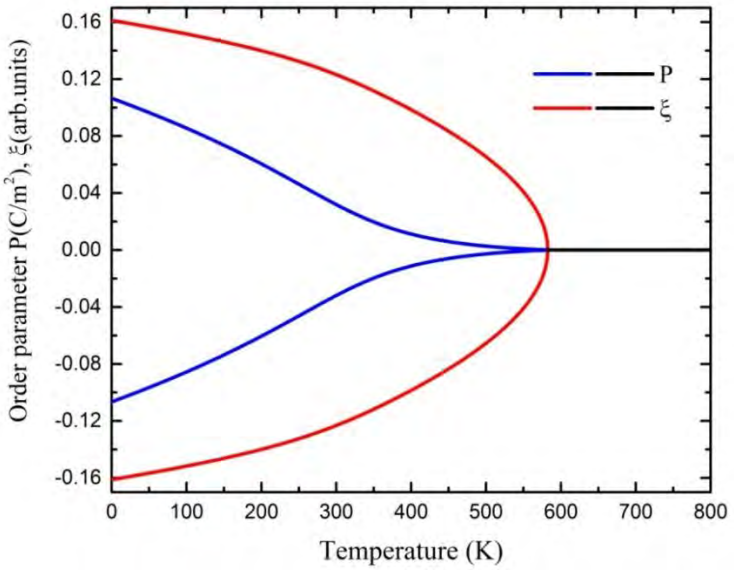



Рис.1. Зависимость параметров порядка $P$ и $\xi$ от температуры для релаксора BSN50.

Поляризация, в силу условий связи (2), ведет как несобственный параметр порядка. По-видимому, эту температуру антисегнетоэлектрического фазового перехода $T_a$ ($a$-antiferroelectric) следует отождествить с температурой Барнса [3]. При дальнейшем понижении температуры антисегнетоэлектрический параметр порядка ведет себя традиционно для обычного ПП в теории Ландау (рис. 1). Поляризация при понижении температуры плавно возрастает, не испытывая никаких аномалий.

**Петля гистерезиса, восприимчивость и мягкие моды**

Петли гистерезиса, вычисленные для потенциала (1) с коэффициентами табл.1 для различных температур, приведены на рис. 2. Синяя кривая - поведение поляризации при циклическом изменении внешнего поля, красная - антиполяризация. Для сравнения на рис. 2 для трех температур 25C, 60C и 105C приведены экспериментальные значения петель для BSN50 из [12]. Как видно из этих рисунков, наблюдается хорошее согласие с экспериментальными кривыми.

Обычное определение восприимчивости в случае двух параметров порядка дает следующее выражение

$$\varepsilon_0\chi = \frac{dP}{dE} = \frac{\dfrac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial P^2}\dfrac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial \xi \partial P}\right)^2}$$

или для (1) ,с учетом того, что $P$=$P(E,\xi(E))$:

$$\varepsilon_0\chi = \frac{2\left(c_{12}P^2 + 3c_{122}P\xi + 6a_{22}\xi^2 + a_2\right)}{4\left(6a_{11}P^2 + c_{12}\xi^2 + a_1\right)\left(c_{12}P^2 + 3c_{122}P\xi + 6a_{22}\xi^2 + a_2\right) - \left(4c_{12}P\xi + 3c_{122}\xi^2 + a_{12}\right)^2} \qquad (3)$$

Результаты вычисления по формуле (3) температурного поведения восприимчивости с коэффициентами из табл.1 для релаксора BSN50 представлены на рис. 3 (синяя кривая). Графики петель гистерезиса приведены на рис.2, где $P$ -синяя кривая и $\xi$ -красная кривая при различных температурах, отмеченных на кривой восприимчивости рис.3 точками. Как видно из рисунков после фазового перехода раскрывается петля для $\xi$. Сегнетоэлектрическая петля для $P$ очень узкая, постепенно раскрывается, по мере приближения к максимуму восприимчивости $T_m$. Ниже этой температуры появляется особенность на петле для $\xi$, сопровождающаяся изломом на петле для $P$. При низких температурах петли становятся почти квадратными.

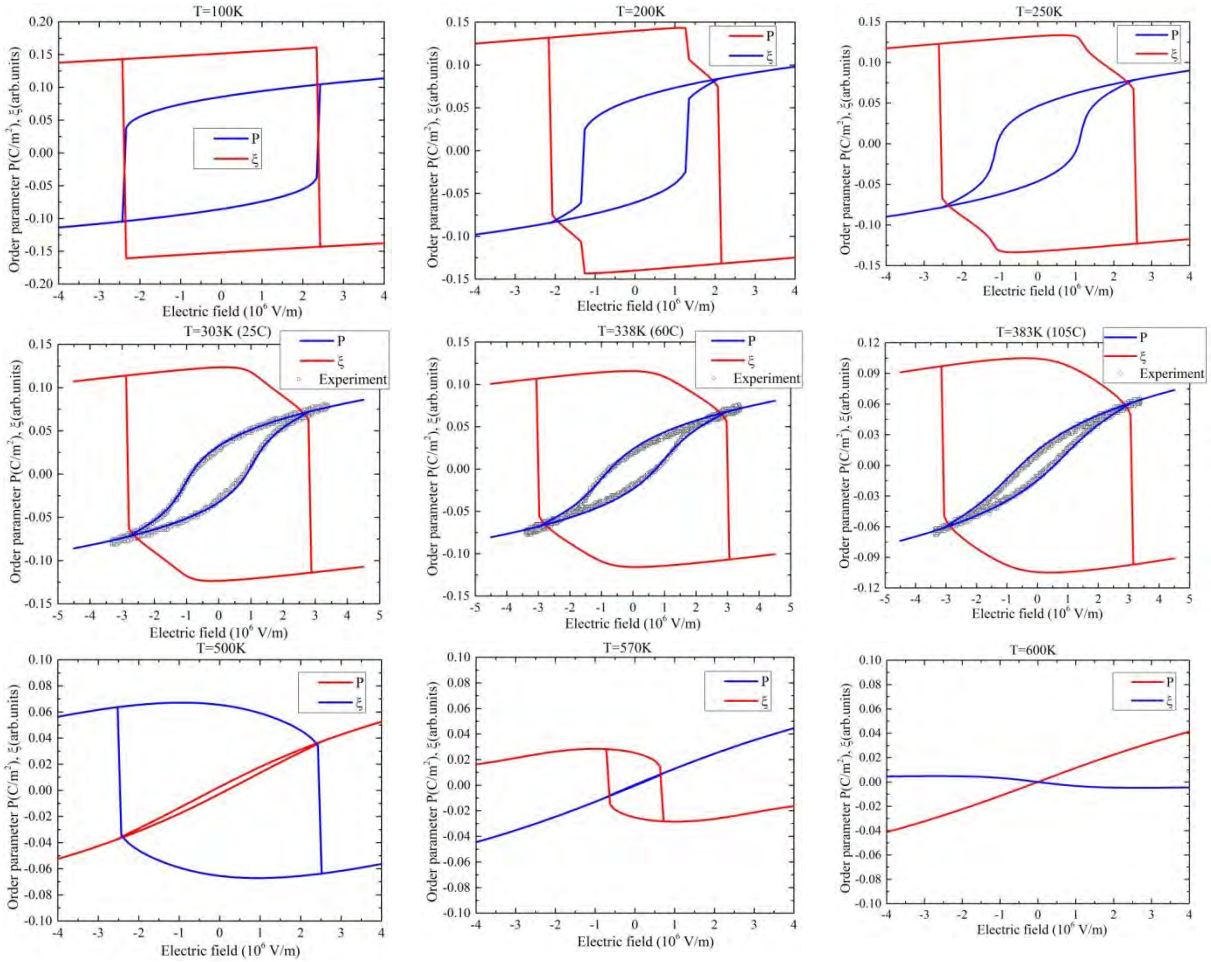



Рис.2. Петли гистерезиса для поляризации $P$ (синяя кривая) и антиполяризации $\xi$ (красная кривая) для различных температур. На графиках для трех температур 25C, 60C и 105C кружками показаны экспериментальные данные для BSN50 [12].

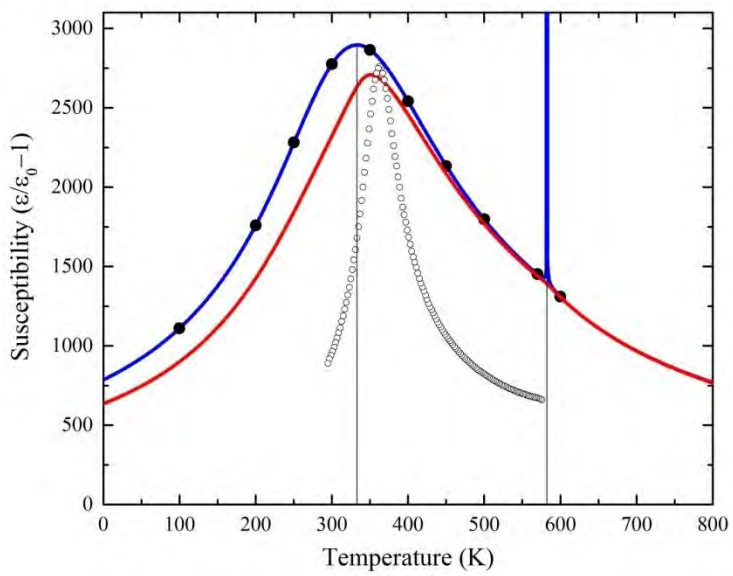



Рис. 3. Температурное поведение восприимчивости (центральный график, синяя линия - вычисления по формуле (3), красная - обратный квадрат собственного значения, кружки - эксперимент) релаксора BSN50. Точками на кривой восприимчивости выделены температуры, для которых построены петли гистерезиса на рис.2. Температура фазового перехода $T_a$=582K, температура максимума восприимчивости $T_m$=333K.

Восприимчивость (синяя кривая на графике рис.3) имеет широкий максимум, равный $\chi$=2896 при температуре $T_m$=333K и особенность при температуре $T_a$=582K антисегнетоэлектрического фазового перехода, характерную для фазовых переходов второго

рода. Как видно их рисунка эта особенность расположена в очень узком диапазоне температур и слабо влияет на глобальное поведение восприимчивости.

Если связывать параметры порядка со смещением атомов, то можно определить поведение мягких мод в зависимости от температуры. Динамической матрицей в этом случае будет матрица вторых производных потенциала (1).

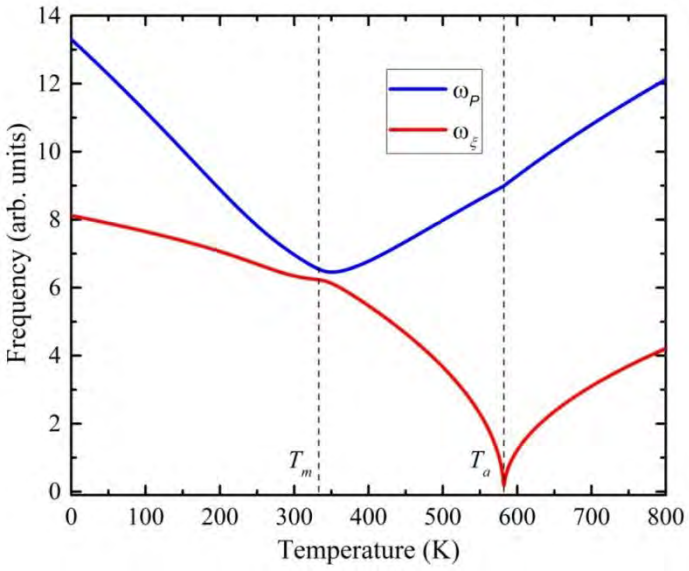



Рис. 4. Температурное поведение мягких мод релаксора BSN50.

Собственные значения этой матрицы дадут величины, которые пропорциональны квадратам мягких мод. Коэффициенты пропорциональности связаны с эффективными зарядами и подлежат экспериментальному определению. Результаты вычислений приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, истинным параметром порядка является антиполяризация $\xi$. Мода, соответствующая ей имеет более низкую энергию. По мере понижения температуры частоты (энергии) взаимодействующих мод сближаются. Наибольшее взаимодействие мод, как видно из рис. 4, происходит в области $T_m$ - максимума восприимчивости.

Диэлектрическая восприимчивость, определенная как $\varepsilon_0\chi = \frac{dP}{dE}$ и показанная на рис. 3 (синяя кривая) имеет особенность при $T_a$, характерную для теории Ландау. Ввиду больших значений мы не отличаем диэлектрическую проницаемость от диэлектрической восприимчивости, которые отличаются на единицу. Восприимчивость расходится в точке фазового перехода. Это следует из выражения (3) при $P=0$, $\xi=0$, поскольку в точке фазового перехода $4a_1a_2 - a_{12}^2 = 0$. Экспериментальное поведение диэлектрической проницаемости показано на рис. 3 (кружки). При фазовом переходе в точке $T_a$ здесь отсутствует какая-либо аномалия в точке фазового перехода.

Согласно соотношению Лиддена-Сакса-Теллера диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \sim \frac{1}{\omega_P^2\omega_\xi^2}$ и в точке фазового перехода должна иметь особенность, так как в этой точке $\omega_\xi=0$ (см. рис. 4). Отсутствие особенности на экспериментальной кривой позволяет предположить, что параметр порядка $\xi$ не имеет простой связи со смещениями атомов, которые характеризуют динамику решетки. Вероятно, здесь велика доля электронной компоненты. В этом случае $\varepsilon \sim \frac{1}{\omega_P^2}$ и восприимчивость $\varepsilon_0\chi = \frac{\delta P}{\delta E}$ для малых приращений вблизи основного состояния следует вычислять после диагонализации квадратичной формы. Тогда $\varepsilon_0\chi = \frac{1}{\omega_P^2}$, где $\omega_P^2$ - собственное значение матрицы вторых производных потенциала (1). Вычисленная таким способом восприимчивость для BSN50 приведена на рис. 3 (красная линия). При таком определении восприимчивости на температурной кривой нет расходимости в точке фазового перехода. Это видно из кривой $\omega_P$, приведенной на рис. 4. В точке фазового перехода $T_a$ наблюдается лишь еле заметный излом.

## Заключение

Мы определили термодинамический потенциал одноосного релаксора BSN50. Предположение о том, что основные особенности BSN50 связаны с двумя

взаимодействующими полярными подрешетками, подтверждается качественным и количественным согласием построенной модели с результатами эксперимента. Широкий максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости связан не с фазовым переходом, а с сильным взаимодействием поляризации с истинным параметром порядка, определенным в данной работе как антиполяризация, и имеющий ту же симметрию, что и поляризация. Температура максимума не фиксирована, как, например, температура фазового перехода. Поэтому она подвержена влиянию внешних воздействий. Это наблюдается на эксперименте в виде смещения температуры максимума при изменении внешних условий измерения.

Полученные результаты говорят о том, что ниже температуры фазового перехода (температура Барнса) появляются домены - полярные области. Эти домены следует характеризовать как сегнето-антисегнето-=электрические. Однако величина поляризации в каждом домене незначительна, и, как видно из рис. 2, даже при низких температурах остается малой. При фазовом переходе весьма существенны релаксационные процессы. Поэтому размер возникающих полярных областей будет зависеть от скорости прохождения фазового перехода (температуры Барнса).

**Литература**


1. Bokov A. A. and Ye Z.-G. *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 31-52.
2. Cowley R. A., Gvasaliya S. N., Lushnikov S. G., Roessli B., and Rotaru G. M. *Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics* // Adv. Phys. 2011. V. 60. P. 229-327.
3. Burns G. and Scott B.A.. *Index of refraction in 'dirty' displacive ferroelectrics* // Solid State Commun. 1973. V. 13. P. 423-426.
4. Kleemann W. *The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 129-136.
5. Кузьминов Ю.С. *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением* //М.: Наука. 1982. 400с..
6. Bokov A. A. *Phase transitions in ferroelectric solid solutions of complex perovskites* // *Ferroelectrics* 1989. V. 90. P. 155-163.
7. Боков А.А., Раевский И.П., Смотраков В.Г. *Влияние упорядочения ионов в узлах кристаллической решетки на свойства тройных оксидов типа* $Pb_2B'B''O_6$ // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 7. С. 2025–2027..
8. Bell A. J., Furman E. *A Two Order Parameter Thermodynamic Model for* $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. P. 7418-7423.
9. Emelyanov S. M., Savenko F. I., Trusov Yu. A., Torgashev V. I., and Timonin P. N. *Dilute ferroelectric in random electric field: Phase transitions in* $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ *crystals* // Phase Transitions. 1993. V. 45. P. 251-270.
10. Timonin. P.N. *Nonergodic thermodynamics of disordered ferromagnets and ferroelectrics* // Eur. Phys. J. B. 2008. V. 64. P. 125-138.
11. Timonin P. N. *Dipole-Glass Concept and History-Dependent Phenomena in Relaxors // Ferroelectrics*. 2010. V. 400. P. 427-423.
12. Павленко А.В., Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А., Алиев И.М., Шилкина Л.А., Назаренко А.В., Вербенко И.А., Константинов Г.М. *Зеренная структура и диэлектрические характеристики керамики* $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ // ЖТФ. 2015. V. 85. P. 80-84.

# ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ BST07

**В.Б. Широков[1,2], А. Г. Разумная[2], Ю.И. Юзюк[2]**

*[1]Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия*
*[2]Южный Федеральный Университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*

Исследовано действие вынужденной деформации и влияние внешнего электрического поля на основное состояние сегнетоэлектрических тонких пленок $Ba_{0.7}Sr_{0.3}O_3$. Построена зависимость пироэлектрического коэффициента от величины нормального к плоскости пленки электрического поля. В областях, где пленка может работать в режиме диэлектрического болометра, наблюдается значение поля, где пирокоэффициент достигает экстремального значения.

**V. B. Shirokov[1,2], A.G. Razumnaja[2], Yu.I. Yuzyuk[2]**

*[1]Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*
*[2]Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
*e-mail: shirokov-vb@rambler.ru*

The effect of misfi strain and external electric field on the ground state of the ferroelectric thin films Ba0.7Sr0.3O3 was investigated. The dependence of the pyroelectric coefficient of the value of the normal to the plane of the electric field of the film. In areas where the film can operate in a dielectric bolometer, the field value is observed, where the pyroelectric coefficient reaches extreme values.

Сегнетоэлектрические материалы могут обладать хорошими пироэлектрическими свойствами. Использование таких материалов в качестве неохлаждаемых приемников ИК-излучения может быть более эффективно, по сравнению с другими детекторами, из-за их низкого энергопотребления, широкого рабочего диапазона температур и относительно низкой стоимости [1 - 5]. Если температура ниже точки Кюри, то сегнетоэлектрик всегда обладает пироэффектом. При температурах выше точки Кюри сегнетоэлектрик будет обладать пироэффектом, если к нему приложить постоянное электрическое поле (диэлектрический болометр), причем пирокоэффициент будет зависеть от величины приложенного поля [1, 2].

В данной работе на основе результатов [7] исследованы пироэлектрические свойства тонких пленок твердого раствора $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST07). Изучены особенности поведения пироэлектрического коэффициента при действии вынужденной деформации (misfit strain), появляющейся в результате влияния подложки. Также рассмотрено поведение пирокоэффициента под действием электрического поля, направленного по нормали к подложке. Рассмотрение выполнено для монокристаллической монодоменной пленки, расположенной на (001) срезе кубической подложки. В данной работе не рассматривается влияние гетероструктуры, то есть результаты относятся к материалу пленки без учета действия границ.

Для твердого раствора с $x$=0.7, как это следует из [6, 7], ротационный параметр порядка (ПП), связанный с поворотами октаэдров в титанате стронция при фазовом переходе, можно не учитывать, а ограничится только ПП поляризацией. При комнатной температуре в нулевом внешнем поле в зависимости от величины вынужденной деформации $u_m$ пленка может находиться в следующих трех состояниях:

*c*-фаза - сегнетоэлектрическое состояние со спонтанной поляризацией, направленной по нормали к плоскости пленки: $p_z \neq 0$, $p_x=0$, $p_y=0$. Это состояние реализуется при значениях вынужденной деформации $u_m \leq -0.38\times10^{-3}$.

*0*-фаза - параэлектрическое состояние с нулевой спонтанной поляризацией. Это состояние может реализоваться при значениях деформации, лежащей в пределах $-0.38\times10^{-3} \leq u_m \leq 0.42\times10^{-3}$.

*aa*-фаза - сегнетоэлектрическое состояние со спонтанной поляризацией, лежащей в плоскости пленки: $p_z=0$, $p_x=p_y\neq0$. Это состояние реализуется при значениях вынужденной деформации $u_m\geq0.42\times10^{-3}$.

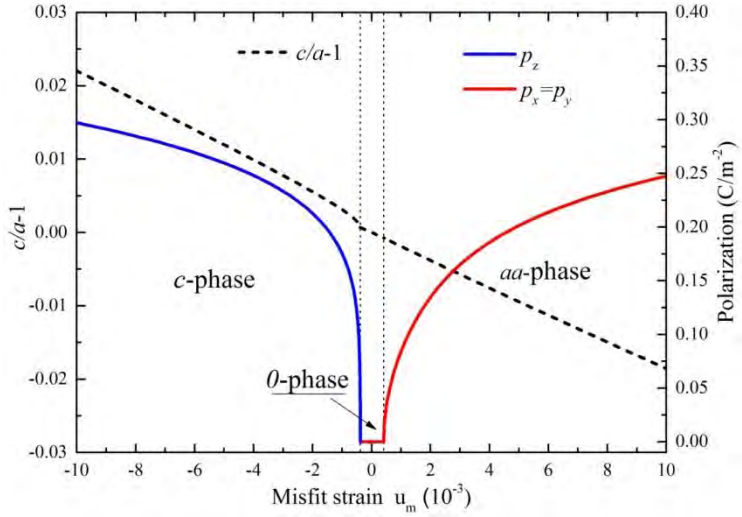



Рис.1. Зависимость степени тетрагонального искажения *c/a*-1 и значений компонент спонтанной поляризации пленки BST07 от величины вынужденной деформации $u_m$.

На рис.1 показана зависимость степени тетрагонального искажения c/a-1 и значений компонент спонтанной поляризации пленки BST07 от величины вынужденной деформации $u_m$. Этот график позволяет оценить величину вынужденной деформации из рентгеноструктурных измерений параметров решетки для конкретной пленки.

При наличии электрического поля $E_z$, направленного по нормали к подложке, симметрийные различия между 0-фазой и c-фазой исчезают, так как в этом случае всегда есть ненулевая компонента $p_z$. Полевая фазовая диаграмма ($E_z$, um) приведена на рис. 2. Граничные точки $T_1$: $E_z=0$ V/m, um=$-0.38\times10^{-3}$ и $T_2$: $E_z=0$ V/m, um=$0.42\times10^{-3}$ становятся границами бифуркационных линий. Слева от точки $T_1$ пунктиром обозначены линии переключения поляризации на кривой гистерезиса в *c*-фазе. Справа от точки $T_2$ появляется расширяющаяся область, где пленка находится в *aa*-фазе. На фазовой границе между *c*- и *aa*-фазами в узкой области между точками $T_3^{\pm}$: $E_z=\pm0.93\times10^7$ V/m, um=$1.6\times10^{-3}$ и $T_4^{\pm}$: $E_z=\pm2.9\times10^8$ V/m, um=$7.8\times10^{-3}$ (см. рис. 2) пленка находится в сегнетоэлектрической *ac*-фазе с наклонным направлением поляризации $p_z\neq0$, $p_z\neq p_x\neq0$, $p_y=0$.

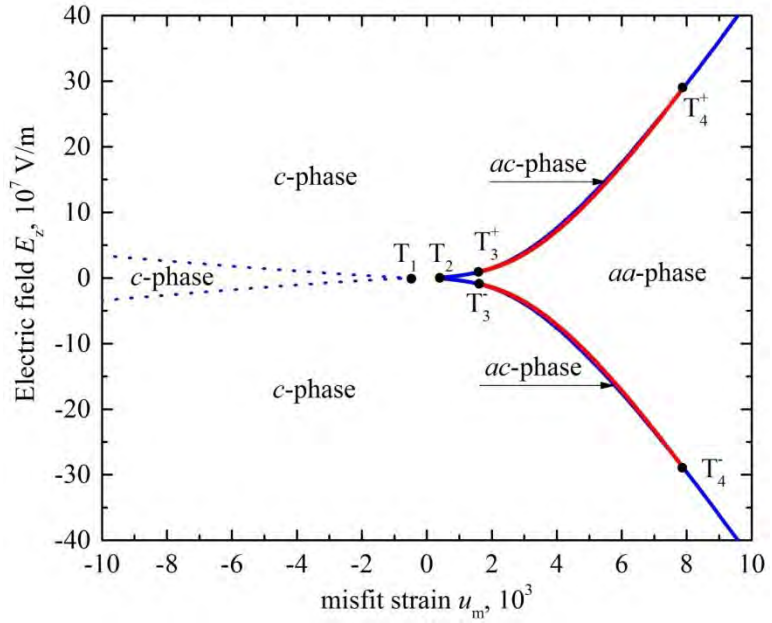



Рис.2. Фазовая диаграмма тонкой пленки твердого раствора $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ в координатах ($E_z$, $u_m$) поле $E_z$, –вынужденная деформация $u_m$, misfit strain. Координаты точек ($E_z$, $u_m$): $T_1$ (0, $-0.381\times10^{-3}$), $T_2$ (0, $0.42\times10^{-3}$), $T_3^{\pm}$ ($\pm0.93\times10^7$, $1.6\times10^{-3}$), $T_4^{\pm}$ ($\pm2.9\times10^8$, $7.8\times10^{-3}$).

На рис. 3 - 7, в левой части рисунков, приведены графики зависимости компонент поляризации от нормальной компоненты поля $E_z$. Графики соответствуют значениям вынужденной деформации для качественно различных сечений фазовой диаграммы рис.2.

На рис.3 (слева) приведена петля гистерезиса, которая соответствует сечению $u_m=-4\times10^{-3}$. Качественно такой же вид зависимости поляризации от поля будет для всех сечений левее точки $T_1$ (рис.2) с значениями вынужденной деформации $u_m<-0.38\times10^{-3}$. На рис.4 (слева) показана зависимость поляризации от поля при $u_m=0$.

Подобная зависимость будет соответствовать любому сечению диаграммы рис. 2 между точками $T_1$ и $T_2$: $-0.381\times10^{-3}<u_m<0.42\times10^{-3}$. На рис.5 (слева) показана зависимость компонент поляризации от поля при $u_m=1.0\times10^{-3}$. Подобная зависимость будет соответствовать сечениям диаграммы рис.2 между точками $T_2$ и $T_3^{\pm}$: $0.42\times10^{-3}<u_m<1.6\times10^{-3}$. Здесь при малых значениях поля $E_z$ пленка находится в *aa*-фазе, с ненулевыми значениями компонент поляризации $p_x=p_y$. Аналогичное поведение поляризации пленки наблюдается при больших значениях деформации $u_m>7.8\times10^{-3}$, правее точки $T_4^{\pm}$ (рис.2). Зависимость от поля в этой области фазовой диаграммы показана на рис. 7 (слева) для $u_m=8\times10^{-3}$. Между точками $T_3^{\pm}$ и $T_4^{\pm}$ (рис.2) в сечениях с вынужденной деформацией, лежащей в пределах $1.6\times10^{-3}< u_m<7.8\times10^{-3}$, в узких областях поля $E_z$ может наблюдаться *ac*-фаза. Поведение поляризации от поля для этой области с деформацией, равной $u_m=4\times10^{-3}$, показано на рис.6 (слева). Между *aa*-фазой и *ac*-фазой переход первого рода. Поэтому при переходе наблюдается скачок поляризации.

Пироэлектрический коэффициент определяется как скорость изменения поляризации при изменении температуры [8]. Для пленки в случае *c*-фазы, когда есть только одна компонента полязации $p_3$, пироэлектрический коэффициент вычисляется как

$$\gamma_3 = \frac{\partial p_3}{\partial T} = -\frac{\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_3 \partial T}}{\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_3^{\,2}}} \qquad (3)$$

с потенциалом $G$ (1), в котором учтено влияние подложки введением параметра вынужденной деформации $u_m$ (misfit strain). Для состояний с двумя компонентами поляризации (*aa*-фаза, *ac*-фаза) пироэлектрический коэффициент равен

$$\gamma_3 = \frac{\partial p_3}{\partial T} = -\frac{\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_1^{\,2}}\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_3 \partial T} - \dfrac{\partial^2 G}{\partial p_1 \partial p_3}\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_1 \partial T}}{\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_1^{\,2}}\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_3^{\,2}} - \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_1 \partial p_3}\right)^2} \qquad (4)$$

Формулы (3), (4) учитывают нелинейные уравнения состояния (2) и не предполагают выделение малой добавки к спонтанной поляризации, связанной с откликом на внешнее воздействие, как это принято в [9].

Переключение поляризации под действием поля $E_z$ в *c*-фазе происходит при потере устойчивости, то есть при условии $\dfrac{\partial^2 G}{\partial p_3^{\,2}} = 0$. В этой точке, согласно (3), пирокоэффициент неограниченно возрастает.

Основным состоянием пленки BST07 со значением вынужденной деформации, лежащим между точками $T_1$ и $T_2$ (рис.2) $-0.381\times10^{-3}<u_m<0.42\times10^{-3}$, является параэлекрическая фаза со спонтанной поляризацией, равной нулю, и, следовательно, равным нулю пироэлектрическим коэффициентом. Под действием поля $E_z$ появляется индуцированная поляризация $p_z$ и пироэлектрический коэффициент, отличный от нуля. Поведение пирокоэффициента (его абсолютное значение) в этой области значений вынужденной деформаций показано на рис.4. Как видно из рисунка, пирокоэффициент при внешнем поле Ez начинает увеличиваться от нуля до некоторого максимального значения. По мере дальнейшего увеличения поля пирокоэффициент уменьшается. При приближении величины вынужденной деформации к значению $T_1$ (рис.2) амплитуда изменения пирокоэффициента под действием поля увеличивается.

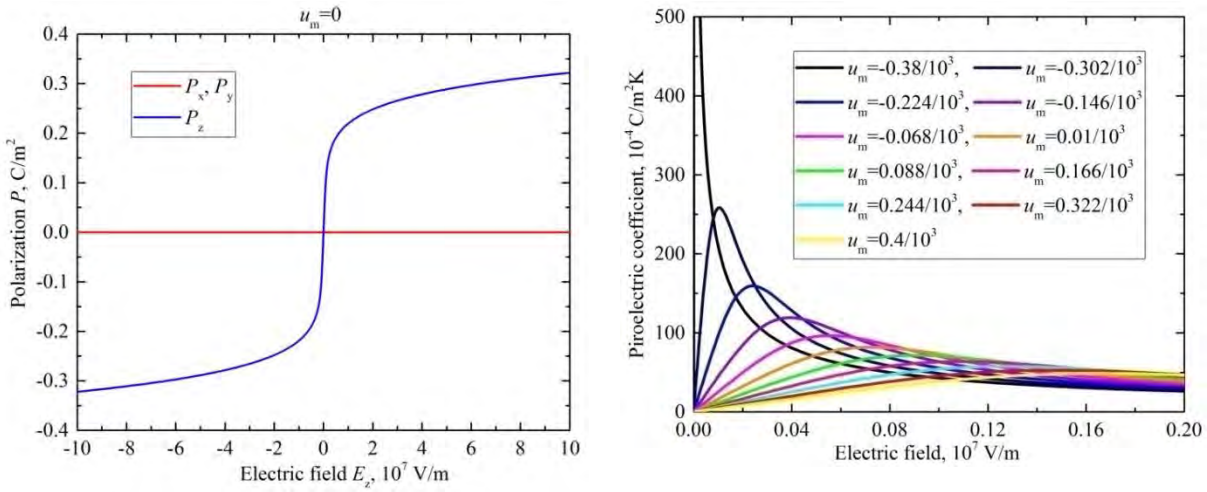



Рис.4. Поведение поляризации (слева, $u_m$=0) и абсолютной величины пироэлектрических коэффициентов (справа, область $u_m$ между $T_1$ и $T_2$ по рис. 2) в зависимости от величины приложенного поля $E_z$ при значении вынужденной деформации $u_m$=–4×10$^{-3}$.

При значениях вынужденной деформации правее точки $T_2$ в малых полях появляется *aa*-фаза. Образец поведения пирокоэффициента для этой области при значении $u_m$=1×10$^{-3}$ показан на рис.5 справа. Здесь наблюдается небольшое, почти линейное, изменение пирокоэффициента при изменении поля Ez в области *aa*-фазы. Увеличение поля приводит к переходу в *c*-фазу со скачкообразным изменением значения пирокоэффициента.

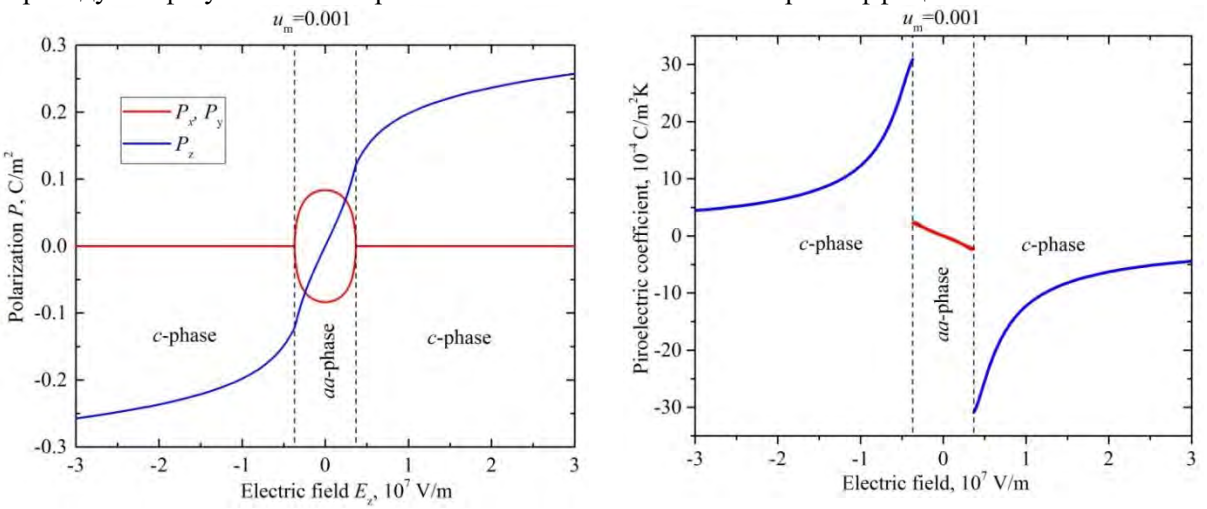



Рис.5. Поведение поляризации (слева) и пироэлектрического коэффициента (справа) в зависимости от величины приложенного поля $E_z$ при значении вынужденной деформации $u_m$=1×10$^{-3}$. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы фаз.

При значениях вынужденной деформации между точками $T_3^{\pm}$ и $T_4^{\pm}$ (рис.2) с значениями 1.6×10$^{-3}$<$u_m$<7.8×10$^{-3}$ в малых полях существет *aa*-фаза. Увеличение поля Ez приведит к переходу в *c*-фазу через *ac*-фазу. Поведение пирокоэффициента в этой области при значении $u_m$=4×10$^{-3}$ показано на рис.6 справа. Здесь в области *aa*-фазы при изменении поля $E_z$ в малых полях идет почти линейное изменение пирокоэффициента. Затем пирокоэффициент достигает экстремума и дальнейшее увеличение амплитуды поля приводит к уменьшению модуля пирокоэффициента. При достижении *ac*-фазы наблюдается небольшой скачок. Переход в *c*-фазу сопровождается скачкообразным изменением значения пирокоэффициента с большей амплитудой. дальнейшее увеличение амплитуды поля приводит к монотонному уменьшению величины пирокоэффициента.

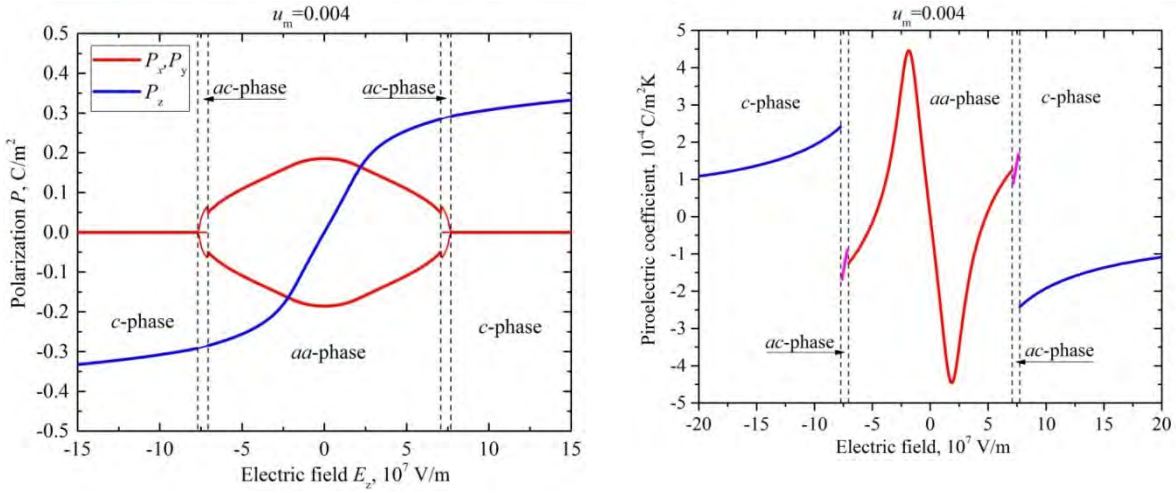



Рис.6. Поведение поляризации (слева) и пироэлектрического коэффициента (справа) в зависимости от величины приложенного поля $E_z$ при значении вынужденной деформации $u_m=4\times10^{-3}$. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы фаз.

Таким образом, при сжимающих деформациях ($u_m<0$) и различных полях $E_z$ пленка находится только в состоянии с поляризацией pz и с равными нулю компонентами поляризации в плоскости пленки (*c*-фаза). При растягивающих деформациях ($u_m>0$) в состоянии с поляризацией, направленной по нормали, пленка может находиться только в больших полях Ez. В слабых полях всегда присутствуют планарные компоненты поляризации.

Пироэлектрический коэффициент ведет себя по разному в разных областях фазовой диаграммы в зависимости от характера основного состояния. В состояниях с компонентами поляризации, лежащими в плоскости пленки (*aa*-фаза), под действием поля величина пирокоэффициента меняется почти линейно от нуля до нескольких десятков μC/(cm$^2$K). После достижения максимального значения дальнейшее увеличение поля приводит к деградации пирокоэффициента. Это наблюдается правее точки $T_2$ (рис.2).

Наиболее интересное поведение пирокоэффициента наблюдается у пленок с деформациями, находящимися между точками $T_1$ и $T_2$ в области парафазы. Здесь пироэлектрический коэффициент под действием поля увеличивается от нуля до некоторого максимального значения, после чего, аналогично предыдущему, начинает уменьшается. Величина максимума зависит от значения вынужденной деформации и увеличивается по мере приближения к точке $T_1$.

Существование максимума пироэлектрического коэффициента под действием поля явление универсальное для параэлектрического состояния. Оно объясняется в простой модели теории Ландау с потенциалом четвертой степени. Правее точки $T_1$ на фазовой диаграмме потенциал пленки BSN07 локально эквивалентен (в смысле теории катастроф [10]) потенциалу четвертой степени по компоненте поляризации $P_z$. Правее точки T2 потенциал пленки BSN07 также локально эквивалентен потенциалу четвертой степени по компоненте поляризации $P_z$, но с коэффициентами, зависящими от поляризации $P_x$=$P_y$. Покажем существование пироэффекта с таким потенциалом. Для простоты запишем потенциал в виде

$$f=(t-1)p^2+p^4-Ep \qquad (5)$$

тогда для пирокоэффициента получим выражение

$$\gamma=\frac{\partial p}{\partial t}=-\frac{p}{6p^2+t-1}$$

С учетом уравнения состояния $\frac{\partial f}{\partial p}=0$ для потенциала (5) получим для точек экстремума пирокоэффициента следующее выражение

$$\gamma_{\max} = \mp \frac{\sqrt{6}}{12\sqrt{t-1}}$$
$$E_{\max} = \pm \frac{4\sqrt{6}}{9}(t-1)^{3/2} \qquad (6)$$

Из (6) следует, что экстремум пирокоэффициента существует всегда при t>1, то есть в параэлектрической фазе.

Таким образом управляемый электрическим полем пироэлектрический эффект существует для BST07 в той области фазовой диаграммы рис.2, где отсутствует компонента спонтанной поляризации (без поля) вдоль приложенного поля. Величина экстремального значения пирокоэффициента, как это видно из (6) неограниченно возрастает при приближении к точке потери устойчивости $t$=1. Для BST07 параметром t является вынужденная деформация $u_m$, а точка потери устойчивости - точка $T_1$ на рис.2.

Из сказанного следует метод поиска состава пленки твердого раствора BST, обладающей оптимальным значением пироэлектрического коэффициента. Он состоит в следующем. Для выбранного метода (при фиксированных параметрах) нанесения пленки и определенной подложки вынужденная деформация постоянна. Определив ее величину по фазовой диаграмме для комнатной температуры вынужденная деформация - концентрация, приведенной в работе [7], следует определить току пересечения прямой, соответствующей найденной деформации и линии фазового перехода между параэлектрической и с-фазой. Это пересечение даст нужную концентрацию пленки BST.

Ранее рассмотрение пироэлектрических свойств пленки BST07, нанесенной на (001) срез кубической подложки, было выполнено в работе [11]. Авторы использовали для исследований потенциал Ландау четвертой степени. В качестве вынужденной деформации авторы [11] использовали разность величин теплового расширения подложки и пленки. Это не корректно по двум причинам. Во-первых, коэффициент линейного расширения каждого материала определен на своей ячейке. Поэтому для вычисления вынужденной деформации пленки коэффициент теплового расширения подложки необходимо привести к ячейке пленки [12]. Во-вторых, всегда существует "технологическая" постоянная, не зависящая от температуры, которая связана с начальным (при температуре нанесения пленки) несоответствием параметров решетки пленки и подложки. Кроме того, как отмечено выше, для вычисления пирокоэффициента использована формула для малых добавок, что вносит большую погрешность при нулевой (в отсутствии поля) спонтанной поляризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00258).

ЛИТЕРАТУРА

1. Whatmore R. W. // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49 P. 1335-1386.
2. Whatmore R. W. // Ferroelectrics. 1991. V. 118, P. 241-259.
3. Muralt P. // Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64 P. 1339–1388.
4. Rogalski A. // Progress in Quantum Electronics. 2003. V. 27 P. 59–210.
5. Whatmore R.W., Zhang Q., Shaw C. P., Dorey R. A. and Alcock J. R. // Physica Scripta. 2007. V. 129. P. 6–11.
6. Shirokov V. B., Torgashev V. I., Bakirov A. A., and Lemanov V. V. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73 P. 104116(1-7).
7. Shirokov V. B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144118 (1-9).
8. Nye J.F. // *Physical properties of crystals*. Oxford:Clarendon press. 1957. 352P.
9. Watton R. // Ferroelectrics. 1989. V. 91. V. 87-108.
10. Постон Т., Стюарт И. *Теория катастроф и ее приложения* // М.: Мир, 1980. 608с.
10. Zhang J., Cole M. W., and Alpay S. P. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P.054103.
11. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224116.

# EFFECT OF COMPOSITIONAL DISORDER ON THE LOCAL STRUCTURE OF $Pb_2FeSbO_6$

**V.A. Shuvaeva [1], I.P. Raevski[1], Y.V. Zubavichus [2], V.G. Vlasenko [1], A.V. Pushkarev [3], N.M. Olekhnovich [3], Yu.V. Radyush [3], S.P.Kubrin[2], H. Chen[4], C.-C. Chou[5]**

*[1]Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Stachki Ave. 194, 344090, Rostov-on-Don, Russia. v_shuvaeva@mail.ru*

*[2] Kurchatov Center for Synchrotron Radiation and Nanotechnology, Russian Research Center "Kurchatov Institute", Academic Kurchatov sq. 1, 123182, Moscow, Russian Federation*

*[3]Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072, Belarus*

*[4]Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China*

*[5]National Taiwan University of Science and Technology, Keelung Road, 43, Taipei, 106, Taiwan*

X-ray absorption spectroscopic (XAS) investigations have been carried out to obtain information about the local structural distortions around Fe ions in $Pb_2FeSbO_6$ (PFS) samples with differing degree S of the $Fe^{3+}$ and $Sb^{5+}$ ordering. The spectrum for the ordered (S≈0.9) PFS sample exhibits the lowest pre-edge intensities, indicating that Fe position is close to the oxygen octahedron center. The higher amplitude of this peak for the disordered (S≈0.2) sample shows, that the environment around $Fe^{3+}$ ion is somewhat more distorted than for the ordered one. Debye-Waller factor $\sigma^2$ was also found to be substantially higher for the disordered sample, showing that compositional disorder gives rise to $FeO_6$ octahedron distortion.

This work was partially supported by Southern Federal University (Grant N213.01-2014/011-VG), Russian Foundation for Basic Research (grant 16-52-00072 Bel_a), Belarusian Republican Foundation for Fundamental Researches (grant T16R-079), and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

Multiferroics - materials that simultaneously possess ferroelectric and magnetic order are nowadays one of the hot topics of the materials science [1–7]. One of the main problems in application of multiferroics is a small number of materials exhibiting magnetoelectric responces at near-room temperatures [1, 4, 7]. Recently ternary perovskite multiferroics $Pb_2FeNbO_6$ (PFN) and $Pb_2FeTaO_6$ (PFT) attracted much attention as PFN-$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) and PFT-PZT solid solutions were reported to exhibit room-temperature magnetic loops [4, 6].The possible mechanisms of room-temperature ferromagnetic properties of these solid solutions remain a matter of debate [4-7] and this uncertainty stimulates an interest for studying other similar compounds. We have already reported that a new perovskite multiferroic $Pb_2FeSbO_6$ (PFS) was synthesized under high (≈ 6 GPa) pressure [8, 9]. In contrast to its counterparts PFN and PFT in which $Fe^{3+}$ and $Nb^{5+}$($Ta^{5+}$) cations are distributed in the lattice randomly [1, 2, 4], in PFS $Fe^{3+}$ and $Sb^{5+}$ are ordered in the NaCl-manner. PFS has a ferroelectric phase transition at about 200 K and an antiferromagnetic one at $T_N$≈ 30 K [8, 9]. The most interesting property of PFS is a very large magnetic relaxation at unusually high temperatures (150-250 K) well above the $T_N$ and close to room temperature [9]. Such behavior is supposed to be due to formation of a superparamagnet state. In the explanation of the unique magnetic properties of PFS special role is ascribed to the ordering of $Fe^{3+}$ and $Sb^{5+}$ cations. High degree of $Fe^{3+}$ cations ordering in PFS, on the one hand, prevents the percolation of the Fe magnetic moment over the lattice, but, on the other hand, this order is not perfect and results in the emergence of dynamic magnetic nanoregions with large frustrated magnetic superspins [9]. It is expected that Fe/Sb disorder should affects both magnetic and electrical properties of PFS.

X-ray absorption spectroscopic (XAS) investigations have been carried out in order to obtain information about the local structural distortions around Fe ions in PFS samples with high and low degree S of the $Fe^{3+}$ and $Sb^{5+}$ ordering. The details of preparation of PFS samples with differing degree S have been reported elsewhere [10]. Fe K-edge XAFS spectra of PFS and $Fe_2O_3$, used as a reference compound, have been measured at the beamline "Structural Materials Science" of the Kurchatov Center for Synchrotron Radiation and Nanotechnology (KCSRNT, Moscow, Russia). Figure 1 shows the near-edge region of Fe K-edge X-ray absorption spectra of ordered and disordered

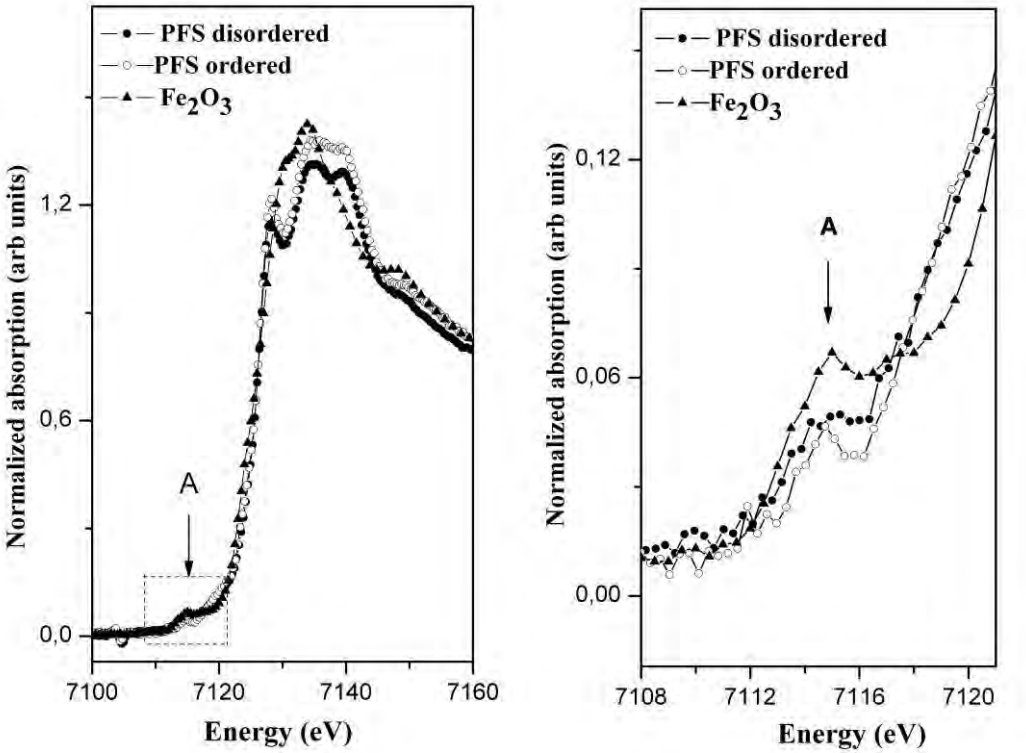



Figure 1. Fe K-edge X-ray absorption spectra of ordered and disordered PFS samples along with $Fe_2O_3$ standard (left panel) and expanded view of the pre-edge region (right panel).

PFS samples along with $Fe_2O_3$ standard. The integral intensity of peak A, which is clearly seen at the $Fe_2O_3$ spectrum, is directly related to the displacements of Fe atoms from the centers of coordination polyhedrons. It can be seen that $Fe_2O_3$ spectrum has the most intensive pre-edge peak, while the spectrum for ordered PFS exhibits the lowest pre-edge intensities, indicating that Fe position is close to the oxygen octahedron center. The higher amplitude of this peak for the disordered sample shows, that the environment around Fe is somewhat more distorted than in the ordered one.

This conclusion is supported by analysis of extended structure of the absorption spectrum (EXAFS). The Fourier transforms (FT) of Fe K-edge EXAFS spectra are shown in Figure 2. The first intense peaks corresponds to the Fe–O distances, and further peaks at FT XAFS of PFS, originate from Fe-Pb, Fe-Fe(Sb) and various multiple scattering paths. High intensities of the first peaks at the FT of the both PFS samples, as compared with that of $Fe_2O_3$, indicate, that deviation of Fe-O distances from the averaged value is not large. However it can be seen, that the intensities of the all the FT peaks for the disordered sample are reduced compared to those for the ordered one, indicating a broader distribution of interatomic distances, resulting from structural distortions. The values of Fe-O distances for PFS samples were successfully refined with a single Fe-O shell by a nonlinear least-squares fit to the experimental data in the R range 1-1.95 Å. The results of the fit are presented in the Table 1. It can be seen that the Debye-Waller factor $\sigma^2$ is substantially higher for the disordered sample, showing that compositional disorder give rise to $FeO_6$ octahedron distortion.

Table. EXAFS best-fitting results for Fe-O shell obtained for the PFS samples.

| Compound | $R_1$, Å | $N_1$ | $\sigma^2$, Å$^2$ | $E_0$, eV | $Q^*$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| PFS ordered | 1.99 | 6 | 0.0047 | -4.01 | 4.85 |
| PFS disordered | 1.99 | 6 | 0.0074 | -4.33 | 3.92 |

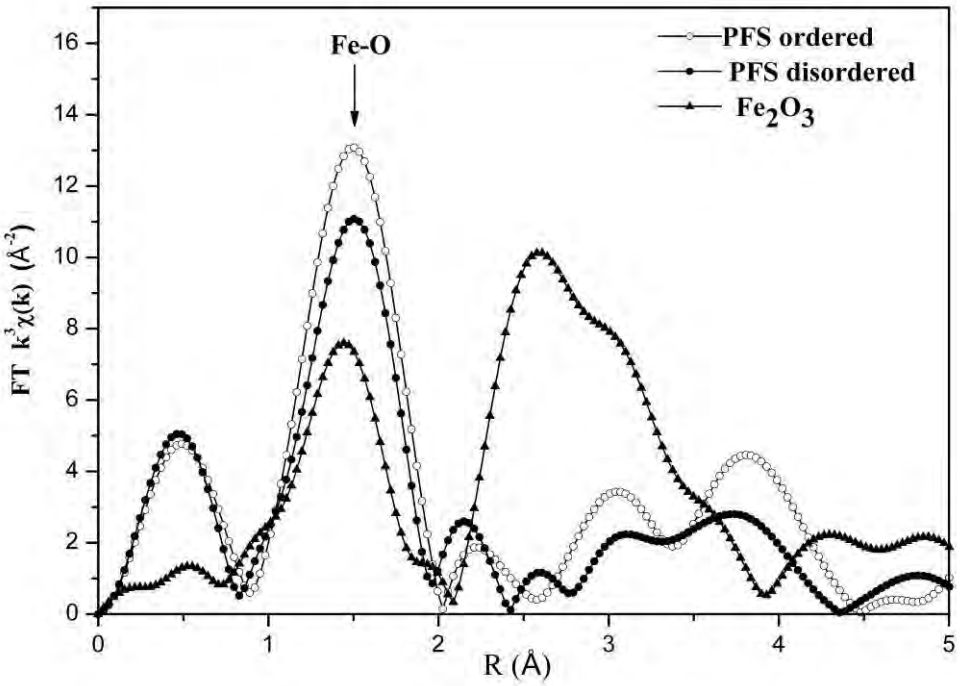



Figure 2. Fourier transforms of XAFS for ordered and disordered PFS and $Fe_2O_3$

**References**

1. *Khomskii D.I.//* J Magn Magn Mater. 2006. V.30. P. 1.

*2. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Stashenko V. V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Seredkina M.A., Smotrakov V.G., Zakharchenko I.N., Eremkin V.V. //* Ferroelectrics. 2008. V.373.P. 121.

*3. Laguta V.V., Glinchuk M.D., Maryško M., Kuzian R.O., Prosandeev S.A., Raevskaya S.I., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Raevski I.P.//* Phys Rev B. 2013.V.87. P. 064403.

*4. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Sreenivasulu G., Katiyar R.S., Scott J.F., Evans D.M., Arredondo-Arechavala M., Schilling A., Gregg J.M.//* J Appl Phys. 2013. V. 113. P. 074105.

*5. Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.A., Eremin E.V., Kubrin S.P., Blazhevich A.V., Chen H., Chou C.-C., Raevskaya S.I., Zakharchenko I.N., Sarychev D.A., Shevtsova S.I.//* J Mater Sci. 2014. V. 49.P. 6459.

*6. Amonpattaratkit P., Jantaratana P., Ananta S.//* J Magn Magn Mater. 2015. V. 389. P. 95.

*7. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N.//* J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 054101.

*8. Raevski I.P., Olekhnovich N.M., Pushkarev A.V., Radyush Y.V., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Malitskaya M.A., Titov V.V., Stashenko V.V.//* Ferroelectrics. 2013. V.444. P. 47.

*9. Laguta V.V., Stephanovich V.A., Savinov M., Marysko M., Kuzian R.O., Olekhnovich N.M., Pushkarev A.V., Radyush Yu.V., Raevski I.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A.//* New J. Phys. 2014. V.16. P. 11304.

*10. Raevski I.P., Pushkarev A.V., Raevskaya S.I., Olekhnovich N.M., Radyush Yu.V., Kubrin S.P., Chen H., Chou C.-C., Sarychev D.A., Titov V.V., Malitskaya M.A.//* Ferroelectrics. 2016. V. 501. http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2016.1204196.

# КРУПНОЗЕРНИСТЫЙ ПЬЕЗОКОМПОЗИТ «КЕРАМИКА-ПОЛИМЕР» КАК ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ

**С.А. Щербинин, Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, М.А. Луговая, И.А. Швецов, А.Н. Рыбянец**
*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета*
*Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194, 344090*
*e-mail:step_scherbinin@list.ru*

Разработан крупнозернистый композит «пьезокерамика - полимер», который может быть использован в качестве исходного материала при производстве пьезоэлементов аддитивным способом послойного склеивания порошка. Главная особенность этого материала – использование крупных пьезокерамических частиц, размеры которых превышают конечную толщину пьезоэлемента. Такой подход позволяет избавиться от горизонтальных слоев полимера между частицами пьезокерамики, которые резко снижаютт эффективность композитов «пьезокерамика - полимер». В настоящей работе дается объяснение электрофизических характеристик полученного материала.

# EXTRACOARSE-GRAINED PIEZOCOMPOSITE “CERAMICS-POLYMER” AS SOURCE MATERIAL FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES OF PIEZOELEMENTS MANUFACTURING

**S.A. Shcherbinin, D.I. Makariev, N.A. Shvetsova, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, A.N. Rybyanets**
*Southern Federal University, Institute of Physics,*
*Stachki Ave., 194, 344090, Rostov on Don, Russia*
*e-mail: step_scherbinin@list.ru*

We have developed extracoarse-grained composite "porous piezoceramics - polymer" suitable for use as a working material in the manufacture of the piezoelectric elements by the additive technology of binding powder by adhesives. The use of raw piezoceramic particles whose dimensions exceed the final thickness of the piezoelectric element is the main feature of this material. The presence of horizontal layers of the polymer between the piezoelectric ceramic particles dramatically reduces the effectiveness of composites "piezoelectric ceramics - polymer", and this approach allows to get rid of them. In this chapter we also provide the electrical characteristics of the obtained material.

## Введение

В последние годы наблюдается бурное развитие аддитивных технологий, и в ближайшем будущем на их долю будет приходиться значительная часть мирового промышленного производства. С точки зрения 3D-печати, пьезоэлементы имеют размеры и формы, подходящие для многих существующих методов трёхмерной печати [1-3]. Однако ситуация осложняется отсутствием соответствующих исходных (цифровых) пьезоматериалов [4,5]. Нами разработан крупнозернистый композит «пористая керамика – полимер», подходящий для использования в качестве исходного материала для производства пьезоэлектрических элементов с помощью аддитивных технологий.

## Технология изготовления

Исследуемые в настоящей работе элементы изготавливались, исходя из предположения, что в будущем они могут производиться посредством адаптированной аддитивной технологии: послойным склеиванием порошка. Эта технология наиболее многообещающая для изготовления пьезоэлементов на основе композитов «керамика-полимер». В нашем случае требуется нанести только один слой пьезокерамических зерен, а затем связать их полимером и отшлифовать до требуемой толщины, как показано на рис. 1.

Мы использовали смесь 99 масс. % пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 40% и 1 масс. % акрилового полимера в качестве исходного порошка. Жидким отвердителем служила смесь

перекиси бензола, акриловый мономер и NN-диметил-р-толуидина. В результате был получен композиционный материал с 80 об. % пьезокерамики. Элементы изготавливались в виде дисков диаметра 15 мм. Толщина варьировалась от 0,25 мм до 5 мм. Для создания электродов на торцевых поверхностях дисков использовалась проводящая паста. Образцы поляризовались в течение 1 ч. при температуре 423 К в полиэфирной жидкости с применением постоянного электрического поля напряженностью 3 кВ/мм.

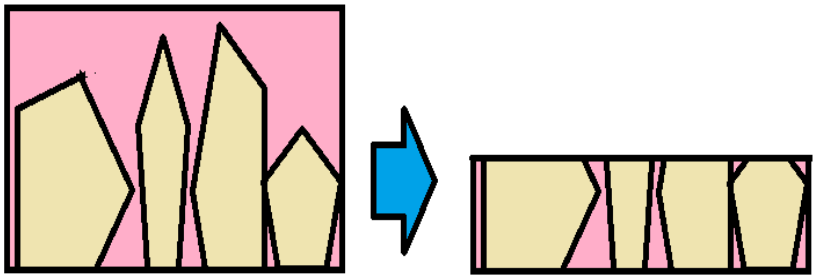



Рисунок 1 - a) пьезокомпозит до односторонней обработки; b) – пьезокомпозит после односторонней обработки. Розовым цветом обозначен полимер, бежевым – пьезокерамика.

**Эксперимент и обсуждение результатов**

Мы изготовили несколько пьезоэлементов по описанной выше технологии, каждый из которых последовательно подвергался односторонней шлифовке от толщины T=5 мм до 0,25 мм. После шлифовки до толщины T=3,5 мм на торцы пьезоэлектрического элемента наносились электроды и проводились электрофизические измерения, затем элемент шлифовался далее и после каждого уменьшения толщины элемента на 0,25 мм снова проводились измерения.

С изменением толщины менялись и свойства композита. До толщины 3,5 мм элементы практически не проявляют пьезоэлектрических свойств, так как между пьезокерамикой и одним из электродов находится слой связующего полимера, который препятствует как процессам поляризации образца, так и проявлению пьезоэлектрических свойств, если образец всё-таки оказывался поляризован.

При толщине элемента 2,25 мм общая площадь пьезоэлектрика, выходящего на отшлифованную поверхность образца, начинает превышать площадь, занимаемый полимером. Начиная с этого момента, образец показывает заметный пьезоэлектрический эффект, зарегистрированный квазистатическим методом его измерения. В то же время добротность образца позволяет начать использовать динамические методы измерения его пьезоэлектрических свойств. Диэлектрическая проницаемость материала зависит от отношения среднего размера первичных пьезокерамических зерен, входящих в состав композита (d) и толщины (t) пьезоэлемента. Когда отношение этих значений становится близким к 1, мы можем наблюдать быстрый рост диэлектрической проницаемости материала. Это обусловлено значительным увеличением пьезокерамической фракции на подвергнутой шлифовке поверхности образца.

Зависимость диэлектрической проницаемости образца (ε) от отношения (d/t) представлена на рис. 3.

При односторонней шлифовке крупнозернистого композитного образца ясно различимы три стадии такой механической обработки. После первой только самые крупные пьезокерамические зёрна выходят на поверхность образца, на которой преобладает полимерная фракция. Эта стадия соответствует области стабильно низкой диэлектрической проницаемости. После следующей стадии шлифовки керамические зерна выходят на подвергнутую обработке поверхность так, что доля пьезокерамической фракции на ней начинает резко расти, и этой стадии механической обработки соответствует область резкого возрастания диэлектрической

проницаемости на рис. 3. Наконец, наступает момент, когда все пьезокерамические зерна, даже самые маленькие, появляются на отшлифованной поверхности, и соотношение полимера и пьезокерамики на ней выравнивается. Эта стадия соответствует области стабилизации значений диэлектрической проницаемости на новом уровне

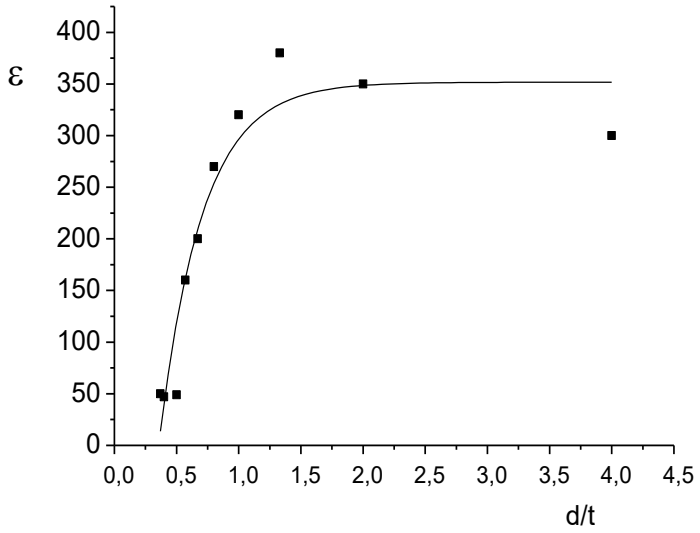



Рисунок 3 – Зависимость диэлектрической проницаемости крупнозернистый композита «пьезокерамика-полимер» от отношения начального размера зерён (d) к толщине образца (t).

Измеренный квазистатическим методом пьезомодуль d33 исследуемого пьзокерамического композита оказался равным 350 пКл/Н по сравнению с 400 пКл/Н для исходной пьезокерамики системы ЦТС со значением пористости 30%. Измеренный резонансным методом коэффициент электромеханической связи Kt толщинной колебательной моды оказался равным 0,5, что приблизительно соответствует коэффициенту исходного пьезоматериала.

**Выводы**

Относительно высокие значения пьезомодулей и пьезоэлектрического коэффициента электромеханической связи материала создают хорошие условия для изготовления пьезоэлектрических материалов на основе крупнозернистых композитов «пьезокерамика-полимер» с помощью аддитивных технологий, в частности, для послойного склеивания порошка. Таким образом, мы можем предсказать, что разработка цифровых пьезоэлектрических материалов на основе композита «полимер - пьезокерамика» возможно, но для этого может потребоваться дополнительная обработка элементов перед нанесением электродов.

**Список цитируемой литературы**

[1] *Makarev D.I., Rybyanets A.N., Mayak G.M.* // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41. P. 317-319.

[2] *Talanov M.V., Reznichenko L.A.* // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. 2013. P. 91-96.

[3] *Topolov V.Y., Filippov S.E., Panich A.E., Panich E.A*. // Ferroelectrics. 2014. Vol. 460. P. 123-127.

[4] *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. Vol. 57. P. 527-530.

[5] *Rybyanets A., Rybyanets A.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. Vol. 58. P. 1757-1773.

[6] *Rybyanets A.N.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. Vol. 58. P. 1492-1507.

# ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРА Е7-20.

**Ю.И. Юрасов [1,2], Р.С.Блажко [2]**
[1]*Южный научный центр РАН,*
344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
[2]*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ*
*344090, Россия, Ростов-на-Дону,пр. Стачки, 194*
yucomp@ya.ru

В работе представлена актуальность разработки программных комплексов для автоматизации исследовательских процессов. Описаны модули разработанного продукта и приведен внешний вид. Показано, что разработанный программный комплекс позволяет производить исследование пьезокерамических материалов различного типа и композиции в широком интервале температур ($T$ = 20 $^0$C - 700 $^0$C) с различными вариациями исследовательских частот ($f$=*0.1, 1* кГц) и напряжений ($U$= 0.1, 1 В).

# THE SOFTWARE OF HIGH-TEMPERATURE RESEARCH AUTOMATION USING E7-20 DEVICE

**Yu.I. Yurasov [1,2], R.S. Blazhko [2]**

Development actuality of research process automation software is presented in the article. The developed stuffs modules are described. It is shown that developed software allows to do the study of different types of piezoelectric materials in wide range of temperature ($T$ = 20 $^0$C - 700 $^0$C) and various of research frequencies ($f$=0.1, 1 kHz) and electric potential ($U$= 0.1, 1 V)

[1]*Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science*
*Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41*
[2]*Research Institute of Physics, Southern Federal University*
*344090, Russia, Rostov-on-Don, st. Stachki, 194*
*yucomp@ya.ru*

Ввиду постоянных открытий в мире науки, материалов и техники, существует острая необходимость в создании средств помощи человеку. Для автоматизации обработки данных, полученных при экспериментах [1].

При использовании аппаратных средств, приборов измерения, исследователи получают информацию, которая нуждается в обработке и фильтрации, для более производительной работы в минимальные сроки. Так как иногда время получения результатов исследования значимо в произведении экспериментов. Вследствие чего Научно-исследовательскому институту физики ЮФУ необходимо соответствующее обновляемое программное обеспечение, выполняющее поставленные функции, актуальные для решения конкретных задач.

Целью работы явилось разработка программного продукта (ПП) для измерителя иммитанса МНИПИ Е7-21 с использованием терморегулятора Варта ТП703 основанная на ранее созданных автоматизированных стендах [2] .

Исходя из этих причин, была поставлена задача создать программный продукт, входя в которое, человек легко будет ориентироваться, перемещаться легко и удобно, находить необходимую информацию, получать нужные сведения, в виде графиков и таблиц, с последующим сохранением данных экспериментов. Использование актуального программного продукта повысит производительность, а также в виду дорогой стоимости готового ПО других разработчиков, стоимость обслуживания прибора измерения

Цель создания программного обеспечения. Науке требуется современное программное обеспечение для автоматизированной обработки данных, полученных от приборов измерения, с возможностью вывода на экран, актуальной и значимой информации, в виде графиков и таблиц.




Рис. 1 Диаграмма взаимодействия объектов

На рисунке 1 была сформирована графическая схема взаимодействия объектов, проектируемого программного продукта, на которой можно проследить, каким именно образом осуществляется эксперимент, и каким образом программа взаимодействует с другими элементами.

Программный продукт:

– Данные, полученные с Варта ТП703;
– Визуализация полученных данных;
– Команды для E7-21;
– Выбор com-порта;
– Сохранение полученных данных.

По условию заказчика, при использовании проектируемого программного продукта, научный сотрудник должен иметь возможность выполнять действия, представленные на рисунке 2.




Рис. 2 – Диаграмма сценария использования ПП научным сотрудником (Use-Case)

На рисунке 3 представлена диаграмма сценария UML, которая показывает несколько взаимодействий, которые в сумме позволяют системе поддерживать работу приложения.

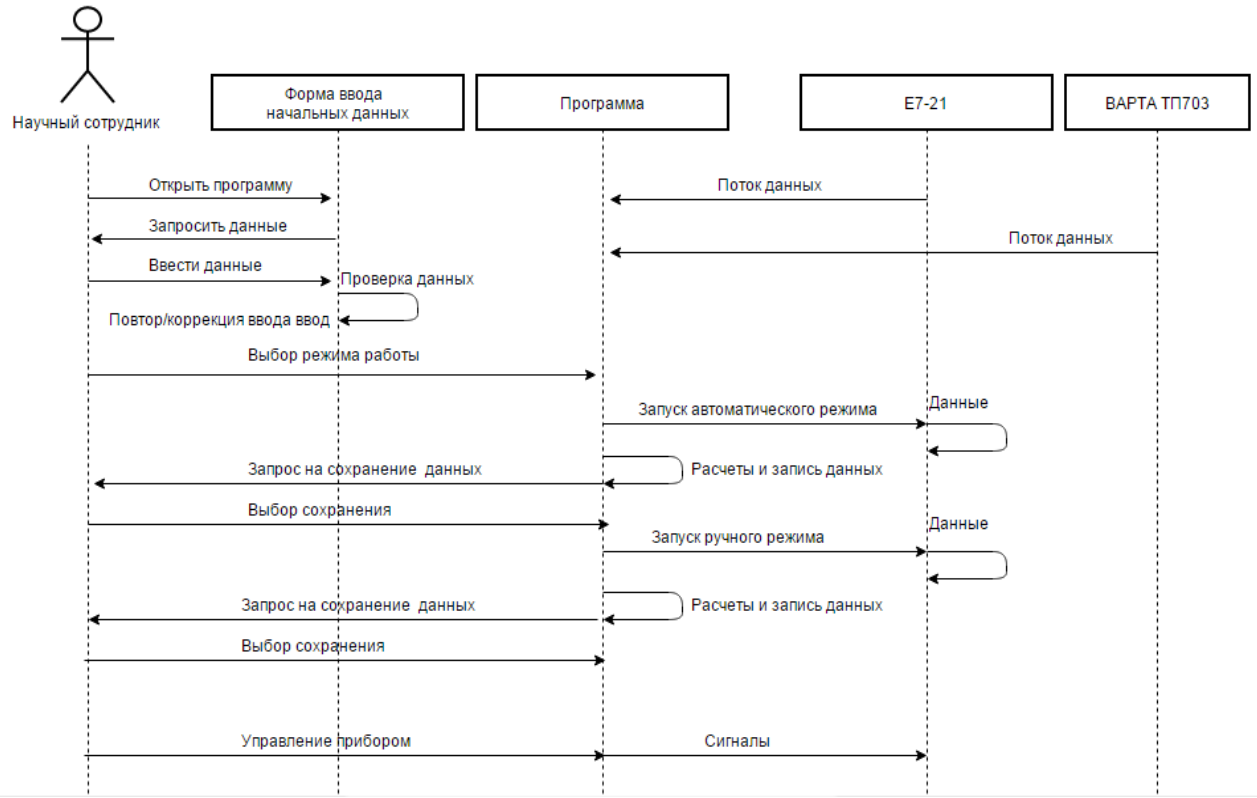



Рис. 3 Взаимодействие обьектов

Ранее было определено, что разрабатываемый программный продукт является автономным приложением, простой корпоративной программой. Как правило, такая система не может состоять из отдельных, не связанных между собой компонентов. Это позволило более эффективно задействовать потенциал и трудовые силы при разработке ПО.

Такую архитектуру выбирают обычно в том случае, когда программное обеспечение должно выполнять одну какую-либо ярко выраженную функцию и ее реализация не представляется слишком сложной. Естественно, что такая архитектура не требует какого-либо описания , так как отображение внешних функций на эту программу тривиально, а определять способ взаимодействия не требуется.

Были разработаны прототипы двух основных форм программного продукта. Это главная форма, разрабатываемого программного обеспечения, где представлен основной функционал программы (рис 4). И форма ввода параметров измерений (рис. 5).

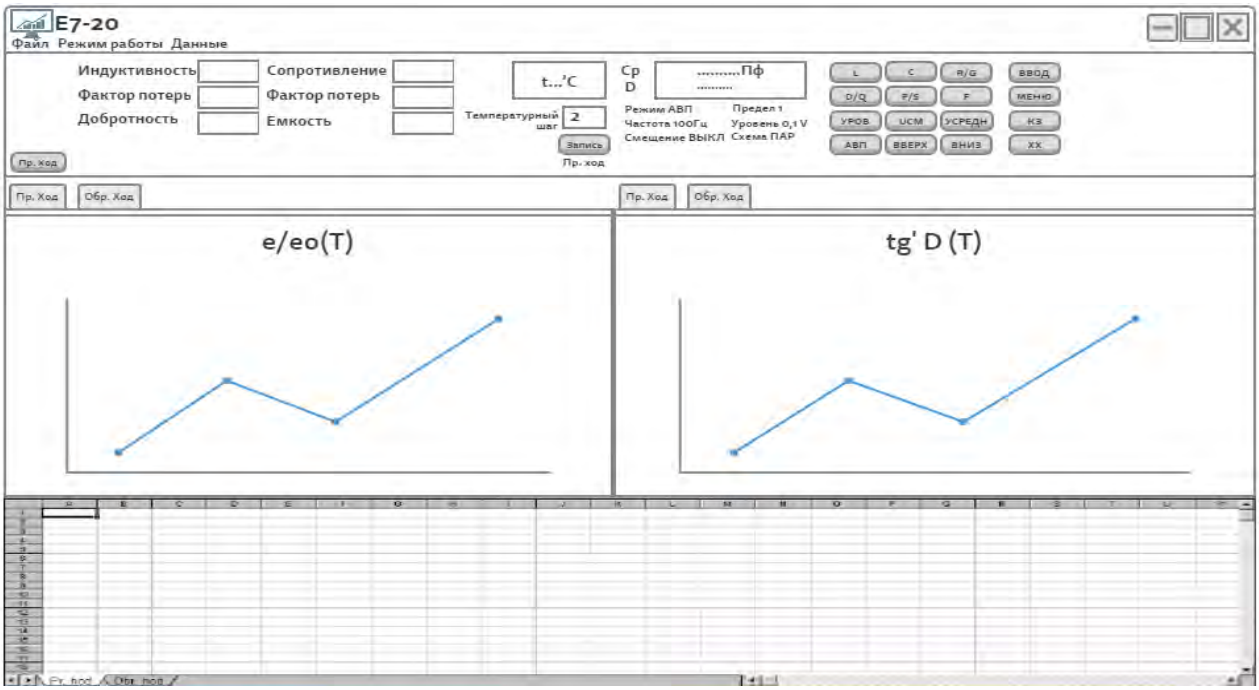



Рис 4 – Главное окно программы

Главная форма программы включает в себя:

– два графика зависимости;
– таблиц Excel для заполнения расчетов и показаний;
– имитационную панель приборов измерительного прибора Е7-21 и терморегулятора ВАРТА ТП-703;
– кнопки снятия показаний и смены режима;
– меню программы;
– поле ввода температурного шага;
– вкладки переключения.

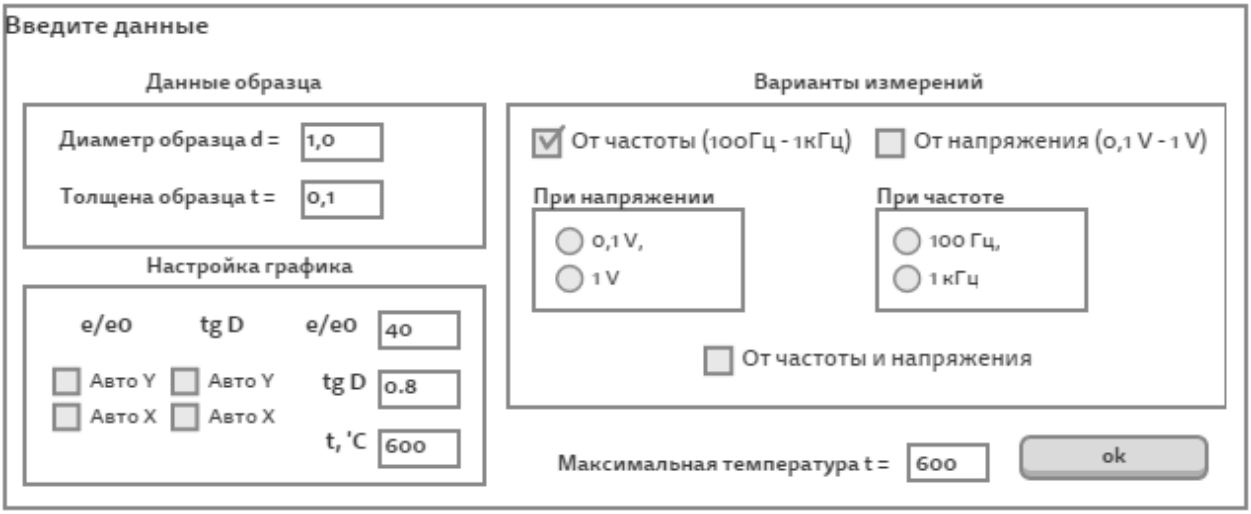



Рис. 5 Окно ввода данных программы.

Форма ввода параметров измерений программы включает в себя:

– блок настройки графиков;
– кнопка ок;
– блок выбора типа измерений;
– блок данных образца;
– поле ввода максимальной температуры;

блоки выбора режимов при изменении частоты и напряжения;

Разработанный комплекс программ позволяет также рассчитывать $\varepsilon/\varepsilon_0$ при различных толщинах (t) и диаметрах (d) образцов. Для этого используется формула (1).

$$\varepsilon / \varepsilon_0 = \varepsilon^* = 14.4 \cdot \frac{C \cdot t}{d^2}, \tag{1}$$

где C – измеренная емкость [пФ], t – толщина образца [см], d – диаметр образца [см].

которую получим из следующего анализа .

Как известно емкость плоского конденсатора (в нашем случае образца) определяется по формуле (2):

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \cdot \frac{S}{t}, \qquad [\Phi] \tag{2}$$

где S – площадь плоского конденсатора [м$^2$], $\varepsilon_0$.=0.885*10$^{-11}$ [Ф/м]

Так как в нашем случае измеряется емкость круглого образца, а площадь круга $S=\pi r^2= \pi d^2/4$, получаем следующую формулу для расчета $\varepsilon/\varepsilon_0$ (3):

$$\varepsilon = \frac{4}{\varepsilon_0 \pi} C \cdot \frac{t}{d^2}, \tag{3}$$

Для удобства использования формулы в расчете, находим:

$$\frac{4}{\varepsilon_0 \pi} = 14.4 \cdot 10^{10} \quad \frac{м}{\Phi}, или \quad 14.4 \cdot 10^{12} \quad \frac{см}{\Phi},$$

Так как в расчетах $\varepsilon/\varepsilon_0$, мы используем размерность C–[пФ], t, d–[см]., получаем формулу (1) которая используется для расчетов в программе.

Разработанный программный комплекс [4] позволяет производить исследование пьезокерамических материалов различного типа и композиции в широком интервале температур (T = 20 $^0$C - 700 $^0$C) с различными вариациями исследовательских частот (*f=0.1, 1* кГц) и напряжений (U= 0.1, 1 В).

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики 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).*

1. Юрасов, Ю.И. Автоматизированные стенды для исследования диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот. / Юрасов Ю.И., Евтишенко В.А.// Сб-к. научных трудов международной научно-методической конференции Инновационные технологии в науке и образовании «ИТНО-2014», (г.Ростов-на-Дону - п. Дивноморское, 4-7 сентября, 2014).-Ростов-на-Дону.-Зерноград: СКНИИ-МЭСХ.-2014.-469с.ISBN 978-5-904960-29-2. С.455-459.
2. Юрасов, Ю. И. Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето- пьезоматериалов в широком интервале температур и частот./ Ю. И. Юрасов// Патент на полезную модель. Регистрационный номер 66552 от 10.09.2007. Решение о выдаче патента от 21.05.2007. По заявке 2007102548 от 23.01.2007.
3. Павелко, А.А., Юрасов, Ю. И. Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов../ А.А. Павленко, Ю. И. Юрасов// Патент на полезную модель №119894, зарегистрирован 27.08.2012 в Государственном реестре полезных моделей РФ; по заявке №2012124140 от 08.06.12 г.
4. Юрасов, Ю.И. Программа для проведения исследований сегнетопьезоматериалов в широком интервале температур при использовании прибора «Измеритель RLC E7-21» и терморегулятора Варта ТП403 / Юрасов Ю.И., Блажко Р.С., Павленко А.В., Вербенко И.А.// Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2015619892.-Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 16 сентября 2015г.

# ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕСТИРОВАНИЯ ДАТЧИКОВ ДЕТОНАЦИИ ОСНОВАННЫХ НА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛАХ

**Ю.И. Юрасов [1,2], Я.А.Задорожный [2], А.В. Павленко [1], И.А. Вербенко [2]**
*[1]Южный научный центр РАН,*
344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
*[2]Научно-исследовательский институт физики ЮФУ*
*344090, Россия, Ростов-на-Дону,пр. Стачки, 194*
yucomp@ya.ru

В работе представлена актуальность разработки программных комплексов для автоматизации исследовательских процессов. Описаны модули разработанного продукта и приведен внешний вид. Представлено испытание разработанного бессвинцового датчика детонации с использованием данного программного комплекса.

# THE KNOCK SENSOR TEST AUTOMATION SOFTWARE BASED ON LEAD-FREE PIEZOMATERIALS

**Yu.I. Yurasov [1,2], Ya.A. Zadorozhny [2], A.V. Pavlenko [1], I.A. Verbenko [2]**
*[1]Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science*
*Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41*
*[2]Research Institute of Physics, Southern Federal University*
*344090, Russia, Rostov-on-Don, st. Stachki, 194*
*yucomp@ya.ru*

Development actuality of research process automation software is presented in the article. The developed stuffs modules are described. Also the workout of developed lead-free knock sensor is presented using the software.

В современных автомобилях используется различные датчики и устройства контролирующие работу автомобильного двигателя внутреннего сгорания (ДВС) или облегчающие автомобилисту управлять автосредствами. У большинства этих датчиков работа основана на пьезоэффекте. К таким датчикам относятся датчики детонации (ДД), датчики неровности дороги (ДНД) или ультразвуковые датчики парковки (УДП) в которых в качестве активного элемента используются пьезокомпозиционные материалы основанные на свинецсодержащей сегнетопьезокерамике [1-3].

Ввиду постоянных открытий в мире науки, материалов и техники, существует острая необходимость в создании средств помощи человеку. Для автоматизации проводимых экспериментов с последующей обработкой данных.

При использовании аппаратных средств, приборов измерения, исследователи получают информацию, которая нуждается в обработке и фильтрации, для более производительной работы в минимальные сроки. Так как иногда время получения результатов исследования значимо в произведении экспериментов. Для реализации автоматизированного программного комплекса необходима была разработка алгоритма управления электронным блоком управления(ЭБУ) BOSCH 7.9.7 установленном на автомобиле Ваз 11118(КАЛИНА).

На рисунке 1 представлена структурная схема исследования ДД на автомобиле ВАЗ 1118 ("Калина") которая показывает взаимодействие всех узлов, которые контролируются разработанным программным обеспечением [4]

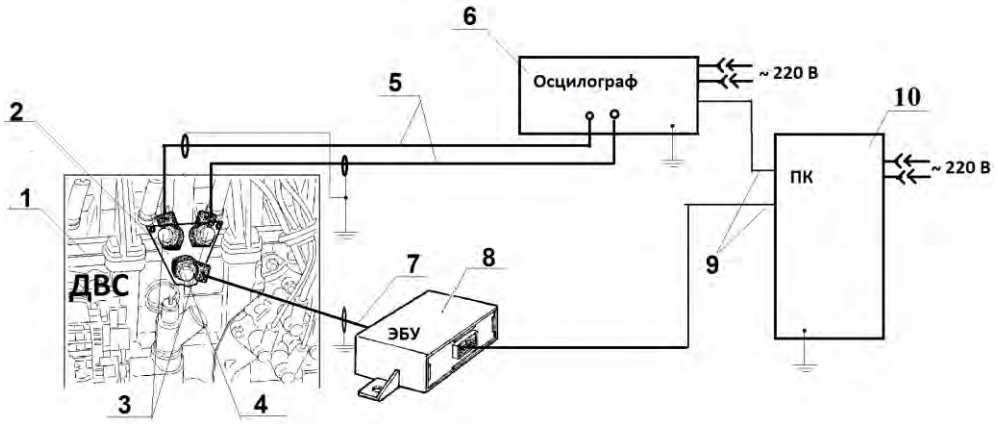



Рис. 1 Структурная схема исследования ДД на автомобиле ВАЗ 1118 ("Калина").

1 - ДВС; 2 – пластина закреплённая на штатное место ДД автомобиля в ДВС; 3 - эталонный и исследуемый ДД; 4 – штатный ДД; 5. - экранированные провода; 6 – осциллограф; 7.- экранированный провод; 8 - электронный блок управления (ЭБУ); 9 - интерфейсные провода; 10 - персональный компьютер;

На рисунке 2 показан алгоритм использования программного продукта [4]. Данный алгоритм показывает все варианты использования данного программного продукта научным исследователем

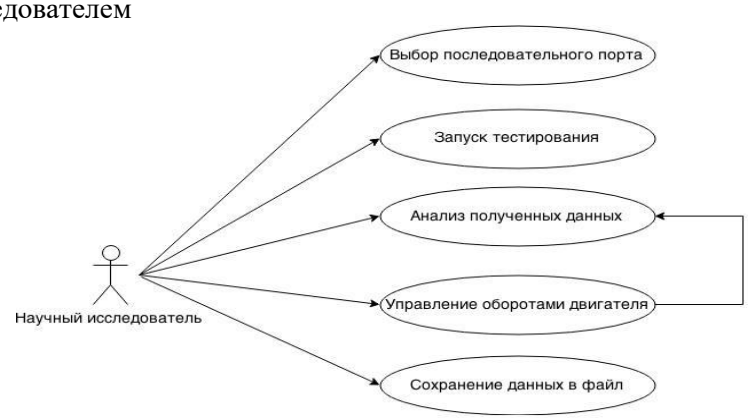



Рис. 2 Алгоритм использования программного продукта.

При начале работы очень важное внимание в программе отводится соединению компьютера с ЭБУ. Модуль соединения с ЭБУ в программе выполняет важную роль – переводит ЭБУ в режим диагностики и устанавливает с ним контакт для обмена данными. Перевод в режим диагностики производится путем отправки на ЭБУ запроса после последовательности импульсов представленных на рисунке 3. Запрос обязательно должен быть осуществлен через 50 мс с погрешностью ±1 мс, после начала определяющего импульса размером в 25±1 мс. После установки соединения, если ЭБУ дает положительный ответ, командой на запрос данных или командой управления ЭБУ посылаются с минимальным интервалом запроса в 200 мс, т.к. при посылке запросов, ответ от ЭБУ приходит через 200 мс.




Рис. 3 – Схема перевода ЭБУ в режим диагностики

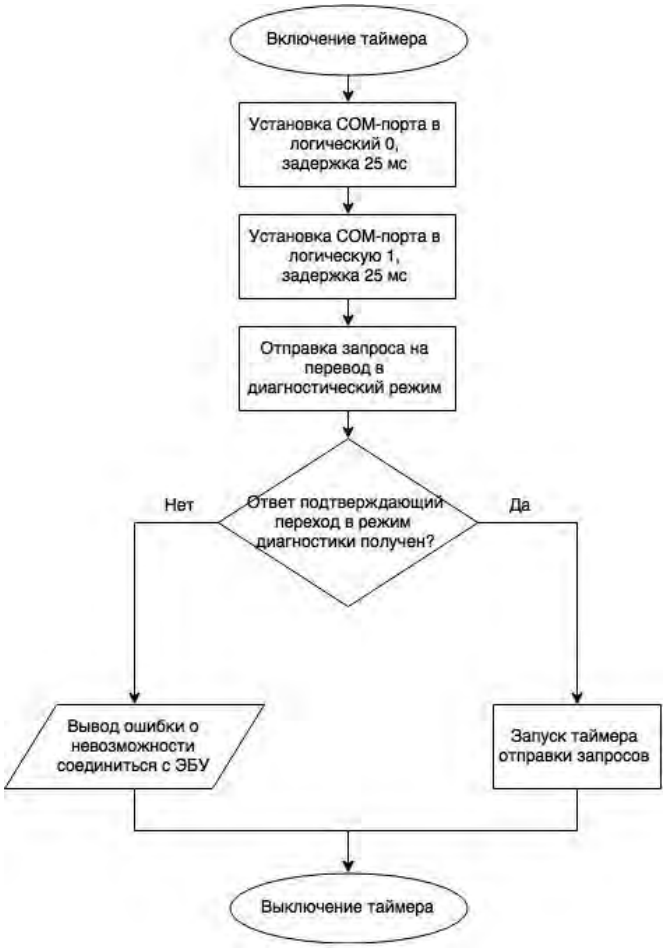



Рис. 4 Схема работы таймера запросов

В операционной системе (ОС) Windows существует погрешность установки задержки времени в языках программирования которая равна примерно 5%.

Так как погрешность равна 5%, а в требованиях время задержки составляет 25±1 мс. С такой погрешностью 5%, максимальная погрешность во времени при 25 мс будет равна 5 * 25/100 = 1,25 - это или 23,75 мс или 26,25 мс, а это на 0.25 мс больше разрешенной погрешности. Допустимая погрешность в ОС должна быть не больше 4%.

В условиях быстрой инициализации ЭБУ сказано, что 1 мс допустима, поэтому вероятность соединения 4/5 это 80%, то есть 8 раз из 10 подключений, а нам нужно всего 1 подключение - это 1 из 8, то есть вероятность подключения равна 100% - (1/8)*100 = 87.5%.

Соответственно задается 10 попыток соединений:

- чтобы увеличить вероятность практически до 100 % (100% -10попыток* (1/8)*100 = 99,98%;
- чтобы исключить возможности не готовности к подключению ЭБУ.

Если после 10 попыток соединение не будет установлено, значит нет физического соединения или ЭБУ не готова.

На программном уровне, данный модуль был выполнен с помощью таймера, блок – схема которого указана на рис. 4.

Для получения данных с ЭБУ, нужно постоянно отправлять запросы на получение данных. Данный модуль выполняет отправку запросов на получение данных каждые 500 мс, после того как соединение с ЭБУ будет установлено, и он перейдет в режим диагностики.

С ЭБУ, на запрос получения данных (81 10 F1 21 01 A5), в буфер поступает 78 байт из которых первые 12 байт передающихся из ЭБУ являются положительным ответом на запрос получения данных и имеют следующий вид: «82 10 F1 21 01 A5 80 F1 10 43 61 01». Температура охлаждающей жидкости передаются третьим байтом после положительного ответа и имеет следующую формулу преобразования в градусы Цельсия:

$$N = 0{,}75*E - 48, \quad (1)$$

где N – конечный результат преобразования в градусах Цельсия;

E – соответствующий байт получаемой величины для преобразования.

8 байт – обороты двигателя в минуту:

$$N=E*40, \quad (2)$$

где N – конечный результат преобразования в оборотах в минуту;

E – соответствующий байт олучаемой величины для преобразования.

32 байт - сигнал ДД в Вольтах:

$$N=E*0,0195-0,004, \quad (3)$$

где N – конечный результат преобразования в вольтах;

E – соответствующий байт получаемой величины для преобразования.

6 байт – скорость автомобиля:

$$N = 1,35* E - 0,1 \quad (4)$$

где N – конечный результат преобразования в километрах в час;

E – соответствующий байт получаемой величины для преобразования.

Модуль осуществляет изменение оборотов двигателя, посылая запрос через модуль запросов с вычислением контрольной суммы.

Управление оборотами холостого хода двигателя выполняется с помощью команды «84 10 F1 30 42 07 62 60», где 7 байт запроса – это величина оборотов холостого хода двигателя, которые рассчитываются по формуле

$$E=N/10, \quad (5)$$

где N – конечный результат преобразования; E – соответствующий байт получаемой величины для преобразования.

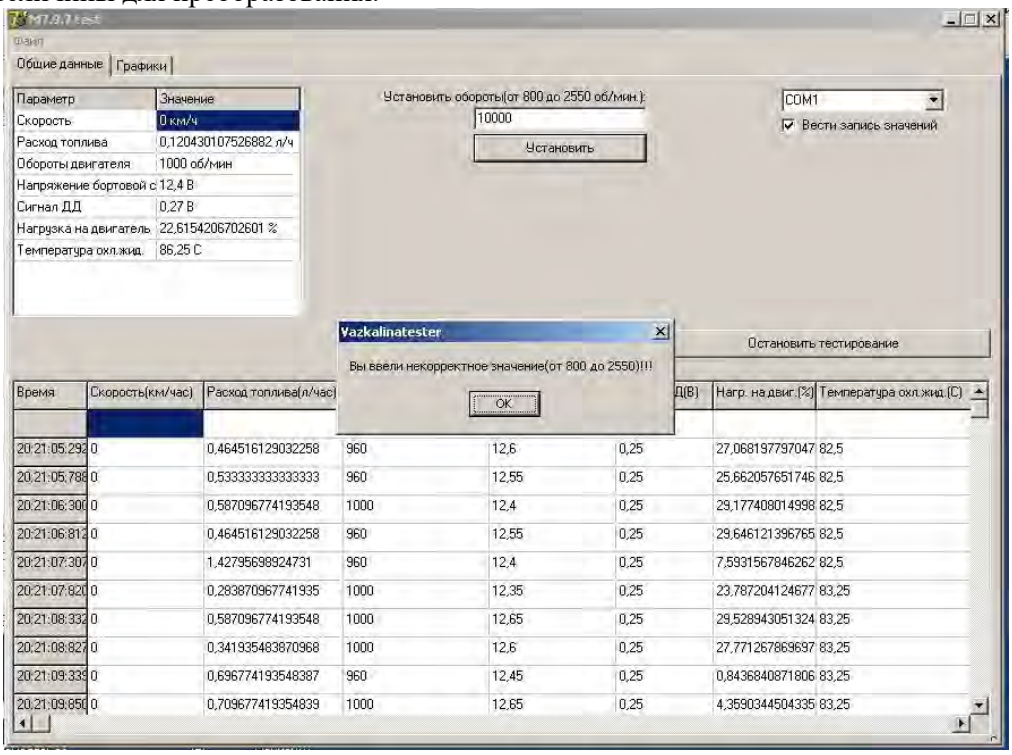



Рис. 5 Внешний вид программы для проведения исследований датчиков детонации на автомобиле ВАЗ 11183 (Калина с ЭБУ BOSCH M7.9.7);

8 байтом является контрольная сумма, которая вычисляется по формуле

$$CS = \sum_{1}^{i} E, \quad (6)$$

где CS – контрольная сумма в шестнадцатеричном виде из которой вычлены 2 первых разряда суммы всех байтов запроса; i – число байт в строке запроса;

Внешний вид программы представлен на рис. 5.

Для оценки возможности программы нами были проведены испытания их работы в ДД в ДВС. Для этого были взяты заводской ДД (производитель "BOSH") и разработанный нами

аналог (имеющий идентичные габариты функциональных элементов).

С целью изучения характеристик и сравнения работы датчики устанавливались в рабочем положении ДВС автомобиля марки ВАЗ 1118 ("Калина"), а регистрируемый при работе двигателя сигнал фиксировался с помощью программы ЭВМ внешний вид показан на рис. 3 , регистрирующей работу бортового компьютера и осциллографа OWON PBS 5022S (см. рис 3). Полярности датчиков при подключении были одинаковы, корректировка угла зажигания в случае замеров при одновременной работе двух датчиков была отключена. Результаты исследований приведены на рис. 6.

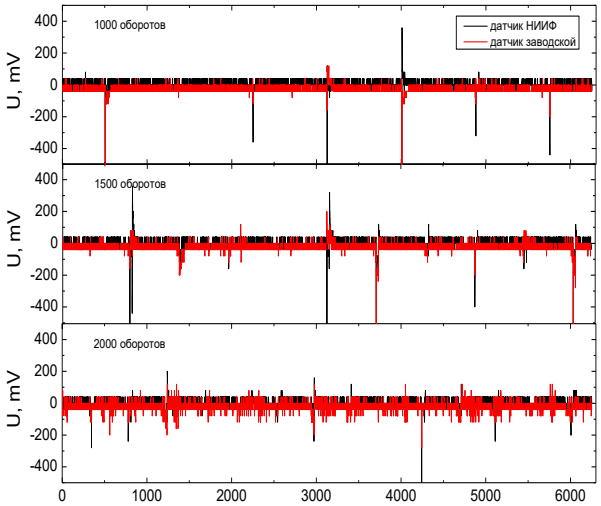



**Рис. 6.** Осциллограммы работы датчиков, записанные при фиксированных оборотах двигателя. Вся шкала по оси x - 25 мс

Сравнение величины и формы фиксируемых сигналов от ДД, записанных при различных оборотах двигателя (рис. 3), позволило, в целом, сделать заключение о сопоставимой функциональной способности датчиков. При сравнения работы ДД (фирмы «BOSCH») и разработанного в НИИ физики ЮФУ с помощью диагностической программы, снимающей показания работы всех узлов автомобиля с электронного блока управления Bosch M1.5.4, установлено, что при использовании последнего коррекция угла зажигания по детонации происходит плавно и варьируется в зависимости от обнаруженной детонации в пределах 0.8-3.0 градуса.

Таким образом, представленные в работе результаты свидетельствуют в пользу того, что разработанный нами программный комплекс позволяет полностью автоматизировать процесс исследований при изучении бессвинцовых ДД.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики 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).*

1. Юрасов, Ю. И. Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. Датчики детонации на основе бессвинцовых композиционных сегнетопьезоматериалов // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 4. С. 81-83.
2. Сысоева, С. Актуальные технологии и применения датчиков автомобильных систем активной безопасности Часть 5. /Э.Ж. Ультразвуковые датчики. Компоненты и технологии. 2007. № 2. С. 1-6.
3. Юрасов, Ю. И. Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. Датчик детонации // Патент на полезную модель № 158291 от 27.12.2015. Бюл. № 36. по заявке №2015132986 от 06.08.2015.
4. Юрасов Ю.И., Задорожный Я.А., Павленко А.В., Вербенко И.А. Программа для проведения исследований датчиков детонации на автомобиле ВАЗ 11183 (Калина с ЭБУ BOSCH M7.9.7) с использованием осциллографа OWON PDS5022S //Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2015660047.- Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 21.09.2015г.

## НЕЛИНЕЙНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЭНДВИЧ-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ.

**Д.М. Юсупов, А.А. Амиров, Н.З. Абдулкадирова**
*Институт физики имени Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,*
*367003, ул. Ярагского 94, г. Махачкала, Россия*
*e-mail: amiroff_a@mail.ru*

Исследованы магнитоэлектрические свойства композитной структуры ЦТС-микропровод - ЦТС. В области 86 кГц при нулевом подмагничивающем поле обнаружено резонансное увеличение магнитоэлектрического эффекта, которое зависит от амплитуды переменного магнитного поля.

## NONLINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECT IN THE SANDWICHES WITH MAGNETIC MICROWIRES

**D.M. Yusupov, A.A. Amirov, N.Z. Abdulkadirova**
*Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences,*
367003, *94 Yaragskogo Street, Makhachkala, Russia*
The magnetoelectric properties of the composite structure of PZT - microwire – PZT were measured. The resonance enhancement of the magnetoelectric effect near 86 kHz with a zero magnetizing field was found, which depends on the amplitude of the alternating magnetic field.
*e-mail: amiroff_a@mail.ru*

Мультиферроики-композиты исследуются в последнее время достаточно активно, в связи с перспективами их использования в датчиках магнитных полей, генераторах и преобразователях напряжения, для применения в устройствах по преобразованию магнитного поля в электрическое и наоборот, благодаря высоким значениям магнитоэлектрического (МЭ) эффекта[1,2]. Возникновения МЭ -эффекта в таких структурах обусловлен взаимодействием магнитострикционных и пьезоэлектрических фаз: в системе возникает разность потенциалов за счет механического давления на пьезоэлектрическую компоненту магнитной компонентой за счет магнитострикции при ее внесении в магнитное поле. А в случае использования переменных полей наблюдается резонансное усиление на частоте так называемого электромеханического резонанса [3]. Слоистые композиты демонстрируют более высокие значения МЭ-эффекта благодаря однородности фаз без их взаимного легирования, плохой проводимости и отсутствию токов проводимости по сравнению со смесевыми композитами. Соединения на основе цирконата титаната свинца (ЦТС) являются одними их наиболее простых и удобных материалов, которые используют в качестве пьезоэлектрической компоненты в мультиферроиках-композитах. ЦТС достаточно хорошо изучен, прост в получении и демонстрирует хорошие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. В качестве магнитной компоненты в основном используют материалы с высокими магнитострикционными характеристиками. В основе идеи нашего метода лежит использование в слоистом композите в качестве магнитной компоненты аморфных микропроводов. Аморфные магнитные микропровода были открыты более пятидесяти лет назад, интерес к исследованию их структурных, магнитных и кинетических свойств не ослабевает и по настоящее время[4-6]. Объясняется это, в первую очередь, возможностью широкого использования аморфных материалов в современной микроэлектронике при относительно низкой цене их изготовления и возможности целенаправленного изменения физических свойств и микроструктуры. Получают микропровода методом Улитковского-Тейлора, суть которого заключается в вытягивании с расплавленным металлом размягченного стеклянного волокна, и одновременном их охлаждении на воде или на масле.[7-8]

Настоящая работа посвящена исследованию МЭ-эффекта композита, в котором в качестве магнитострикционной фазы используются аморфные магнитные микропроводова в стеклянной оболочке, заклеенные между двумя дисками ЦТС.

МЭ-эффект измерялся путем измерения переменного напряжения возникаемого на концах образца при его внесении в переменное магнитное и постоянное подмагничивающее поле, по методике описанной в работе [9-10]. В нашем случае постоянное подмагничивающее поле было равно нулю. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 20 Ое и создавалась катушками Гельмгольца, куда помещались исследуемые образцы. Величина поперечного МЭ -эффекта оценивалась исходя из выражения для МЭ-коэффициента по напряжению согласно формуле:

$$\alpha = dU/(d\cdot dH\tilde{}),$$

где dU-переменное напряжение, генерируемое на концах образца;d-толщина пьезоэлектрического слоя образца; dH˜- напряженность переменного магнитного поля. Измерения проводились на переменном поле, без приложения внешнего постоянного поля. Магнитная компонента была заменена микропроводами $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ толщиной 50 мкм, которые были уложены и заклеены между двумя дисками ЦТС-толщиной d=0,5 мм и диаметром 10 мм. Перед измерениями все провода были отожжены.

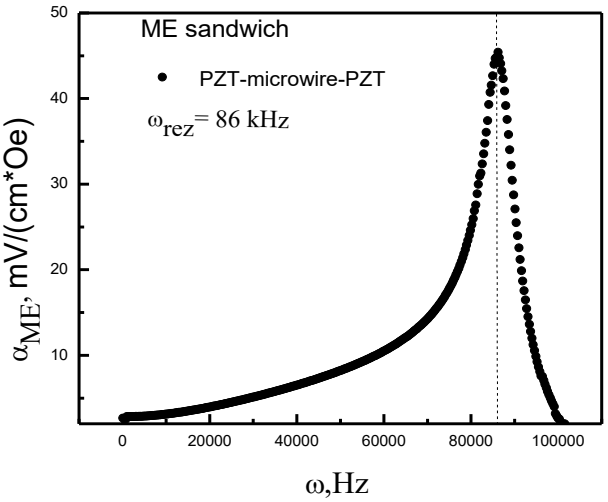



**Рис.1.**Зависимость магнитоэлектрического эффекта от частоты модуляции магнитного поля композитной структуры ЦТС-микропровод-ЦТС.

На рис. 1 приведена зависимость магнитоэлектрического эффекта от частоты модуляции магнитного поля композитной структуры ЦТС-микропровод-ЦТС. Как видно из рис.1. при частоте 86 кГц наблюдается резонансное увеличение МЭ-эффекта, что характерно для слоистых мультиферроиков –композитов. Величина эффека сопоставима с аналогичными данными для схожих структур в нулевом внешнем подмагничивающем поле. Также снималась зависимость МЭ-сигнала от квадрата напряженности магнитного поля на резонансной частоте. Как видно из рис.2. зависимость МЭ-эффекта от квадрата напряжённости переменного поля имеет вид параболы, в отличие от результатов работы [11], что указывает на то, что зависимость МЭ-эффекта от амплитуды переменного магнитного поля в данном случае имеет линейный характер. Результаты по частотной зависимости довольно хорошо согласуются с аналогичными моделями трехслойных структур пьезоэлектрик-магнетик-пьезоэлектрик и объясняются в рамках существующих моделей по описанию этих структур.

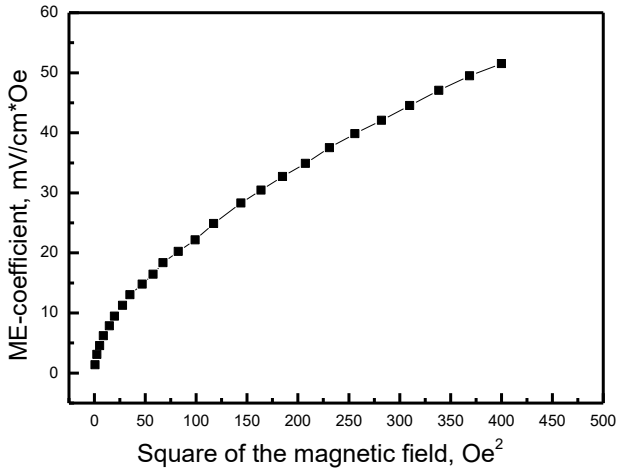



**Рис.2.** Зависимость МЭ-эффекта композита ЦТС-микропровод-ЦТС от квадрата напряженности переменного магнитного поля на резонансной частоте

**Цитированная литература.**


1. J. Van Suchtelen, Philips Res. Rep. **27,** 28 (1972).
2. M.I. Bichurin, D.A. Filippovet. al. Phys. Rev. B. **68**, 132408 (2003)
3. M.I Bichurin, V.M. Petrov, G. Srinivasan J. Appl. Phys. **92**, 7681 (2002).
4. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. 328 (1987).
5. К. Хандрих, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферримагнетики. Мир, М.296 (1982).
6. A.F. Cobeno, A.P. Zhukov, E. Pina, J.M. Blanco, J. Gonzalez, J.M. Barandiaran. J. Magn. Magn. Mater. **743**,215, (2000).
7. M. Vazquez, C. Gomez-Polo, D.-X. Chen, A. Hernando. J. Magn. Magn. Mater. **30**, 907 (1994).
8. P.T. Squire, D. Atkinson, M.R.J. Gibbs, S. Atalay. J. Magn. Magn. Mater. **132**, 10 (1994)
9. А.А. Амиров, И.К. Камилов, А.Б. Батдалов и др., Письма в ЖТФ **34**, 72 (2008)
10. S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, A.A. Amirov, I.K. Kamilov, Ferroelectrics **397**,142 (2014)
11. М.И. Бичурин, Д.А. Филиппов, Т.О. Фирсова, ПЖТФ **40**, 11 (2014)

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛНИЯ СВЧ-ПОГЛОЩАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А. Г. Абубакаров[1], Я.А. Рейзенкинд[1], А.М. Лерер[2], А.Б. Клещенков[2].**
*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону).*
*[2]Физический факультет Южного федерального университета (344090, ул. Зорге 5 г. Ростов-на-Дону).*
*e-mail: abubakarov12@mail.ru*

Показана методика, для характеризации радиопоглощающих свойств материалов и возможности измерения комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости материала в широком частотном диапазоне с помощью коаксиальной линии с помощью векторного анализатора цепей. Приведены формулы оценки расчета СВЧ-поглощения материалов.

# METHOD OF EXPERIMENTAL DETERMINING OF THE MICROWAVE ABSORBING PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS

**A.G. Abubakarov[1], J.A. Reyzenkind[1], A.M. Lerer[2], A.B. Kleshenkov[2].**
*[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University (344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don).*
*[2]Department of Physics, Southern Federal University (344090, st. Zorge 5, Rostov-on-Don).*

The method for characterization of radar absorbing properties of materials and the possibility of measuring complex dielectric and magnetic permeability of the material in a broad frequency range by using coaxial lines using a vector network analyzer. The formulas of rating calculation of microwave absorption materials.

## 1. Введение

### 1.1. Анализ современного состояния проблемы

Все более важную роль приобретают функциональные материалы, обладающие свойством высокоэффективного поглощения сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных излучений. Материалы, обладающие этим свойством, в настоящее время находят широкое применение в технике СВЧ (фазовращатели, фильтры, коммутаторы) [1, 2], а также в качестве различных радиопоглощающих покрытий [3-5]. Весьма актуальным является использование СВЧ – поглощающих материалов не только для деталей различных приборов, конструкций радиоэлектронной техники и микроэлектроники, защиты аппаратуры связи от внешних ЭМ – помех, но и, например, для предохранения обслуживающего персонала от облучения при работе с мощными СВЧ – устройствами. Необходимо отметить перспективность применения радиопоглощающих материалов и покрытий для улучшения работы радиолокационных систем. В частности, для обеспечения требуемого закона распределения отраженного сигнала по апертуре зеркальных антенн посредством установки радиопоглощающих элементов, определенным образом распределенных по апертуре, а также для устранения влияния интерференции переотраженных от соседних объектов ЭМ – волн (для устранения «ложного» эха).

Кроме того, в последнее время расширились масштабы работ по снижению заметности всех видов специальной техники, поскольку современные стратегически важные объекты характеризуются большим числом демаскирующих признаков, к которым относятся крупные габаритные размеры, характерные очертания силуэта, различия в спектральных характеристиках покрытий, отражающих радиолокационные сигналы [6]. Подобные материалы могут использоваться для радиомаскировки любых наземных объектов и летательных аппаратов, что может существенно снизить вероятность их обнаружения и поражения.

В качестве поглотителей энергии ЭМ – волн используются такие радиопоглощающие

материалы и покрытия как: электропроводящие дисперсные материалы (сажи, графит, металлические частицы), волокнистые (углеродные, металлические и полимерные металлизованные) и магнитные (спеченные ферритовые пластины, порошки ферритов, оксида железа и карбонильного железа) наполнители. Они применяются как по отдельности, так и совместно друг с другом [5]. В обзорной литературе [7-12] описаны основные виды таких материалов. Приведем лишь наиболее распространенные группы: порошки ферритов [13-17], композиты [18-30], различные наноструктуры (в основном, углеродные) [31-39].

Наряду с вышеперечисленными, в качестве поглощающих материалов в технике иногда (пока ещё весьма ограниченно) применяются диэлектрики и сегнетоэлектрики. Так, например, в Германии был разработан радиопоглощающий материал, основу которого составляют Zr-содержащие порошки, а в Японии в качестве материала, поглощающего энергию в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн, используется керамика состава $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$. В качестве примера можно привести и работы [40-47], в которых в качестве материала, поглощающего ЭМ-излучение, использовались PZT-композиты и твердые растворы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами.

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день достигнутый воспроизводимый уровень СВЧ – поглощения, в композиционных материалах, на проход порядка L = 20-30 дБ. При этом подавляющая часть разработанных материалов представляет собой пассивные среды (только поглощающие ЭМИ).

Нами в ряде работ [48-57] показано преимущество радиопоглощающих сред на основе гетерогенных структур, принадлежащих морфотропным областям с соответствующими разносимметричными фазовыми состояниями. Наблюдаемое СВЧ-поглощение связывалось со спецификой морфотропных фазовых переходов – разрывом химических связей, формированием и развитием дефектной ситуации, многообразием доменных и межфазных границ, - способствующей эффективному СВЧ – поглощению. В качестве объектов выступали сегнетоактивные твердые растворы многочисленных бинарных и более сложных систем различного состава.

В связи с известным современным трендом создания мультифункциональных структур, нами исследовались и большие группы мультиферроидных материалов, сочетающих электрическую и магнитную подсистемы, прежде всего на основе феррита висмута благодаря его высоким температурам сегнетоэлектрического (Tc ~ 1083 K) и магнитного (TN ~ 643 K) упорядочений. Особенно интересными оказались среды с участием феррита висмута, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), которые, кроме всего прочего, в сегнетоэлектрических основах благоприятствуют усилению пьезоэлектрического отклика, а в сегнетомагнитных – магнитоэлектрическим эффектам. В [58] нами выявлена еще одна интересная особенность влияния РЗЭ на матричные соединения: немонотонная (циклическая) зависимость их диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик от кристаллохимических параметров РЗЭ (вторичная периодичность свойств), позволяющая a priori прогнозировать свойства объектов. Было показано, что по мере увеличения ионного радиуса РЗЭ в ряду от Lu до La диэлектрические свойства меняются волнообразно, с последовательно чередующимися максимумами и минимумами соответствующих параметров. Эффект связан со спецификой электронного строения РЗЭ: последовательным заполнением 4f-уровня – наполовину в первой подгруппе относительно крупных элементов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) и полностью – во второй (с «мелкими» элементами: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Аналогичное поведение диссипативных характеристик не наблюдалось. Однако, предварительные исследования с использованием техники последнего поколения показали реализацию такой экстремальной зависимости диссипативных характеристик от радиусов РЗЭ с максимумом СВЧ-поглощения в $BiFeO_3$/Ho. Природа описанных явлений в данный момент не очевидна, и в дальнейшем предполагается установление механизмов формирования высоких значений диссипативных характеристик в этой композиции. Мы предполагаем также, что достигнутый уровень СВЧ-поглощения может быть еще более усилен топохимическим нанотекстурированием (текстуры укладки) объекта путем использования в процессе синтеза $BiFeO_3$/Ho приготовленных по специальной технологии Bi- и Fe-содержащих высокоориентированных пластинчатых наночастиц. Это приведет к изменению зеренной структуры матричной основы от изотропной к анизотропной с зернами игольчатой формы, что приведет к усилению поглощающих свойств в (2,5-3) раза и более по

сравнению с достигнутым мировым уровнем СВЧ-поглощения. Таким образом, на данном этапе выполнения работы будут установлены фундаментальные закономерности формирования большого СВЧ-поглощения в мультиферроидных средах, а на уровне последующих прикладных исследований будут разработаны физические принципы создания функциональных экранирующих (радиопоглощающих) материалов, что соответствует критической технологии РФ: технологии получения и обработки функциональных наноматериалов.

В настоящее время нет единообразной методики [59 – 77], для измерения и оценки радиопоглощающих свойств материалов, в связи с этим целью данной работы является, выбор единой методики, для измерения радиопоглощающих свойств материалов.

## 2. Методика эксперимента.

### 2.1. Параметры характеризующие СВЧ-поглощение.

В настоящее время, для разработки разнообразных СВЧ устройств пользуются программой электродинамического моделирования. Для использования этих программ необходимо знать материальные параметры среды, в частности комплексные диэлектрическую и магнитную проницаемости. Поэтому нынешний уровень развития техники проектирования СВЧ устройств требуют знания именно этих двух величин. Непосредственное их определение затруднено в СВЧ диапазоне. Существует множество различных приборов этого диапазона, которые позволяют измерять или векторные характеристики т.е. комплексные элементы матрицы рассеяния, модули коэффициентов матрицы рассеяния ($|S_{11}|^2$ и $|S_{21}|^2$). Как ясно из выше изложенного на фиксированной частоте нам необходимо определить четыре действительных параметра ε', ε", μ' и μ". Если использовать векторные анализаторы цепей, которые позволяют измерить на фиксированной частоте две комплексных характеристики, какого-либо устройства, содержащего исследуемый материал комплексный коэффициент отражения $S_{11}$ и комплексный коэффициент пропускания $S_{21}$, т.е. тоже четыре действительных величины.

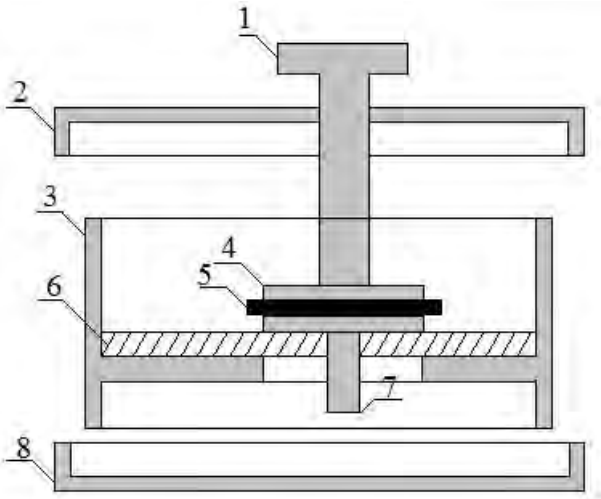
Поэтому следует отдать предпочтение методам, в которых измеряются векторным анализатором цепей, которые измеряют именно эти величины. Зная, два комплексных параметра $S_{11}$ и $S_{12}$ (или четыре действительных величины) по ним необходимо определить четыре действительных величины ε', ε", μ' и μ", т.е. формально мы имеем неявные четыре уравнения для определения четырех неизвестных. Именно этим методом в общем случае и стоит отдать предпочтение.

Рассмотрим с изложенной точки зрения существующие методы.

### 2.2. Известные методы исследования.

#### 2.2.1. Конденсаторные методы.

Конденсаторные методы применяются для измерения диэлектрической проницаемости жидких и плоских твердых диэлектриков в низкочастотной части диапазона ЭМИ. Применяемый в работе [1] современный прибор Precision LCR Meter Agilent E4980A, использующий мостовую схему измерения, обеспечивает достаточную точность и позволяет измерять комплексную диэлектрическую и магнитную проницаемость на пластинчатых образцах, радиус которых намного больше толщины образца. Рабочий частотный диапазон установки – 20 Гц – 2 МГц. Измерения в них проводятся по методу замещения, когда балансировка схемы производится сначала без образца, а потом с образцом. Схематическое изображение измерительной ячейки для измерения комплексной диэлектрической проницаемости плоских твердых образцов изображено на рисунке 1.




1 – прижимной винт; 2 – верхняя крышка ячейки; 3 – корпус ячейки; 4 – верхняя (съемная) пластина конденсатора; 5 – исследуемый образец; 6 – изолятор; 7 – нижняя (закрепленная) пластина конденсатора; 8 – нижняя крышка ячейки.

Рисунок 1 – Конструкция измерительной ячейки [59]

Данная методика не подходит к целям, поставленным в данной работе, так как измерения проводятся в низкочастотном диапазоне, из материальных параметров можно измерить только диэлектрическую проницаемость, что недостаточно характеризации радиопоглощающих материалов и устройств.

**2.2.2. Резонаторный метод**

Известные достоинства резонаторных методов измерений обеспечивают их популярность при выборе средств измерений электромагнитных характеристик [67 – 76]. В зависимости от вида агрегатного состояния вещества, от формы образца, от величин комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей выбирается форма и конструкция резонатора. Длинные стержни исследуют в прямоугольном объёмном резонаторе [67, 68], диски в круглом [69 – 71], пластины в нерегулярном микрополосковом резонаторе [72 – 74] и в полосковом [76], пластины большого размера в открытых резонаторах [69, 76, 77].

**2.2.3. Метод возмущения резонатора**

Метод возмущения резонатора требует очень малых размеров образца, чтобы вызвать только небольшое возмущение полей, приводящее к смещению измеряемого значения резонансной частоты и добротности резонатора.

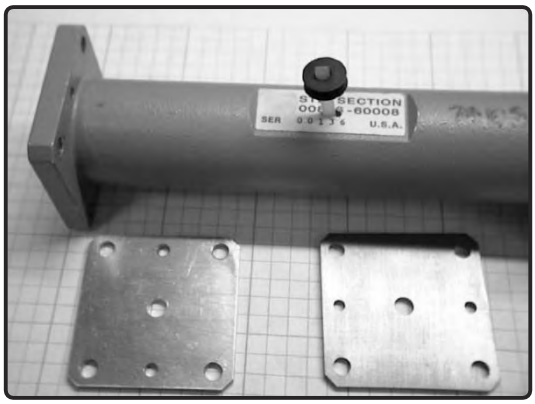


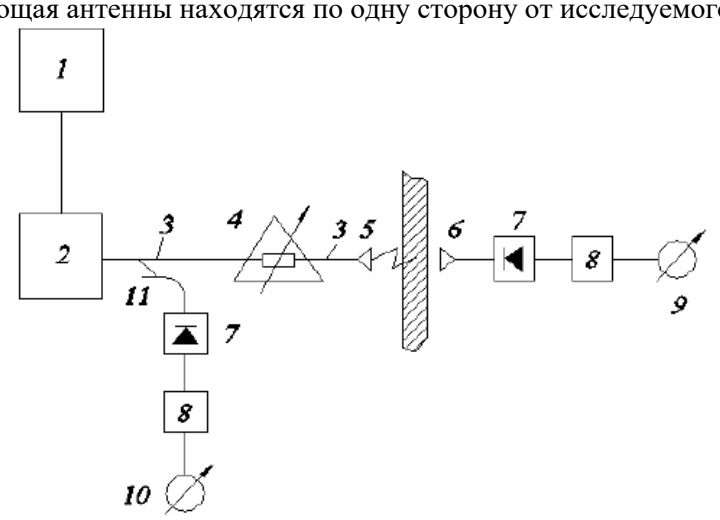
Рисунок 2. Части резонатора частотного диапазона от 8,2 ГГц до 12,4 ГГц и вставленный образец

Расчет материальных параметров производится, через комплексные элементы матрицы рассеяния ($|S_{11}|^2$ и $|S_{21}|^2$), данная методика не позволяет измерить комплексные элементы матрицы рассеяния в широком частотном диапазоне, так как волновод, куда вставляется измерительный

образец привязан к диапазону частот основной волны.

### 2.2.4. Квазиоптический метод

Для исследования локальных и интегральных электромагнитных характеристик наиболее удобно использовать квазиоптические методы [77], которые объединяют методы с рупорными преобразователями [78–80]. Рупорные методы относительно просты, поэтому нашли наибольшее распространение. При измерениях используют методы «на прохождение» (рисунок 3), когда рупорные преобразователи находятся по обе стороны от образца, или «на отражение», когда приёмная и передающая антенны находятся по одну сторону от исследуемого образца.




1 – блок питания; 2 – генератор; 3 – волноводный тракт; 4 – аттенюатор; 5, 6 – излучающая и приемная антенны; 7 – детектор; 8 – усилитель; 9. 10 – регистрирующие устройства.

Рисунок 3 – Схема дефектоскопа «на прохождение» [79]

В некоторых случаях используется один рупорный преобразователь, который служит приёмо-передающим устройством. Как правило, рупорные преобразователи находятся на некотором расстоянии от исследуемых образцов. Однако при исследованиях образцов малых размеров его располагают непосредственно на раскрыве рупора (рисунок 4).

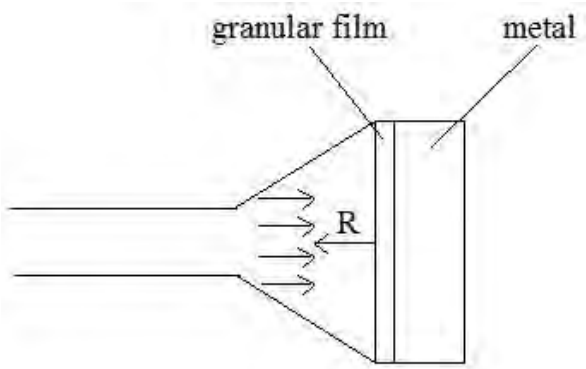



Рисунок 4 – Рупорный метод для измерения в частотных диапазонах 3–80 ГГц [73]

Широкое применение в антенной технике в СВЧ диапазоне получили линзовые антенны [81, 82]. Состоят они из электромагнитной линзы и облучателя, фазовый центр которого совмещен с фокусом линзы. Электромагнитная линза – это радиопрозрачное тело, ограниченное двумя поверхностями: освещенной криволинейного профиля и плоской поверхностью апертуры. К линзам предъявляются следующие основные требования: они должны иметь малые тепловые потери и быть хорошо согласованными с окружающим пространством. Облучатель предназначен для создания нужного амплитудного распределения на раскрыве линзы. Он должен иметь точечный фазовый центр и обеспечивать требуемую поляризацию поля излучения. В качестве облучателей используются слабонаправленные антенны, такие как рупорные,

открытые концы волноводов, вибраторы с рефлекторами и т. д.

В отличие от оптического диапазона линзы в радиодиапазоне могут быть как замедляющими, так и ускоряющими. На практике чаще всего используются диэлектрическая (замедляющая) и металлопластинчатая (ускоряющая) линзы. Размеры раскрыва линзовых антенн обычно велики по сравнению с длиной волны, поэтому они относятся к остронаправленным антеннам и предназначены для формирования узких диаграмм направленности.

Принцип действия линзовых антенн заимствован из оптики и заключается в преобразовании расходящегося пучка лучей от слабонаправленного источника в параллельный пучок лучей или в преобразовании сферического фронта волны облучателя в плоский волновой фронт на выходе линзы. Благодаря этому удается получить плоский синфазный раскрыв требуемого размера и сформировать узкую диаграмму направленности.

**2.2.5. Метод микрополосковой линии.**

В настоящее время в технике СВЧ и КВЧ широко используется микрополосковая линия передачи [83].

Микрополосковой линией передачи (МПЛ) называется проводник ленточного типа (полоска) прямоугольного сечения, расположенный на подложке с высокой диэлектрической проницаемостью, на обратной стороне которой находится заземлённая металлическая плоскость (экран).

На рис. 5 - 6 показаны измерительная установка E8363B и её принципиальная схема, МПЛ и расположение на ней исследуемого образца. Образец помещают на 50-омную МПЛ в том месте, где высокочастотное электрическое поле максимально. Отрезок МПЛ с исследуемым образцом можно рассматривать как линейный взаимный (обратимый) симметричный четырёхполюсник [84 - 86].

В качестве основного параметра, характеризующего СВЧ поглощение ЭМИ объектами исследования, выбран элемент матрицы рассеяния ($S_{21}$), введённой специально для анализа СВЧ цепей [87. Методика его определения основана, на представлении МПЛ в виде четырехполюсника [88], при этом для определения элемента $\dot{S}_{11}$ необходимо измерить модуль и фазу коэффициента отражения от входа исследуемого четырёхполюсника при включении на выходе его согласованной нагрузки: $\dot{S}_{11} = \left|\dot{S}_{11}\right| e^{j\varphi_{11}}$. Элемент $\dot{S}_{22}$ определяют аналогичным способом, но при обратном включении четырёхполюсника: $\dot{S}_{22} = \left|\dot{S}_{22}\right| e^{j\varphi_{22}}$. Для определения элементов $\dot{S}_{21}$ и $\dot{S}_{12}$ нужно измерить комплексные коэффициенты передачи четырёхполюсника при прямом и обратном включениях и их фазы.

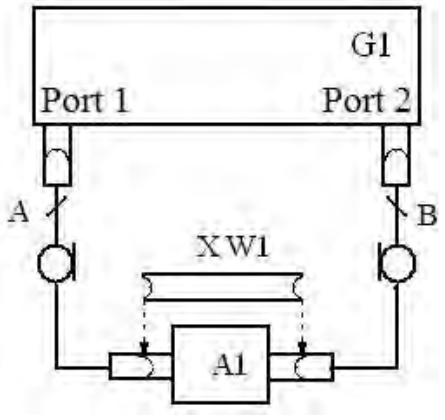



Рис. 5. Принципиальная схема измерительной установки E8363B.

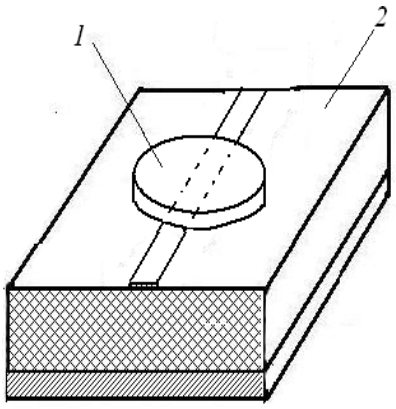


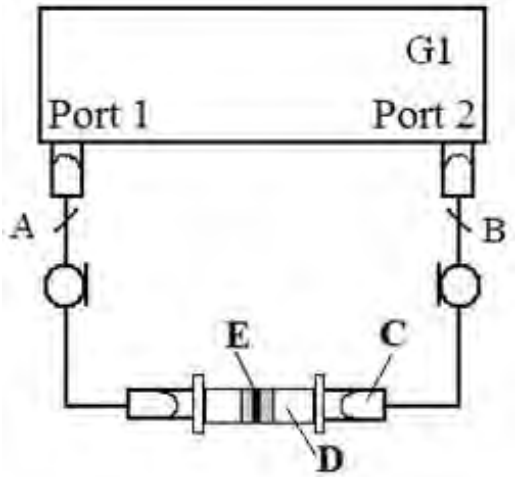

Рис. 6. Расположение исследуемого образца на МПЛ (1 – исследуемый образец; 2 – МПЛ).

**2.2.6. Волноводная измерительная линия.**

Волноводные методы [60] используются для измерения диэлектрической проницаемости жидких кристаллов [61], сегнетоэлектриков [62], композитов на основе гексаферритов и

углеродных наноструктур [63, 64], ферромагнитных жидкостей (ФМЖ) (рисунок 7) [65].

Эти установки позволяют исследовать материалы с большими потерями и в широком диапазоне частот. В настоящее время используются схемы с измерительной линией [66] и современные скалярные и векторные анализаторы цепей отечественного [63] и зарубежного производства [64]. Обеспечение широкополосности достигается набором измерительных ячеек различных стандартов. Использование волноводных измерительных линий затрудняет автоматизацию измерений и существенно снижает точность измерений.




A, B – кабели соединительные (коаксиальные), C – переходник от коаксиального кабеля к волноводной линии, D – волноводная линия, E – измерительный образец.

Рисунок 7 – Блок-схема установки волноводной линии [65]

Волноводные методы измерения ограничиваются областью частот, где возникают трудности с изготовлением образцов и растут погрешности определения коэффициента стоячей волны по напряжению и сдвига минимума.

В целом верхняя граница применения волноводных методов простирается вплоть до 60 ГГц, однако на частотах порядка 25–30 ГГц возникают трудности, связанные с малыми размерами волноводов. Для исследования твердых материалов возникают известные проблемы с изготовлением образцов для измерения, их подгонки к размерам измерительной ячейки для обеспечения электрического контакта образца и волновода.

### 2.2.7. Коаксиальная линия

Методы с использованием коаксиальной линии включают размещение материала внутри закрытой части воздушной коаксиальной линии (рисунок 8). Диэлектрическая и магнитная проницаемости среды вычисляются из результатов измерений отраженного сигнала ($S_{11}$) и прошедшего сигнала ($S_{21}$).

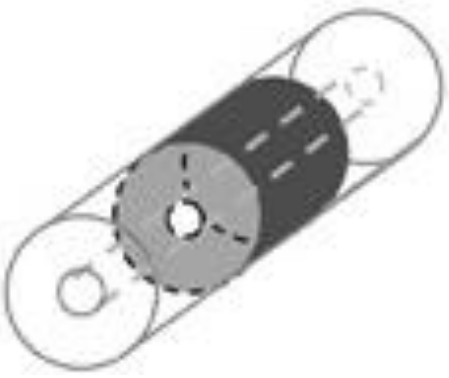


Рисунок 8. Метод с использованием коаксиальной линии передачи

Коаксиальные линии передачи перекрывают широкий диапазон частот, простирается до частот миллиметрового диапазона, а обработка образцов упрощается. Типичная измерительная система, использующая метод коаксиальной линии передачи состоит из векторного анализатора цепей, воздушной коаксиальной линии и внешнего компьютера.

Необходимо определить четыре действительных параметра ε', ε", μ' и μ", вычисляется из результатов измерений отраженного сигнала ($S_{11}$) и прошедшего сигнала ($S_{21}$).

Перед проведением измерений должна быть проведена калибровка измерительной линии, калибровка существенно уменьшает составляющие погрешности измерения. После калибровки соединяем измерительную линию и измеряем отраженный ($S_{11}$) и прошедший сигнал ($S_{21}$), без измерительного образца.

Образцы помещаются в коаксиальную, таким образом, что образец вставляется плотно. Проводятся измерения в широком диапазоне частот модуля и фазы, с помощью векторного анализатора цепей (Р4М-18, Микран), $S_{11}$ и $S_{21}$.

Комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемости ищется из условия минимума суммы квадратов отклонения измеренных и рассчитанных $S_{11}$ и $S_{21}$. Расчеты проводятся с помощью коммерческой программы CST MicrowaveStudio. Эта задача многопараметрическая, т.к. ε и μ зависит от частоты.

Второй подход решения задачи - измерения при заданной частоте $S_{11}$ и $S_{21}$ при различных положениях и ориентациях образца в волноводе. Сопоставлением экспериментальных и расчетных данных определяем ε и μ от частоты. Численная реализация этого способа проще. Возможно также сочетание этих двух методик.

В качестве дополнительных параметров для характеризации СВЧ-поглощения в материалах, воспользуемся следующими параметрами. в режиме линейной модуляции генератора измеряем коэффициенты отражения ($S_{11}$) и передачи ($S_{21}$) СВЧ-излучения для измерительной линии без исследуемого образца, записываем и сохраняем данные в формате *prn. Затем аналогичным образом измерялись частотные зависимости модулей $|S_{21}|$ и $|S_{11}|$ измерительной линии с измерительным образцом. При отсутствии в нем диссипативных потерь, закон сохранения энергии даёт следующую связь между модулями коэффициентов матрицы рассеяния: $S_{11}^2 + S_{21}^2 = 1;\ S_{12}^2 + S_{22}^2 = 1$. Далее произведём расчёты по следующим формулам:

Пусть элементы матрицы измерительной линии без образца $S_{ij}^0$, а элементы матрицы рассеяния измерительной линии с образцом $S_{ij}$;

Поглощение измерительной линии без образца $L_0 = 1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2$;

Поглощение измерительной линии с образцом $L_1 = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2$;

СВЧ-поглощение образца рассчитывается следующим образом:

$L = L_1 - L_0 = (1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2) - \left(1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2\right) = |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2$;

Находим полное поглощение измеряемого образца: $1 - L$.

Переводим значения L – СВЧ поглощение, в логарифмический масштаб с помощью формулы $|L| = 10lg|L|^2 = 20|L|(dB)$. Переход к логарифмическим значениям связан для лучшей визуализации графического материала.

**Выводы**

Проведенный анализ имеющихся методов позволяет сделать вывод, о том, что наиболее общий вариант измерения, когда надо определить комплексную диэлектрическую и магнитную проницаемости, это волноводный вариант и коаксиальный вариант. Волноводный вариант привязан к диапазону частот основной волны и становится мелкой это затрудняет изготовление измерительных образцов и волноводную линию. Коаксиальная линия позволяет провести измерения и расчеты в широком частотном диапазоне, на векторных анализаторах цепей отечественного и зарубежного производства.

Для комплексной характеризации СВЧ-поглощения в материалах, целесообразно, воспользоваться данной методикой.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики 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 – 3330.2016.3.

**Список литературы**

1. Буслов О.Ю., Кейс В.Н., Козырев А.Б., Котельников И.В., Кулик П.В. Интегральные

сегнетоэлектрические фазовращатели миллиметрового диапазона длин волн на основе периодических структур // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 9. С. 89-94.
2. Козырев А.Б. Сегнетоэлектрические фазовращатели для фазированной антенной решетки // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2002. Июнь. С. 115-122.
3. Вендик О.Г., Никольский М.А., Гашинова М.С. Потери на СВЧ в электродах распределенных и сосредоточенных элементов на основе сегнетоэлектриков // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 4. С. 5-13.
4. Антонов Н.Н., Бузин И.М., Вендик О.Г. и др. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. Вендика О.Г. М.: Советское радио, 1979. - 272 с.
5. Пирумов В.С., Алексеев А.Г., Айзикович Б.В. Новые радиопоглощающие материалы и покрытия // Зарубежная радиоэлектроника. 1994. № 4-5. С. 2-7.
6. Михайловский Л.К. Радиопоглощающие бестоковые среды, материалы и покрытия (электромагнитные свойства и практические применения) // Зарубежная радиоэлектроника. Успехи совр. радиоэлектроники. 2000. № 9. С. 21-30.
7. Никитенко А.В., Зубов А.С., Боголюбов А.Н. Численное моделирование и оптимизация поглощающих свойств некоторых радиопоглощающих материалов // Журнал радиоэлектроники 2015 г., №4 С. 1-13.
8. Андреев В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Бибиков С.Б., Прокофьев М.В. Особенности расчета коэффициентов уравнения колебаний доменных границ для Ni-Zn ферритов // Материалы Международной научно -технической конференции «INTERMATIC» 2014 г. Москва С. 186-189.
9. R. Menezes, Pollyane M. Souto and Ruth H.G.A. Kiminami. Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials // Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques 2012. P. 3-26.
10. Титов А.Н., Бибиков С.Б., Черепанов А.К., Евтихиев Н.Н., Смольникова О.Н., Прокофьев М.В Возможности создания сверхширокого поглотителя радиоизлучения // Методы и устройства дистанционного зондирования 2009 г. Вып. 11 С. 224-231.
11. Saville P. Review of Radar Absorbing Materials // DRDC Atlantic TM 2005 http://dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a436262.pdf
12. Бичурин М.И. Магнитоэлектрические материалы и их применение в техничке СВЧ // Вестник Новгородского государственного университета 2001 г. №19.
13. Shicheng Wei, Yi Liu, Haoliang Tian, Hui Tong, Yuxin Liu, Binshi Xu Microwave absorption property of plasma spray W -type hexagonal ferrite coating // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, V. 377 PP. 419-423.
14. Sameer Duggal, Gagan Deep Aul Review on Effect of Electric Permittivity and Magnetic Permeability over Microwave Absorbing Materials at Low Frequencies // International Journal of Engineering and Advanced Technology, 2014, V. 3, I. 5, PP. 12-19.
15. Gabriela Vazquez-Victorio. Microwave Absorption in Nanostructured Spinel Ferrites // Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications 2013.
16. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Комлев А.С., Николаев А.Н. Влияние легирующих добавок на свойства радиопоглощающих Mg -Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Инженерный вестник Дона, 2013, Т. 26, № 3 (26).
17. Jie Song, Lixi Wang, Naicen Xu, Qitu Zhang Microwave Absorbing Prop erties of Magnesium-substituted MnZn Ferrites Prepared by Citrate-EDTA Complexing Method // J. Mater. Sci. Technol., 2010, V. 26, I. 9, PP. 787-792.
18. Yuanjun Liu, Xiaoming Zhao, Xiao Tuo The research of EM wave absorbing properties of ferrite/silicon carbide/graphite three-layer composite coating knitted fabrics // The Journal of The Textile Institute, 2015, P. 1-10.
19. Manoj Gupta, S. Sankaranarayanan Using Energy Efficient to Synthesis High Performance Energy Saving Magnesium (Nano) Composites // TMS2015 Annual Meeting Supplemental Proceedings 2015 PP. 187-190.
20. Землянухин Ю.П. Электромагнитные характеристики композиционных материалов, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением миллиметрового диапазона // Дисс. На соискание ученой степени к.т.н. 2014 г.
21. Цянь Сонгсонг, В.А. Банный, А.Л. Самофалов, И.В. Семченко, С.А. Хахомов,

Поглотители электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе полимерных композитов и киральных структур // ПФМТ 2014 г., В. 4 (21) С. 40-45.
22. Viktor Vekky Ronald Repi, Azwar Manaf, Bambang Soegiono Microwave properties of composite $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{11.7}Mn_{0.15}Ti_{0.15}O_{19}$/ $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ material // Advanced Materials Research, 2014, V. 896, PP. 440-443.
23. Alexander Aman, Soeren Majcherek, Marc-Peter Schmidt, Soeren Hirsch Microwave sensor for mechanical stress measurement based on ferroelectric grapheme nanosheet composites // Procedia Engineering, 2014, V. 87, PP. 124-127.
24. Wenhu Yang, Shuhui Yu, Rong Sun, Ruxu Du Effects of BatiO3 and FeAlSi as fillers on the magnetic, dielectric and microwave absorption characteristics of the ep oxy-based composites // Ceramics International, 2012, V. 38, PP. 3553-3562.
25. V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyaev, O.A. Dotsenko, A.N. Babinovich Composite radio-absorbing material based on carbonyl iron for millimeter wavelength range // Russian Physics Jou rnal, 2011, V. 53. No. 8, PP. 874-876.
26. Zhi Ma, Yi Zhang, ChenTao Cao, Jing Yuan, QimgFang Liu, JianBo Wang Attractive microwave absorption and the impedance match effect in zinc oxide and carbonyl iron composite // Physica B, 2011, V. 406, PP. 4620-4624.
27. M.B. Shelar, R.N. Jadhav, V. Puri Microwave studies of ferrite-ferroelectric composites prepared through self propagating auto combustion route // Progress in Electromagnetics Research C. 2010, V. 17, PP. 55-65.
28. Смирнов Д.О., Композиционные поглощающие материалы на основе ферримагнитных соединений // Дисс. на соискание ученой степени к.т.н., 2009 г.
29. S.M. Abbas, Mahesh Chandra, A. Verma, R. Chatterjee, T.C. Goel Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber // Composites: Part A, 2006, V. 37, PP. 2148-2154.
30. Л.М. Лыньков, В.А. Богущ, Т.В. Борботько, Е.А. Украинец, Н.А. Колбун Новые материалы для экранов электромагнитного излучения // Доклады БГУИР, 2004, С. 152-167.
31. Кожитов Л.В., Кузьменко А.П., Муратов Д.Г., Родионов В.В., Попкова А.В., Якушко Е.В. Микроволновые свойства металлоуглородных нанокомпозитов с ферромагни тными металлическими включениями. //Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. 2014. №125(196). Вып. 37. Сс.151-160.
32. Yupin Sun, Chao Feng, Xianguo Liu, Siu Wing Or, Chuangui Jin. Synthesis, characterization and microwave absorption of carbon-coated Cu nanocapsules.//Materials research. 2014. V.17(2). Pp.477-482.
33. Zakharychev E.A., Ryabov S.A., Zefirov V.L., Semchikov Yu.D., Belov M.S., Kirpiche v D.V., Zuev A.A. Development of Polymer radio -absorbing materials with carbon nanotubes for extremely high frequency range. //Inorganic Materials: Applied research. 2013. V.5. No.5. Pp.405-409.
34. Wen-Fan Liang, Ruey-Bin Yang, Sin-Tong Choi. 3) Microwave Complex Permittivity and Absorption of MnO2 Nanorods and Nanoparticles. //Ferroelectrics. 2012. V.434. Pp.100-106.
35. Zhi Ma, Chentao Cao, Jing Yuan, Qingfang Liu, Jianbo Wang. Enhanced microwave absorption of $BaTiO_3$-based ferroelectric/ferromagnetic nanocomposite. //Applied surface science. 2012. V.258. Pp.7556-7561.
36. Петров В., Николайчук Г., Яковлев С., Луцев Л. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. //Компоненты и технолгии. 2008. №10. Сс.147-150.
37. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитного диапазона. //Радиотехника и электроника. 2003. Т.48. №2. Сс.196-209.
38. Басаев А.С., Лабунов В.А., Баркалин В.В., Таратын И.А., Тагаченков А.М. Наноэлетромеханические системы на основе упорядоченных массивов углеродных нанотрубок для СВЧ-техники и сенсорики. Сб. тез. докл. науч.-технол. секций. 2008. Т. 1. С. 11-12.
39. Лабунов В.А., Данилюк А.Л., Прудникова Е.Л., Басаев А.С., Родионова В.Н. Резонансное поглощение СВЧ электромагнитного излучения массивами вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.
40. Патент CN 104211386. 2014. CZFO-PZT-type ferromagnetic-ferroelectric ceramic composite nano fiber wave absorbent, wave absorbing coating and preparation method.

41. Патент CN 104164708. 2014. NZFO-PZT type iron magnet electric ceramic composite nanofiber microwave absorber, coating and preparation method.
42. Avinandan Mandal, Debasis Ghosh, Asis Malas, Parthajit Pal, Chapal Kumar Das. Synthesis and microwqave absorbing properties of Cu-Doped Nickel Zinc Ferrite/Pb)$Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)$O_3$ nanocomposites. // Journal of engineering. 2013. Article ID 391083.8 pp.
43. Wanga Z. J., Otsukab Y., Caob Z., Zhua M. W., Yoshikawab N., Kokawa H. Low-temperature processing of PZT thin films by 2.45 GHz microwave heating. //Proc. Of SPIE. 2008. V.7267. P.726702-1 – P. 726702-8.
44. Horng-Yi Chang, Syh-Yuh Cheng, Ching-Iuan Sheu. Microwave sintering of ferroelectric PZT thick films. //Materials Letters. 2008. V.62. P.3620-3622.
45. Шевчук Ю.А., Гагулин В.В., Корчагина С.К., Иванова В.В. Поиск и физико -химические свойства материалов с высоким поглощением в диапазоне радио - и СВЧ-частот на основе оксидов со структурой перовскита. //Международный симпозиум. Порядок, беспорядок и свойства оксидов. (ODPO-2003). 2003. Сб-к трудов. С.282-283.
46. Pramod K Sharma, Z Ounaies, Varadan V.V., Varadan V.K. Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT. //Smart Mater. Struct. 2001. V.10. Pp.878-883.
47. Balasubramaniam Vaidhyanathan, Anirudh P. Singh, Dinesh K. Aqraqwal, Thomas R. Shrout, Rustum Roy. Microwave effects in lead zirconium titanate synthesis: enhanced kinetics and chaged mechanisms. //J. Am. Ceram. Soc. 2001. V.84. [6] P.1197-202.
48. Абубакаров, А.Г. СВЧ - поглощение в твердых растворах на основе мультиферроиков различного состава / А.Г. Абубакаров, Х. А. Садыков, Л. А. Резниченко, А. В. Павленко, Ю. М. Нойкин, М. Б. Мануилов. // Изв. ВУЗ'ов. Сер. Физика. 2013. -Т. 56 №. 8/2-С. 239-240.
49. А. Г. Абубакаров, Х. А. Садыков, Л. А. Резниченко, А. В. Павленко, Ю. М. Нойкин, М. Б. Мануилов, В. В. Гершенович, С. В. Хасбулатов. Диссипация электромагнитных волн СВЧ - диапазона в твердых растворах на основе сегнето – антисегнетоэлектриков. // Изв. ВУЗ'ов. Сер. Физика. 2013. -Т. 56 №. 8/2 -С. 244–245.
50. Абубакарова А. Г., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. Спектры поглощения СВЧ-мощности в керамиках твердых растворов на основе $BiFeO_3$ и $NaNbO_3$. // Сб-к материалов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бесссвинцовых пьезоактивный и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM -2013»). Ростов-на-Дону-Туапсе. 2013 В. 2. Т. 1 С. 106-112.
51. Абубакаров А.Г., Вербенко И.А., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Кузнецов Д.С., Садыков Х.А. Электрофизические характеристики и СВЧ-поглощение в керамиках на основе системы (Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)$O_3$, модифицированной ($Bi_2O_3$+$Fe_2O_3$). // Сб-к тез. докл. XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС– XX), г. Красноярск. 2014 г., С. 93 -97.
52. Абубакаров А.Г., Мануилов М.Б., Нойкин Ю.М., Павленко А.В., Гершенович В.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Радиопоглощающие материалы на основе антисегнето,-сегнетоэлектрических композиций с различной термодинамической предысторией // Сб -к трудов IX Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки, посвященного 90-летию со дня рождения академика В.П. Макеева. г. Непряхино. Челябинской обл. М.: РАН, 2014. Т. 1. С. 52-58.
53. Абубакаров А.Г., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Вербенко И.А., Закриева М.А., Зейлингер С.А., Садыков Х.А. Диссипативные характеристики нестехиометрического ниобата натрия. // Сб-к материалов Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC -2014), 1-5 декабря 2014г. и 6-ой Всероссийской научно-технической школы-конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Молодые ученые-2014), 2-5 декабря 2014г., МГТУ МИРЭА и МТУСИ. г. Москва. С. 107-109.
54. Абубакаров А.Г., Мануилов М.Б., Нойкин Ю.М., Павленко А.В., Гершенович В.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Радиопоглощающие материалы на основе антисегнето,-сегнетоэлектрических композиций. // Вестник ЮНЦ РАН. 2015. Т. 11. № 2. С. 17 – 22.
55. А.Г. Абубакаров, М.Б. Мануилов, Ю.М. Нойкин, Л.А. Резниченко, А.А. Беда. СВЧ – поглощение в модельных бинарных системах. // Сб -к материалов Четвертого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов

(Анализ современного состояния и перспективы развития)» Ростов-на-Дону. 2015. Т. 1 С. 44 – 48.
56. А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, М.Б. Мануилов, Ю.М. Нойкин,Л.А. Резниченко, С.А. Зейлингер. Радиопоглощающие свойства в 4-х компонентной системе $0.98(xPbTiO_3 - yPbZrO_3 – zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3) – 0.02PbGeO_3$. // Сб-к материалов Четвертого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоакти вных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» Ростов -на-Дону. 2015. Т. 1 С. 39 – 43.
57. Абубакаров А.Г., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Вербенко И.А., Закриева М.А., Зейлингер С.А., Садыков Х.А., Шилкина Л.А., Алиев И.М., Резниченко Л.А. Фазовые расслоения-активные среды для создания материалов с высокими поглощающими свойствами. // Сб-к материалов IX Всероссийской конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие». г. Нальчик. Кабардино-Балкарское региональное отделение общероссийской организации «Российский союз молодых ученых». 2015 г. с. 9-12.
58. Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 13. С. 54-61.
59.К.Р. Жданов, А.И. Романенко, Г.М. Жаркова, В.И. Сусляев, В.А. Журавлев. Диэлектрическая проницаемость полимерных композитов с капсулированными жидкими кристаллами в сильных электрических полях. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 48–53.
60. Солосин, В.С. Рефлектометрия на основе полых металлодиэлектрических волноводов диапазоне: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.03 / Солосин Владимир Сергеевич. – Фрязино, 2004. – 25 с.
61. В.А. Емельянов, А.В. Шубин. Методика измерения диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов в СВЧ диапазоне. // Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета». – 2012. – №3. Физика и математика. – С. 116–119.
62. Ю.М. Поплавка, В.И. Молчанов, В.М. Пашков и др. Волноводные методы СВЧ-исследований сегнетоэлектрических материалов. // Техника и приборы СВЧ. – 2010. – № 1. – С. 39 – 51.
63. Г.Е. Кулешов, В.И. Сусляев. Исследование электромагнитного отклика от слоя композиционного материала на основе гексаферрита и углеродных наноструктур. // Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. тр.; под ред. Г.Я. Шайдурова. – Красноярск: СФУ, 2012. – С. 318 – 323.
64. Е.Ю. Коровин, В.И. Сусляев, И.П. Хлуновский, Е.В. Чеботарёв. Измерение электромагнитных параметров углеродных наноструктур в диапазоне 0,01 – 18 Ггц. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т.55. – № 9/2. – С 247 – 248.
65. И.О. Котов, В.Н. Чернышов. СВЧ метод и устройство определения электрофизических параметров ферромагнитных жидкостей на базе критичного волновода. // Вестник ТГТУ. – 2010. – Т. 16. – № 2. – С. 303 – 313.
66. И.В. Бычков, Д.В. Дубровских, И.С. Изотов, А.А. Федий. Резонансные и кинетические явления исследование эффективной диэлектрической проницаемости композитного материала $CaSO_4\ 2H_2O$ – графит. // Вестник Челябинского государственного университета. – 2011. – №7 (222). Физика. – В. 9. – С. 7–15.
67. Е.П. Найден, В.И. Сусляев, А.В. Бир. Спектры магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов. // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 102 – 105.
68. V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyaev. Analysis of the microwave magnetic permeability spectra of ferrites with hexagonal structure. // Russian Physics Journal. – 2006. – V. 49. – №9. – P. 1032 – 1037.
69. В.И. Сусляев, Г.Е. Дунаевский, Е.В. Емельянов, Г.Е. Кулешов. Комплекс методов и средств радиоволновой диагностики фундаментальных характеристик гетерогенных материалов и сред гигагерцового и терагерцового диапазонов. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 53–59.
70. Сусляев В.И., Коровин Е.Ю. Соколенко Е.Н. Методика измерений эффективных значений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

нанопорошков и композитов на их основе в диапазоне сверхвысоких частот / СТО ТГУ 031-2009. – Дата введения 2009 – 04 – 01. – 10 с.
71. Krupka J. Developments in technique to measure dielectric properties of low-loss materials frequencies of 1 – 50 GHz. // Journal of European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – P. 2607 – 2610.
72. Кулешов, Г.Е. Исследование электромагнитных характеристик композитных радиоматериалов на основе порошков гексаферритов и углеродных наноструктур в гигагерцовом диапазоне: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук: 01.04.03 / Кулешов Григорий Евгеньевич. – Томск, 2013. –25 с.
73. О.А. Доценко, Г.Е. Кулешов, В.И. Сусляев. Измерение температурных зависимостей спектров магнитной проницаемости гексаферритов методом вариации частоты в нерегулярном микрополосковом резонаторе. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – № 9/2. – С. 170 – 171.
74. Г.Е. Кулешов, В.И. Сусляев, О.А. Доценко. Измерение спектров магнитной и диэлектрической проницаемости в нерегулярном микрополосковом резонаторе с использованием метода моментов. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – № 9/2. – С. 217 – 218.
75. А.С. Совлуков, А.А. Маслов, В.В. Яценко, А.Р. Власов. Резонаторный метод измерения физических свойств жидкостей с применением полосковых линий. // Вестник МГТУ. – 2009. – Т. 12. – №2. – С.271 – 275.
76. E.V. Emelyanov, G.E. Dunaevskii, V.I. Suslyaev, et. al. Examination of Physical Parametres of The Composites Containing Multiwall Carbon Nanotubes Over The Range Of Frequencies 0,1–0,8 Thz. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – №9/3. – С.315 –316.
77. Дунаевский Г.Е. Открытые резонаторные преобразователи. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. 304 с.
78. С.В. Мищенко, Н.А. Малков. Проектирование радиоволновых (СВЧ) приборов неразрушающего контроля материалов: учебное пособие. // – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2003. – 128 с.
79 В.А. Табарин, С.Д. Демьянцева. Определение содержания связанной воды в кернах на СВЧ. // Нефтегазовое дело. – 2009. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Tabarin/Tabarin_1.pdf.
80. В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. // Компоненты и Технологии. – 2008. – № 10. – С.147–150.
81. Юрцев О.А. Резонансные и апертурные антенны. Ч.2: методическое пособие по курсу «Антенны и устройства СВЧ» В 3 Ч. – Минск: БГУИР, 2000. – 89 с.
82. V.N. Egorov, V.L. Masalov, Yu. A. Nefyodov, A.F. Shevchun, M.R. Trunin. Measuring microwave properties of laminated dielectric substrates. // Review of Scientific Instruments. – 2004. – V. 75. – No.11, November 2004. – P. 4423 - 4433.
83. И.Н.Филатов [и др.] Микроэлектронные СВЧ устройства; под ред. Л.А. Коледова. –М.: Высш. шк., 1987. – 94 с.
84. Abubakarov A.G., Reyzenkind, Y.A., Reznichenko, L.A., Manuilov, M.B., Shilkina, L.A., Verbenko, I.A., Noykin, Y.M., Aleshin, V.A., Pavelko, A.A. Microwave absorption of electromagnetic radiation by ferrolectric complex no oxides. // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences V. 6. Issue 1. 2015. P. 1731-1741.
85. А.Г. Абубакаров, Х. А. Садыков, А. В. Павленко, Ю. М. Нойкин, М. Б. Мануилов, Л. А. Резниченко Диссипация электромагнитных волн СВЧ-диапазона в неоднородных мультиферроиках на основе $BiFeO_3$. // Изв. ВУЗ'ов. Сер. Физика. 2012. -Т. 55. -№ 9/2. -С. 253-254.
86. Абубакаров А.Г., Мануилов М.Б., Нойкин Ю.М., Павленко А.В., Гершенович В.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Радиопоглощающие материалы на основе антисегнето,-сегнетоэлектрических композиций. // Вестник ЮНЦ РАН. Т. 11. № 2. 2015. С. 17 – 22.
87. Елизаров А.С. Автоматизация измерений параметров линейных невзаимных СВЧ четырёхполюсников. Сов. Радио, Москва, (1978).
88. Вайсфлох, А. Теория цепей и техника измерений в дециметровом и сантиметровом диапазонах. Перевод с нем. под ред. М.А. Силаева. Сов. Радио, Москва (1961).

# СВЧ – ПОГЛОЩЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В БИНАРНЫХ НИОБАТНЫХ СИСТЕМАХ

А. Г. Абубакаров[1], Я.А. Рейзенкинд[1], И.А. Вербенко[1], А.Б. Клещенков[2], Ю.М. Нойкин[2], М.Б. Мануилов[2].

*[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону).*
*[2]Физический факультет Южного федерального университета (344090, ул. Зорге 5 г. Ростов-на-Дону).*
*e-mail: abubakarov12@mail.ru*

Двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии приготовлены твёрдые растворы систем $(1-x)BaNb_2O_6 – xSrNb_2O_6$ (x = 0.00 ÷ 1.0, Δx = 0,1) и изучены их диссипативные характеристики в диапазоне частот (4 ÷ 8) ГГц. Показано, что максимальные величины поглощения СВЧ-мощности достигаются вблизи межфазных границ различной природы. Высказано предположение о том, что это связано с развитием дефектной ситуации в соответствующих средах за счёт разрыва химических связей при перестройках структуры, накопления вакансий и примесных фаз. Сделано заключение о перспективности изученных твёрдых растворов с максимальными величинами СВЧ-мощности для создания поглощающих устройств различного назначения.

# MICROWAVE ABSORPTION OF SOLID SOLUTIONS IN BINARY SYSTEMS NIOBATE

A.G. Abubakarov[1], J.A. Reyzenkind[1], I.A. Verbenko[1], A.B. Kleschenkov[2], Yu.M. Noykin[2], M.B. Manuilov[2].

*[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University (344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don).*
*[2]Department of Physics, Southern Federal University (344090, st. Zorge 5, Rostov-on-Don).*

Two-stage solid-phase synthesis, followed by sintering by usual ceramic technology prepared solid solutions of the system $(1-x)BaNb_2O_6 – xSrNb_2O_6$ (x = 0.00 ÷ 1.0, Δx = 0,1) and studied their dissipative characteristics in the frequency range of (4 ÷ 8) GHz. It is shown that the maximum value of the absorption of microwave power are achieved close to the phase boundaries of different nature. Suggested that this is due to defective development of the situation in their respective environments due to the break of chemical bonds in the rebuilding of the structure, accumulation of vacancies and impurity phases. The conclusion is made about the prospects of the studied solid solutions with the maximum values of the microwave power to create absorbing devices for various purposes.

## Введение

Широкое применение устройств, использующих или создающих сопутствующее электромагнитное излучение (ЭМИ) сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ), требует решения возникающих в связи с этим проблем, таких, как экологическая защита биологических объектов от его вредного воздействия, подавление помех средствам связи, обеспечение электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры, предотвращение утечек информации по радиоканалу. Отдельный интерес представляет разработка технологии снижения заметности «stealth», предназначенной для маскировки средств вооружения и военной техники от обнаружения радиолокационными средствами противника. В зависимости от решаемых задач возможно использование либо покрытий, отражающих излучение от защищаемого объекта (электромагнитная экранировка), либо наоборот, материалов, поглощающих энергию ЭМИ, т.е. радиопоглощающих материалов и покрытий (РПМ и РПП) [1].

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формированию радиопоглощающих свойств в керамике твердых растворов состава $(1-x)BaNb_2O_6 – xSrNb_2O_6$.

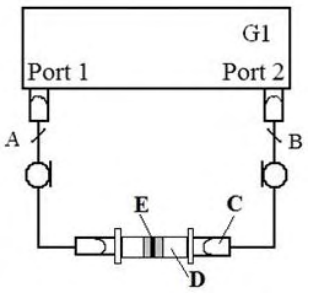
## Объекты и методы исследования.

Объектами исследования явились твердые растворы (ТР) BSN-системы состава. Все объекты получены двукратным твердофазным синтезом. Температуры и времена синтеза

подбирали в интервалах $T_{синт.1}$ = (1200÷1350)$^0$C, $\tau_{синт.1}$ = (6÷10) час., $T_{синт.2}$ = (1350÷1375)$^0$C, $\tau_{синт.2}$ = 2 час. Спекание керамик проводили при $T_{сп.}$ = 1350÷1400$^0$C $\tau$ = 2 час (в зависимости от состава).

Радиопоглощающие свойства изучали на векторном анализаторе цепей (Р4М – 18 – Микран), с помощью волноводной измерительной линии в диапазоне частот 4 ÷ 8 ГГц.

Для измерения параметров диэлектриков на СВЧ широко используются методы, основанные на размещение материала внутри закрытой линии передачи Рис.1. Обычно линия передачи является отрезком прямоугольного волновода или воздушной коаксиальной линии [2].




A, B – кабели соединительные (коаксиальные), C – переходник от коаксиального кабеля к волноводной линии, D – волноводная линия, E – измерительный образец.

Рисунок 1 – Блок-схема установки волноводной линии.

Образцы помещаются в волновод и с двух сторон закрываются пенопластом для фиксации в тракте измерительной линии. Измерения проводились в широком диапазоне частот модуля и фазы, с помощью векторного анализатора цепей (Р4М-18, Микран), $S_{11}$ и $S_{21}$.

Для характеризации СВЧ-поглощения в материалах воспользуемся матрицей рассеяния коэффициента отражения ($S_{11}$) и передачи ($S_{21}$). При отсутствии в измерительной линии диссипативных потерь закон сохранения энергии даёт следующую связь между модулями коэффициентов матрицы рассеяния: $S_{11}^2 + S_{21}^2 = 1$; $S_{12}^2 + S_{22}^2 = 1$. Далее произведем расчёты по следующим формулам:

Пусть элементы матрицы измерительной линии без образца $S_{ij}^0$, а элементы матрицы рассеяния измерительной линии с образцом $S_{ij}$;

Поглощение измерительной линии без образца $L_0 = 1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2$;

Поглощение измерительной линии с образцом $L_1 = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2$;

СВЧ-поглощение образца рассчитывается следующим образом:

$L = L_1 - L_0 = (1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2) - \left(1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2\right) = |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2$;

Переводим значения L – СВЧ-поглощения в логарифмический масштаб с помощью формулы $|L| = 10lg|L|^2 = 20lg|L|(dB)$.

## Экспериментальные результаты. Обсуждения.

На рисунке 1 представлены спектры СВЧ – поглощения твердых растворов (ТР) $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$, выраженные в линейном масштабе в диапазоне частот (4÷8 ГГц) для наглядности оценки СВЧ – поглощения. Видно, что величина L для исследуемых образцов резонансного типа во всем диапазоне частот.

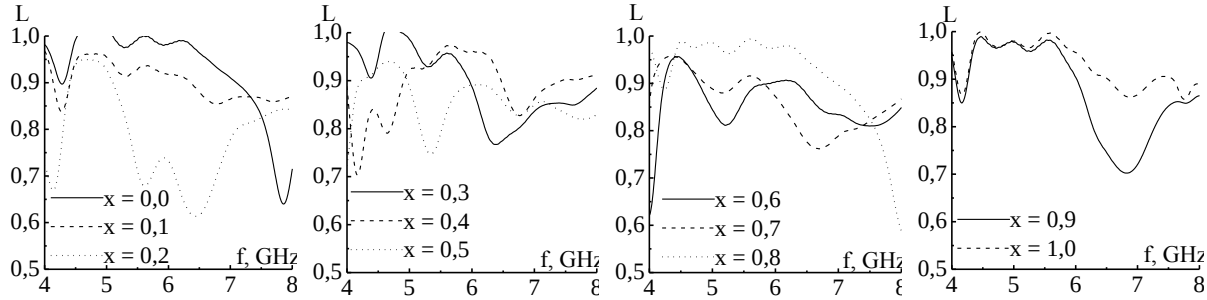



Рис. 1 – Спектры СВЧ-поглощения ТР $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$

СВЧ – поглощение может быть вызвано только резонансными явлениями в исследуемом диапазоне частот (4÷8 ГГц), что подтверждается видом спектра СВЧ – поглощения.

На рисунке 2 представлены спектры СВЧ – поглощения ТР $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$, выраженные в логарифмическом масштабе в диапазоне частот (4÷8 ГГц). Видно, что значения величины L исследуемых образцов довольно высокие, а на самих спектрах присутствуют пики. Качественное объяснение наблюдаемых особенностей в спектрах СВЧ – поглощения обусловлено рассеянием электрической и магнитной составляющей падающей электромагнитной волны.

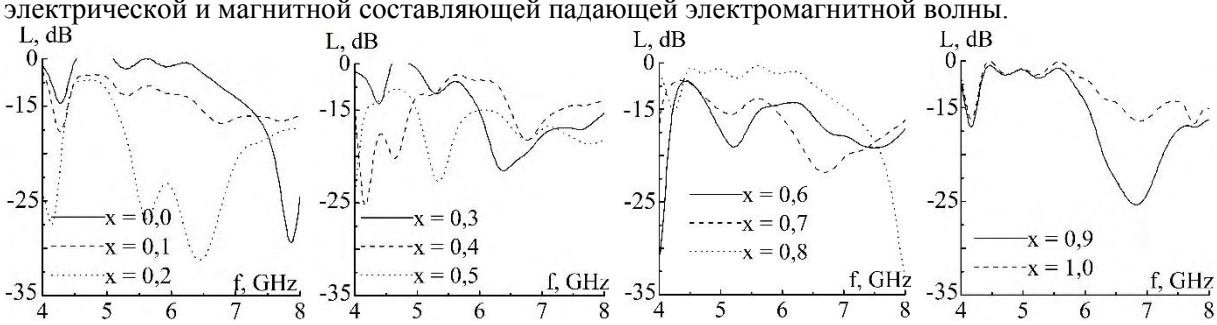



Рис. 2 – Спектры СВЧ-поглощения ТР $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$

На рисунке 3 показаны зависимости от x значений коэффициента СВЧ-поглощения L на фиксированной частоте 8 ГГц. Пунктирными линиями показаны границы фаз, фазовых состояний в ТР, областей их сосуществования.

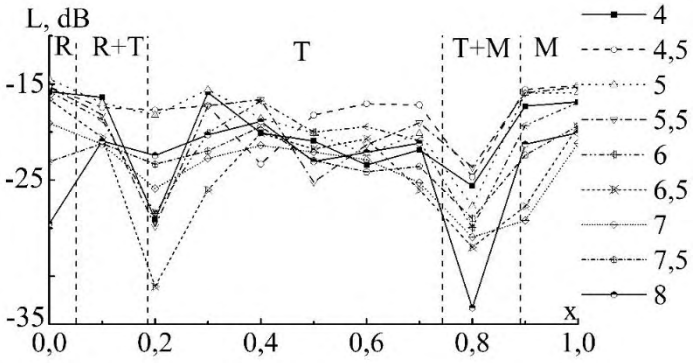



Рис. 3 СВЧ – мощность поглощенная ТР на фиксированной частоте (указаны на рис. 3), с наложенной фазовой диаграммой состава $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$.

Этим твёрдым растворам свойственна повышенная дефектность (за счет разрыва химических связей при перестройках структуры, накопления вакансий, примесных фаз, увеличения количества межфазных границ), способствующая усилению СВЧ – поглощения.

Полученные в работе результаты могут быть использованы, в частности, при разработке новых функциональных материалов, применяемых в устройствах защиты радиоприемной связи от внешних электромагнитных помех.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики 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), СП – 3330.2016.3.*

[1] Kostishyn V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G., Bibikov S.B., Podgornaya S.V., Morchenko A.T. Effect of the Microstructure on the Properties of Radio-Absorbing Nickel-Zinc Ferrites // Russian Microelectronics. – 2011. – V.40. – No 8. – P. 574-577.

[2] А. Г. Абубакаров, Я.А. Рейзенкинд, А.М. Лерер, А.Б. Клещенков. Методика экспериментального определения СВЧ-поглощающих характеристик композиционных материалов. // Сб-к материалов Пятого Международного молодежного симпозиума Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM – 2016) 12 – 15 сентября 2016. г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, Россия. Т. 2. С. 346 – 358.

## 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 | Измерение теплоёмкости для изучения степени аморфизации оксида кремния в лидите<br>Н.В. Виноградов, О.Л. Тузова, В.В. Виноградов | 1 |
| 2 | Калориметрические исследования $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$<br>Г.Г. Гаджиев, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Х.Х. Абдуллаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов, А.А. Амирова | 5 |
| 3 | Теплофизические свойства мультиферроиков $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x=0.05; 0.10; 0.20) при высоких температурах<br>Г.Г. Гаджиев, С.В. Хасбулатов, Л.А. Резниченко, Х.Х. Абдуллаев, З.М. Омаров, М-Р.М. Магомедов, А.А. Амирова | 6 |
| 4 | The Bi-contained perovskite-like layered oxides phase transition temperatures and their interatomic bond strains<br>G.A. Geguzina, S.V. Zubkov | 10 |
| 5 | Напряженности межатомных связей в твёрдых растворах двойных оксидов со структурой перовскита и их фазовые переходы<br>Г.А. Гегузина | 13 |
| 6 | Фазовая диаграмма системы твёрдых растворов $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ и напряжённости их межатомных связей<br>Г.А. Гегузина, И.А. Андрюшина | 18 |
| 7 | Локальное распределение различных ионов в идеальных твердых растворах окислов со структурой перовскита<br>К.Ю. Гуфан, Ю.М. Гуфан | 21 |
| 8 | Эффект переключения сопротивления в пленках оксида цинка с аксиальным текстурированием на подложках кремния<br>С.П. Зинченко, Н.В. Лянгузов | 29 |
| 9 | Атомное и электронное строение наночастиц железо-марганец в полиэтилене<br>А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко | 32 |
| 10 | Атомное строение кобальтсодержащих наночастиц стабилизированных на поверхности микрогранул оксида кремния<br>А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко | 35 |
| 11 | Атомное строение наночастиц сульфида кадмия<br>А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В.Козинкин | 37 |
| 12 | Способы повышения прочностных характеристик бессвинцового сегнетоэлектрического материала ТБК-3<br>А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв, А.Е. Панич | 39 |
| 13 | Magnetic susceptibility of lead-free $A(Fe_{0.5}M_{0.5})O_3$ (A = Ba, Cd, Sr; M = Sb, Nb) perovskites<br>M. Maryško, V.V. Laguta, P. Novák, N.M. Olekhnovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, V.V. Titov | 43 |
| 14 | Сравнение аккумуляции тяжелых металлов растениями пижмы обыкновенной (*tanacetum vulgare* l.) и цикория обыкновенного (*cichorium intybus* l.) при полиметаллическом загрязнении<br>Л.Ю. Маштыкова, В.А. Чаплыгин, С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Н.В., Громакова, С.Н. Сушкова | 47 |
| 15 | Анализ известных способов получения сульфойдида сурьмы<br>Е.С. Медведева, Т.Г. Лупейко, С.Н. Свирская, И.А. Лукишина | 50 |
| 16 | Структурированные пленки на основе гипотиофосфата олова $Sn_2P_2S_6$<br>Е.С. Медведева, Т.Г. Лупейко, А.Н. Панасенко | 54 |
| 17 | Легирования сульфойдида сурьмы катионами висмута в водном растворе<br>Е.С. Медведева, Т.Г. Лупейко, С.Н. Свирская, А.Н. Панасенко, И.А. Лукишина | 56 |
| 18 | Mechanical activation effects on technology ferroelectric, relaxor and multiferroic ceramic dialectrics | 59 |

| | | |
|---|---|---|
| | A.I. Miller, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznitchenko, S.A. Mitchenko, Yu.I. Yurasov | |
| 19 | Исследование особенностей переноса и накопления радионуклидов в донных отложениях горных речных<br>П.В. Моисеев, А.А. Заруднев, Р.В. Тройченко, С.Г. Гордиенко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева | 64 |
| 20 | Численное моделирование фокусированных ультразвуковых полей высокой интенсивности для выбора и оптимизации параметров ультразвуковых излучателей<br>М.О. Мойса, И.И. Лукьянов, П. А. Астафьев, А.Н. Рыбянец | 68 |
| 21 | Многообразие фазовых диаграмм, описываемых термодинамическим потенциалом с симметрией $T_d$<br>А.А. Муковнин, В.М. Таланов | 73 |
| 22 | Управление электрофизическими параметрами пьезокерамического материала системы цтс, используемого в преобразователях работающих в режиме излучения<br>А.В. Нагаенко, А.А. Панич, С.Н. Свирская, А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв | 77 |
| 23 | New multiferroics in solid solutions between $BiFeO_3$ and $YMnO_3$<br>A.V. Nazarenko, V.G. Zalyetov, Yu.V. Kabirov, S.V. Chagovets, A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov | 81 |
| 24 | Структура и морфолгия наночастиц $Cu_2O$ различной формы: рентгеноспектральная и СЭМ диагностика<br>Н.М. Невзорова, В.А. Лыжина, В.А. Шматко, Н.В. Смирнова, Г.Э. Яловега | 85 |
| 25 | Lead speciation in solid mineral phases: an xafs study<br>D.G. Nevidomskaya, T.M. Minkina, V.A. Shuvaeva, A.V. Soldatov, V.S. Tsitsuashvili, T.V. Bauer, Ivan Šimunić | 88 |
| 26 | Многослойные пьезокерамические преобразователи<br>С.С. Нерсесов, А.Г. Сегалла, А.И. Спицин, А.М. Храмцов | 92 |
| 27 | Зеренная структура и характеристики модифицированного ферониобата свинца<br>А.В. Павленко, А.В. Назаренко | 95 |
| 28 | Структура и диэлектрические характеристики пленок $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$ в интервале температур 290-650 K<br>А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, Л.И. Кисилева, Ю.И. Куприна, А.А. Терещенко | 98 |
| 29 | Effects of high-intensity light on the structure and mechanical characteristics of ceramic niobium-tantalum pentoxides<br>M. Palatnikov, O. Shcherbina, V. Efremov, N. Sidorov, and K. Bormanis | 103 |
| 30 | Электрохимические характеристики синтезированных производных полианилинов<br>Н.В. Патрушев, Л.Р. Латыпова, Ю.Н. Биглова | 108 |
| 31 | Электронное и атомное строение наночастиц на основе $NiFe_2O_4$ в полиэтиленовой матрице<br>С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко | 110 |
| 32 | Электронное и атомное строение наночастиц железа стабилизированных на поверхности наногранул алмаза<br>С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, В.В. Китаев | 114 |
| 33 | Электронное строение кластерных соединенний железа по результатам рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов<br>С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Куликова | 117 |
| 34 | Влияние режимов механоактивации на технологию получения промышленных материалов на основе системы ЦТС<br>Б.С. Половинкин, А.В. Нагаенко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, И.Н. Андрюшина, А.А. Павелко | 120 |

| | | |
|---|---|---|
| 35 | Электронная структура системы SLG/$MnO_X$(111)<br>И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов | 124 |
| 36 | Структурные и магнитные свойства системы SLG/$MnO_X$(111)<br>И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов | 129 |
| 37 | Атомная структура BLG/$MnO_x$(111) с вакансиями в интерфейсе<br>И.Г. Попова, В.В. Илясов, И.В. Ершов | 133 |
| 38 | Lead-free magnet-metal-piezoelectric dual sensor with giant generated voltage<br>G.S. Radchenko | 137 |
| 39 | Studies of (1-x)$PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ - x$PbCr_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ solid solution ceramics obtained by usual sintering and by high-pressure synthesis<br>S.I. Raevskaya, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhnovich, Yu.V. Radyush, V.V.Titov, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko, S.M. Maksimov, H. Chen, C.-C. Chou, I.P. Raevski | 139 |
| 40 | From lead-containing ferroelectric materials to environment-friendly ceramics<br>L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.G. Abubakarov, B.S. Polovinkin, A.V. Gritskikh, Yu.I. Yurasov | 143 |
| 41 | The dependences of the structural parameters and magnetic properties at phase transitions in $A_{0.7}Bi_{0.3}MnO_3$ (A – La, Pr)<br>A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov | 148 |
| 42 | Эффекты замещения ионов Mn в мультиферроике $YMnO_3$<br>Д.И. Рудский, Б.С. Половинкин, А.В. Назаренко, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов | 153 |
| 43 | Загрязнение растительного покрова под влиянием аэрозольных выбросов промышленного предприятия и автотранспорта<br>А.С. Саламова, И. Г. Тюрина, С. Н. Сушкова, А.Ю. Нефедова, В.А. Чаплыгин, Т.М. Минкина, А.В. Шаповалов | 158 |
| 44 | Raman studies of stoichiometric and congruent lithium niobate crystals at temperatures within the 100-400 K range<br>N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Kruk, A.A. Yanichev, B.N. Mavrin, K. Bormanis | 161 |
| 45 | Релаксационная поляризация в многокомпонентной релаксорной керамике на основе ЦТС<br>Е.И. Ситало, В.Г. Гавриляченко, Г.М. Акбаева, Е.М. Панченко | 168 |
| 46 | Свойства пьезокерамического материала ПКП-12 в интервале температур от -140° до 150°С<br>А.В. Скрылёв, А.Е. Панич, А.Ю. Малыхин, А.В. Наганко | 172 |
| 47 | Структура, диэлектрические и магнитные характеристики монокристаллов $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, выращенных в различных условиях<br>В.Г. Смотраков, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, В.В. Ерёмкин,.А. Резниченко | 176 |
| 48 | Особенности диэлектрических свойств при фазовых переходах второго рода между сегнетоэлектрическими фазами, описываемых разными параметрами порядка<br>А. А. Спиваков | 181 |
| 49 | Мессбауэровское исследование локального упорядочения в тройных железосодержащих оксидах со структурой перовскита $A(Fe'_{1/2}Nb''_{1/2})O_3$ (A=Ca, Sr, Ba)<br>В.В. Сташенко, Раевский И.П., Кубрин С.П., Сарычев Д.А. | 184 |
| 50 | The effects of «pressure» in the nanocrystalline $BaTiO_3$<br>A. Surahman, A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov | 187 |
| 51 | Влияние $CuNb_2O_6$ на структуру и диэлектрические свойства твердых растворов системы $NaNbO_3$-$KNbO_3$-$CuNb_2O_6$<br>М.В. Таланов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко | 190 |
| 52 | Спектрально-люминесцентные исследования карбида европия в виде | 194 |

| | | |
|---|---|---|
| | малоразмерного образования<br>Ю.В. Техтелев | |
| 53 | Влияние модифицирования гадолинием на структуру и микроструктуру керамик феррита висмута<br>С.В. Титов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, В.В. Титов, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко | 198 |
| 54 | Влияние дефицита кислорода и размерных эффектов на свойства тонких пленок состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$<br>А.А.Тихий, В.А.Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев | 203 |
| 55 | Non-debye dielectrics: comparison of fröhlich and rectangle (equiprobable) functions of distribution of relaxation times<br>A.V. Turik | 207 |
| 56 | Недебаевские диэлектрики: о выборе функций распределения времен релаксации<br>А.В. Турик | 210 |
| 57 | Resonance dielectric spectra of polarized ferroelectric ceramics<br>A.V. Turik, A.V. Pavlenko, L.A. Reznicheko | 213 |
| 58 | Исследование доменной структуры и локального переключения поляризации в бессвинцовых керамиках $(K_{0.5-x}Na_{0.5-x})Sr_xNbO_3$<br>А.П. Турыгин, Д.О. Аликин, А.С. Абрамов, J. Hreščak, J. Walker, A. Bencan, B. Malic, В.Я. Шур, А.Л. Холкин | 216 |
| 59 | Электромеханические эффекты в $CeO_2$ легированном Gd<br>А.Д. Ушаков, Д.О. Аликин, И.С. Батурин, А.С. Абрамов, Б.Н Слаутин, Е. Мишук, И. Любомирский, В.Я. Шур, А.Л. Холкин | 219 |
| 60 | Морфология и структура металлоксидных нанокомпозитных материалов с различными типами матриц: сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения<br>А.О. Фуник, В.А. Шматко, Т.А. Михайлова, Н.М. Невзорова, Т.Н. Мясоедова, Н.В. Смирнова, Г.Э. Яловега | 221 |
| 61 | $(Ba,Sr)TiO_3$-керамика: особенности диэлектрических откликов твердых растворов в широких диапазонах концентраций, температур, частот<br>С.В. Хасбулатов, Х.А. Садыков, С.П. Кубрин, Л.А. Шилкина, Н.А. Болдырев, А.А. Павелко, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко | 225 |
| 62 | $(Ba,Sr)TiO_3$-керамика: роль термодинамической предыстории в формировании микроструктуры и диэлектрических свойств<br>С.В. Хасбулатов, Х.А. Садыков, С.И. Шевцова, Н.А. Болдырев, Л.А. Шилкина, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, А.А. Павелко, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко | 231 |
| 63 | Фазовый состав, зеренная структура, диэлектрические и теплофизические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного самарием и европием<br>С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, П.Г. Гринь, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, А.Г. Бакмаев, З.М. Омаров, В.А. Алешин | 238 |
| 64 | Кристаллическая структура, зеренное строение, диэлектрические и теплофизические свойства феррита висмута, допированного эрбием<br>С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко | 245 |
| 65 | Диэлектрические и теплофизические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом<br>С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, А.Г. Бакмаев, З.М. Омаров, В.А. Алешин | 249 |
| 66 | Peculiarities of phase states in $YMnO_3$-$BiFeO_3$ solid solutions<br>S.V. Chagovets, A.V. Nazarenko, S.S. Kozarenko,Yu.V. Kabirov, A.G. Rudskaya, | 257 |

| | | |
|---|---|---|
| | M.F. Kupriyanov | |
| 67 | Исследование упрогонапряженных наноструктур InAs-QD/GaAs<br>С.Н. Чеботарев, Г.А. Еримеев, Л.М. Гончарова, A. Williamson | 260 |
| 68 | Finite element modeling of the piezoelectric cantilever generator type<br>A.V.Cherpakov, V.A.Chebanenko, I.A. Parinov, S.-H. Chang, M. A. Jani | 265 |
| 69 | Влияние морфологии и элементного состава гуминовых веществ различной обработки на детоксицирующую способность по отношению к ионам $Cu^{2+}$ и $Pb^{2+}$<br>А. И. Чечеватов, Ю. С. Мирошниченко, Т.Н. Мясоедова, Г.Э. Яловега | 270 |
| 70 | Синтез и исследование свойств сульфоиодида сурьмы, легированного катионами олова(II)<br>Д.В.Чиркова, Т.Г.Лупейко, И.В.Лисневская | 274 |
| 71 | Оценка вклада в мощность эквивалентной дозы гамма-излучения территорий юга России от природных источников<br>Е.С. Шаповалова, С.Г. Гордиенко, Е.С. Иванов, Ф.Ш. Арысланова, В.К. Кубрина, Р.В. Тройченко, Е.В. Дергачева, Е.А. Бураева | 277 |
| 72 | Новые мультиферроики на основе твердых растворов $BiFeO_3$–«$PbFeO_3$»<br>А.В. Шевчук, С.П. Кубрин, Н.М. Новиковский, А.В. Назаренко, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов | 281 |
| 73 | Рентгенографическое исследование твердого раствора $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ в интервале $0 \le T \le 500$ °C<br>Л.А. Шилкина, П.Г. Гринь, С.И. Дудкина | 289 |
| 74 | Структура и свойства соединений $A_3NbO_7$ (A – La, Bi, Y)<br>М.Ш. Шиманьянга, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов | 294 |
| 75 | Особенности накопления и распределения Pb в буроземах равнинных и горных областей<br>Г.В. Шипкова, Т.М. Минкина, Ю.А. Федоров, Д.Г. Невидомская | 297 |
| 76 | Теория Ландау фазовых переходов и теория катастроф<br>В.Б. Широков | 301 |
| 77 | Термодинамическое описание одноосного релаксора BSN50<br>В.Б. Широков, А.В. Павленко, Ю.И. Юзюк | 314 |
| 78 | Пироэлектрические свойства пленки BST07<br>В.Б. Широков, А.Г. Разумная, Ю.И. Юзюк | 320 |
| 79 | Effect of compositional disorder on the local structure of $Pb_2FeSbO_6$<br>V.A. Shuvaeva, I.P. Raevski, Y.V. Zubavichus, V.G. Vlasenko, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhnovich, Yu.V. Radyush, S.P.Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou | 326 |
| 80 | Крупнозернистый пьезокомпозит «керамика-полимер» как исходный материал для аддитивных технологий изготовления пьезоэлементов<br>С.А. Щербинин, Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, М.А. Луговая, И.А. Швецов, А.Н. Рыбянец | 329 |
| 81 | Программный комплекс для автоматизации высокотемпературных исследований с помощью прибора Е7-21<br>Ю.И. Юрасов, Р.С.Блажко | 332 |
| 82 | Программный комплекс для автоматизации тестирования датчиков детонации основанных на бессвинцовых пьезоматериалах<br>Ю.И. Юрасов, Я.А. Задорожный, А.В. Павленко, И.А. Вербенко | 338 |
| 83 | Нелинейный магнитоэлектрический эффект в сэндвич-структурах на основе магнитных микропроводов<br>Д.М. Юсупов, А.А. Амиров, Н.З. Абдулкадирова | 343 |
| 84 | Методика экспериментального определния СВЧ-поглощающих характеристик композиционных материалов<br>А. Г. Абубакаров, Я.А. Рейзенкинд, А.М. Лерер, А.Б. Клещенков | 346 |
| 85 | СВЧ – поглощение твёрдых растворов в бинарных ниобатных системах | 359 |

| | | |
|---|---|---|
| | А. Г. Абубакаров, Я.А. Рейзенкинд, И.А. Вербенко, А.Б. Клещенков, Ю.М. Нойкин, М.Б. Мануилов. | |
| 86 | Алфавитный указатель | 362 |
| 87 | Содержание | 368 |
| 88 | Приложения | 376 |

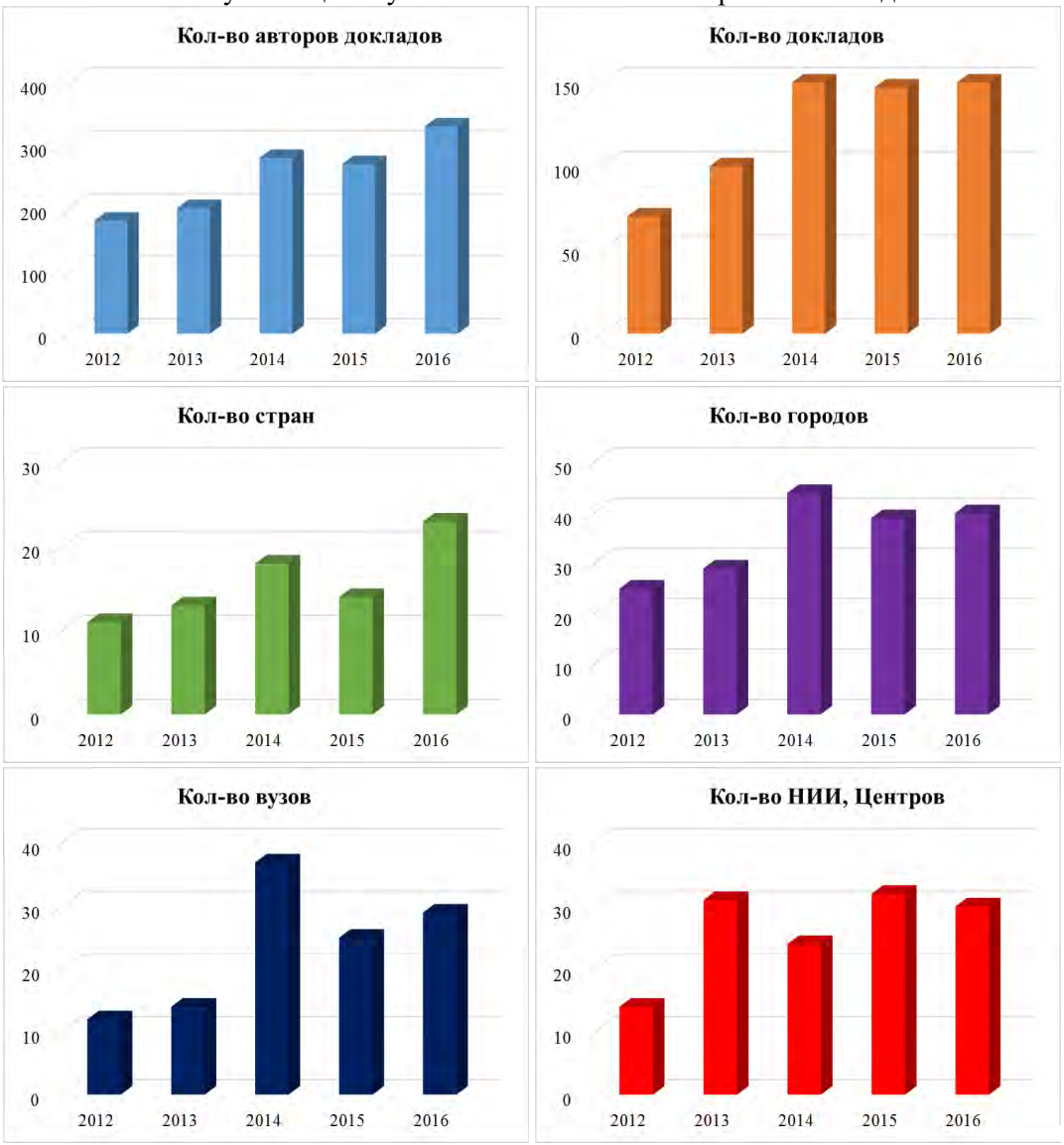
## *Вместо заключения…, или слова благодарности*

Дорогие участники симпозиума! Всех вас, а также наставников молодёжи, которые не смогли присутствовать на этом научном форуме, благодарю за отклик: изыскание возможности подготовить доклады.

Этот год, впрочем как и предыдущие, оказался весьма непростым как для мира в целом (терроризм!), так и для страны (попытки террористических актов, продолжение войн в ДНР и ЛНР, перипетии с Рио- олимпиадой) и российской науки (очередное сокращение финансирования и пр., пр.).

И, тем не менее, преодолев многое, мы вместе с вами нашли в себе силы сделать так, чтобы этот Симпозиум состоялся. ***Спасибо***!

Ниже мы показываем публикационную активность наших авторов с 2012 года.




В этом году мы простились с двумя нашими коллегами, участниками этих симпозиумов, − профессорами Богомоловым Алексеем Алексеевичем и Юзюком Юрием Ивановичем, прекрасными людьми, выдающимися учёными, педагогами. Две невосполнимые утраты… Светлая память!

Если там, за синевой небес, вы нас слышите, – мы будем помнить вас всегда!

Председатель организационного комитета.

***Резниченко Л.А.***

# ООО «МЕРА»

**344000 г. Ростов-на-Дону, ул. 2-ая Краснодарская, 135**
**Тел.: 8 (863) 197-50-65; факс: 8 (8963) 297-50-61**
**Контактное лицо: Трусов Юрий Алексеевич**

## ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ПАРТНЁР НИИ ФИЗИКИ ЮФУ

Основными направлениями деятельности ООО «Мера» являются:

Научно-исследовательские, проектно-изыскательские. опытно- конструкторские и технологические работы; научные исследования и разработки в области естественных и технических наук.

Создание новой техники и разработка технологий, в том числе в области медицины, экологии и природоохранных проблем.

Разработка ресурсосберегающих и безотходных технологий, техники и оборудования.

Производство контрольно-измерительных приборов, стендов, установок.

Инновационная деятельность, подготовка и освоение производства новых видов продукции.

Испытания и анализ физических свойств материалов и веществ: испытания и анализ физических свойств (прочности, пластичности, электропроводности) материалов (керамик, металлов, пластмасс, тканей, дерева, стекла, бетона и др.); испытания на растяжение, твердость, сопротивление, усталость и высокотемпературный эффект.

Монтаж и пусконаладка внутренних и внешних слаботочных инженерных систем для связи и сигнализации.

Проектирование, монтаж, наладка и обслуживание комплексов инженерно-технических средств охраны (КИТСО) производственных объектов.

# *СОБЫТИЯ ОДНОГО ГОДА ИЗ ЖИЗНИ ОРГАНИЗАТОРОВ СИМПОЗИУМА (СЕНТЯБРЬ 2015 г. – СЕНТЯБРЬ 2016 г)*

## СЕНТЯБРЬ 2015 г.

02-06.09.2015. **LFPM-2015 Фотоотчет**

**Приветствие в сборник материалов Международного молодежного симпозиума "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов**

***Ректор Южного федерального университета***

***Профессор, доктор экономических наук***

***М. Боровская***



***Уважаемые участники симпозиума! Дорогие коллеги!***

*Четвертый год подряд Южный федеральный университет при содействии Российского Фонда фундаментальных исследований проводит Международный молодежный симпозиум "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)".*

*Вековой юбилей, который ЮФУ празднует в этом году, придает этому событию дополнительное значение, позволяя объединить на одной площадке лучшие традиции фундаментальной университетской науки и увлеченность молодых исследователей.*

*Внимание к молодым и талантливым - это один из приоритетов Южного федерального университета. Системная поддержка тех, кто видит себя в науке и готов посвятить научным исследованиям свою жизнь, дает возможность отобрать и поддержать самых лучших, таких, как вы, дорогие участники симпозиума.*

*Исследования современных интеллектуальных материалов, представленные на симпозиуме, развивают научную проблематику, которая вполне соответствует одному из шести приоритетных направлений научной и образовательной деятельности Южного федерального университета.*

*Замечательно, что сфера ваших интересов также лежит в мейнстриме мировой научной мысли, а ваши учителя и научные руководители поддерживают и направляют ваши исследования, позволяя добиваться впечатляющих результатов.*

*Широкий состав участников симпозиума, в числе которых ученые 14 стран, с очевидностью свидетельствует о плодотворности научно-образовательных контактов исследователей ЮФУ со своими коллегами по всему миру.*

*Желаю всем участникам Международного молодежного симпозиума плодотворной работы, больших творческих удач, получения новых научных результатов, развития и укрепления партнерских отношений!*

***Ректор*** ***М.Боровская***



Отъезд участников симпозиума из Ростова-на-Дону






Открытие симпозиума









Выступление участников

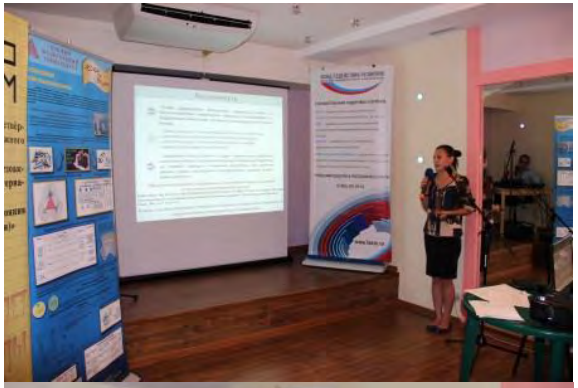






Выступление участников















Отдых участников симпозиума



Отъезд

12.09.2015. **Встреча с проректором** по организации научной и проектно-инновационной деятельности Шевченко И.К.: награждение благодарственными письмами организаторов LFPM-2015 и юбиляра НИИ физики – ведущего технолога Сорокун Т.Н

.










29.09.2015. **Защита кандидатской диссертации аспирантом НИИ физики Миллером А.И.**

Тема: «Технологии получения функциональных материалов с участием сегнетоэлектриков, релаксоров и мультиферроиков; электрические свойства и механоактивационные явления в них».

Специальность: 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Новочеркасск.

Научный руководитель – д.ф.-м.н. проф. Резниченко Л.А.

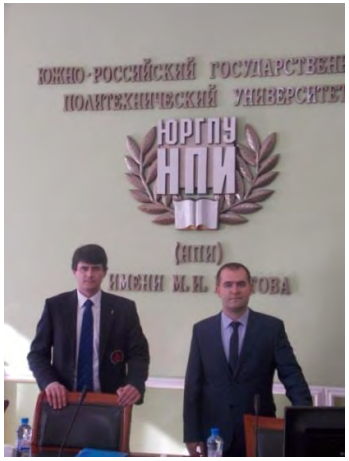
Официальные опоненты:

д.ф.-м.н., проф. Павлов А.Н. Ростовский государственный строительный университет.

к.т.н. Чеботарев С.Н. ЮНЦ РАН.

Ведущая организация: Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники.








## ОКТЯБРЬ 2015 г.

01.10.2015. **Юбилейные чтения, посвященные 75-летию профессора Ю.М. Гуфана**.





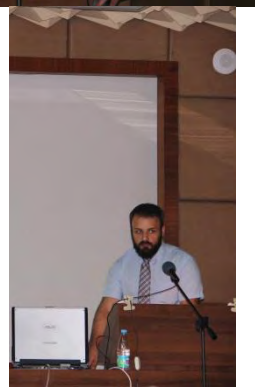











**Программа:**

**10:00** Вступительное слово организаторов.
**10:10** Соображения симметрии в микроскопической теории модулей упрогости элементов. ГУФАН Ю.М. НИИФ ЮФУ
**10:30** Теория Ландау фазовых переходов и теория катастроф. ШИРОКОВ В.Б. ЮНЦ РАН
**10:50** Спектральный отклик и фазовые состояния в мультиферроиках спиновой природы. ТОРГАШЕВ В.И. Физический факультет ЮФУ
**11:10** Некритические флуктуации а феноменологической теории ФП. ДМИТРИЕВ В.П. ESRF, Гренобль, Франция
**12:00** Молния как критическое поле дислокации при фазовом переходе первого рода «сплошная среда-плазма». БАГИНСКИЙ А.Я. НИИФ ЮФУ
**12:20** Структура вирусных оболочек и теория кристализации Ландау. РОШАЛЬ С.Б. Физический факультет ЮФУ
**12:40** Структура фазовой диаграммы сложных перовскитоподобных оксидов и различие между модельными потенциалами парных взаимодействий. ГУФАН А.Ю. НИИФ ЮФУ
**13:00** Эффект памяти формы на микро- и нано- масштабах. ШАВРОВ В.Г. ИриЭ РАН, Москва
**13:30** Структура и свойства малых кластеров: от моделей к результатам феноменологической теории. ГУФАН Ю.М. НИИФ ЮФУ

05.10.2015. **Торжественная встреча в ректорате ЮФУ, посвященная 100-летию университета.**

Ученым советом ЮФУ было принято решение, кроме почетных грамот и благодарностей, учредить медали «За заслуги перед Южным федеральным университетом». Медали III степени вручаются сотрудникам, проработавшим в универстете 30 лет, II степени – 40 лет, самые почетные I степени получают те, кто посвятил университету 50 и более лет жизни.

По традиции встречи проходят в инженерно-технологической академии ЮФУ, а также в музее истории университета. Проректор по организации проектной деятельности в сфере общественных коммуникаций Сергей Дюжиков, открывая торжественную церемонию награждения сотрудников НИИ физики ЮФУ, отметил, что на площадке проходят основные мероприятия, посвященные столетию, и поздравил собравшихся от лица ректора ЮФУ Марины Боровской.

- Помещение, где вы сейчас находитесь, музей истории ЮФУ, было открыто специально для проведения юбилейных мероприятий. Мы с большой любовью создавали коллекцию, собирали экспонаты, - сказал Сергей Дюжиков. – Но самое дорогое в университете – это люди, которые хранят и передают традиции, – те, кто делают историю нашего университета.

Знаки отличия также вручали главный ученый секретарь Ученого совета Валентина Чубарова, советник при ректорате по развитию педагогического образования Владимир Мареев и советник при ректорате Борис Владимирский





















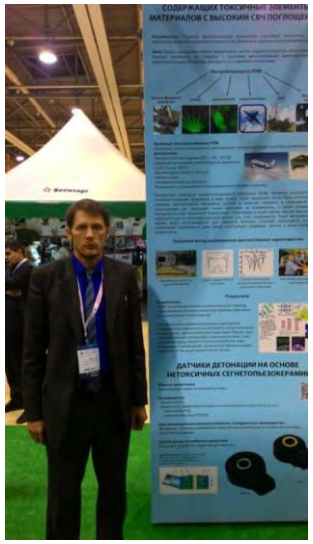




06.10.2015. **Международная выставка** «День инноваций Министерства обороны Российской федерации (Южный военный округ)». Участники выставки – Юрасов Ю.И., Абубакаров А.Г.



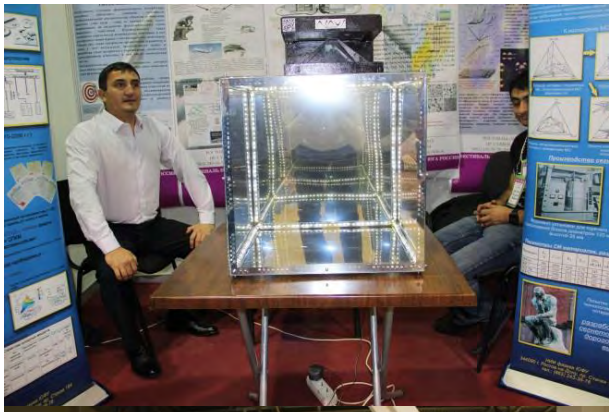


10-11.10.2015. **Шестой фестиваль науки Юга России.**

В течение двух дней в КВЦ «Вертол Экспо» побывали 48 тысяч гостей. Постоянный организатор фетсиваля – Южный федеральный университет – на этот раз превзошел себя. Программа стала более увлекательной, насыщенной и масштабной: впечаталяющая интерактивная выставка, мастер-классы, круглые столы, лекции, конкурсы, шоу – все, что может включать в себя емкое понятие «научпоп».
На фото: ректор ЮФУ М.А. Боровская, проректоры И.К. Шевченко, А.В. Метелица, В.А. Кирик, В.Т. Габеев, К.Г. Кулешова с участниками фестиваля – студентами, магистрантами и аспирантами.









Научно-исследовательский
институт физики ЮФУ

## НОЯБРЬ 2015 г.

12.11.2015. **Посещение НИИ физики Мостовенко А.И.** (Москва, ООО «Инконсалт К») - монитора по Соглашению №14.575.21.0007, выполняемому нами в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020гг.»







02-04.10.2015. **ЮФУ на «Вузпромэкспо 2015».**

Делегация ЮФУ приняла участие в III ежегодной национальной выставке «Вузпромэкспо», проходившей на территории Технополиса «Москва»

Минобрнауки России и ЮФУ провели круглый стол «Индустриальное партнерство: механизмы интеграции и исследовательская инфраструктура». Участники смогли обменяться опытом и обсудить вопросы реализации стратегии развития внедрения российских научных разработок в отечественную высокотехнологичную промышленность и взаимодействия науки и безнеса в рамках индустриального партнерства.

На фото - участник выставки М.Таланов.



## ДЕКАБРЬ 2015 г.

16.12.2015. **НОВОГОДНИЙ ПРИЕМ РЕКТОРА**











## ЯНВАРЬ 2016 г.

В связи с юбилейным 95-летием Донецкого государственного университета делегация НИИ физики – ЮНЦ РАН в составе и.о. директора Вербенко И.А., зав. отделом Резниченко Л.А. и зам. председателя ЮНЦ РАН Юрасова Ю.И. посетила институт.





## ФЕВРАЛЬ 2016 г.

09-12.02.2016. **Дни российской науки.**

НИИ физики ЮФУ провел цикл научно-популярных лекций, приуроченных ко Дню российской науки. В предлагаемых лекциях в простой и доступной форме были изложены современные достижения как мировой, так и ростовской науки в области астрофизики, физики высоких энергий, физики конденсированного состояния и радиационной экологии.









**Программа:**

**9.02.2016 «**Радиоактивность территории Ростовской области» доц.Бураева Е.А.

**10.02.2016 «**Эта изменчивая вселенная» проф.Корчагин В.И.

**11.02.2016** «Как электрическое и магнитное поле знают друг о друге?» проф. Сахненко В.П.

**12.02.2016** «Современная физика высоких энергий и ее перспективы» доц Бейлин В.А.

## МАРТ 2016 г.



**11.03.2016. Защита докторской диссертации Вербенко И.А.**

Тема: «Фазовые диаграммы состояния и макроотклики многокомпонентных мезоскопически-неоднородных сред с особыми электрическими и магнитными свойствами».

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния.
Научный консультант: д.ф.-м.н., профессор Резниченко Л.А.

Официальные опоненты: засл. деятель науки РФ, д.ф.-м.н. профессор Лунин Л.С., ЮНЦ РАН;
д.ф.-м.н. профессор Павлов А.Н., Ростовский государственный строительный университет;
д.ф.-м.н. профессор Исаев В.А., Кубанский государственный университет.

Ведущая организация: Тверской государственный университет.



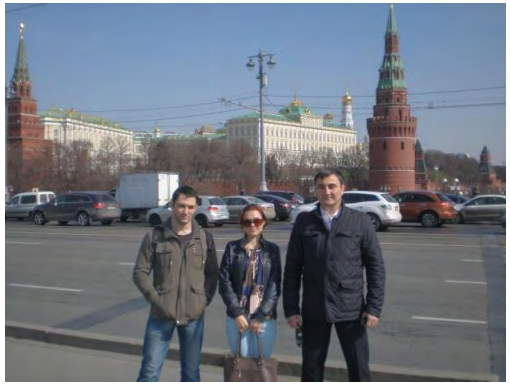




**АПРЕЛЬ 2016 г.**

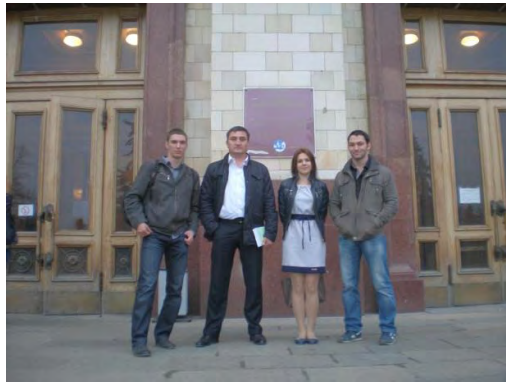
# МЫ – НА КОНФЕРЕНЦИЯХ

11.04.2016. XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016». Москва.







15-28.04.2016. XII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, г. Ростов-на-Дону.











Победитель – аспирант Зубарев Я.Ю. (на фото – с академиком Матишевым Г.Г., вручившем диплом за представленный стендовый доклад «Возможности применения экологически чистых сегнетоэлектрических материалов с высокими температурными и вибрационными характеристиками в промысловой гидроакустике, эхолокации и сейсмотехнике».)

22-25.04.2016. Международная научная конференция студентов аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2016». КБР, п. Эльбрус, ЭУНК КБГУ





21-28.04.2016. XXII Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-22). Ростов-на-дону – Таганрог.








# МАЙ 2016 г.

9.05.2016. **Бессмертный полк.**













21.05.2016. **Молодые ученые** ЮФУ представили свои инновационные разработки **вице-премьеру РФ Аркадию Дворковичу**











27.05.2016. **Ученый совет ЮФУ**, на котором Резниченко Л.А. представляла ростовскую школу сегнетоэлектрического материаловедения









**ИЮНЬ 2016 г.**

**Встреча** и.о. директора Вербенко И.А. с представителем телерадиовещательной компании «Дон-ТР»





19-23.06.2016. Таланов Михаил принял участие в Международном симпозиуме по сегнетоэлектрикам-релаксорам (IWRF-2016) и 13-м Симпозиуме Россия/СНГ/Балтика/Япония по сегнетоэлектричеству, которые проходили в городе Мацуе, Япония. Его доклад "The critical points on the *E*-*T* and *x*-*T* phase diagrams of multicomponent solid solutions based on relaxor ferroelectrics" был выделен премией "за лучший доклад молодого ученого"









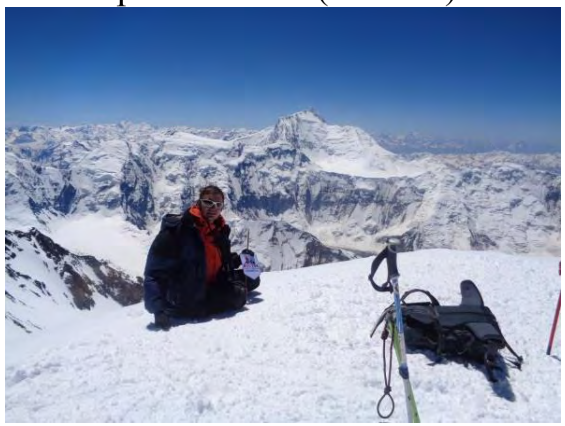



## ИЮЛЬ 2016 г.

10-30.07.2016. Таланов Михаил совершил восхождение на вершину пика Евгении Корженевской (7105 м.).









## АВГУСТ 2016 г.
## НАШИ ПОБЕДИТЕЛИ

Победители Президентской стипендии



Стипендия Президента РФ для молодых (до 35 лет) ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. СП-3197.2016.3. «Разработка массовых технологий получения многокомпонентных электрически активных гетероструктур – основ высокочувствительных, высокостабильных функциональных материалов для диагностических устройств и фильтровой аппаратуры с варьируемой полосой пропускания». Руководитель проекта – к. ф.-м.н. Андрюшина И.Н. 2016-2018. Объем финансирования:  0,2736 млн. руб. ежегодно.

Стипендия Президента РФ для молодых (до 35 лет) ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. СП -3330.2016.3. «Разработка и создание активных экранирующих материалов с гигантским СВЧ поглощением». Руководитель проекта – аспирант Абубакаров А.Г. 2016-2018. Объем финансирования:  0,2736 млн. руб. ежегодно.






Стипендия Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. «Поиск, разработка и создание новых композиционных материалов на основе высокотемпературных мультиферроиков и сегнетоэлектриков для нужд авиационной, ракетно-космической техники и наземной инфраструктуры» СП-1689.2015.3. Руководитель проекта – к.ф.-м.н. Павленко А.В. 2015-2017. Объем финансирования:  0,240 млн. руб. ежегодно.

Стипендия Президента РФ для молодых (до 35 лет) ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. СП-96.2016.1. «Создание энергоэффективных композиционных магнитоэлектрических материалов на основе перовскитов с гигантскими пьезоэлектрическими откликами и шпинелей с экзотическими атомным и орбитальным упорядочениями». Руководитель проекта – к.ф.-м.н. Таланов М.В. 2016-2018. Объем финансирования: 0,2736 млн. руб. ежегодно.

Получил два гранта РФФИ: № 16-32-60025 «Металлические нанокластеры в геометрически фрустрирующих системах – новые структурные состояния вещества» и № 16-32-00144 «Фазы с гигантскими пьезоэлектрическими откликами, сильными магнитоэлектрическими взаимодействиями и экзотическими атомным и орбитальным упорядочениями в перовскитах, шпинелях и композиционных материалах на их основе.»







Стипендия Президента РФ студентам и аспирантам, обучающимся по очной форме обучения по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики. Победитель конкурса Болдырев Н.А., асп. Протокол заседания экспертной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № АС – 7/0.5пр (Приложение к протоколу № 1-05). 2016-2017. Объем финансирования: 0,168 млн. руб. ежегодно.

## СЕНТЯБРЬ 2016 г.

Подготовка к проведению Пятого международного молодежного симпозиума "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития" (LFPM-2016).









**Во всех начинаниях, в том числе, при организации и проведении Симпозиумов мы ощущали поддержку наших детей:**

Эдуарда Андрюшина





Полины Павленко





Леонида Павелко



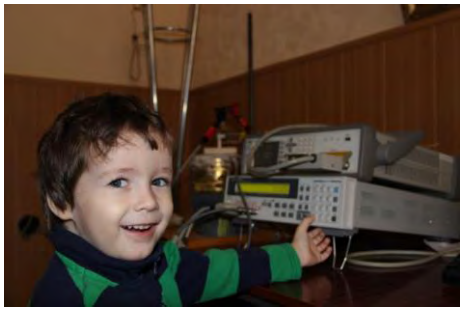



Алексндра Куприна





Даниила Миллера





Матвея Титова





*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 2**

Научное редактирование – проф. Резниченко Л.А.
Техническое редактирование – Андрюшина И.Н.

Подписано в печать 18.08.2016 г. Заказ № 5285.
Тираж 55 экз. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Усл. печ. лист. 48,13. Уч. изд. л. 43,62.

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.