

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

**ФИЗИКА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОАКТИВНЫХ
И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ
(АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ) (LFPM-2015)**

Труды Четвёртого Международного междисциплинарного
молодежного симпозиума

г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2–6 сентября 2015 года

Том 1

Ростов-на-Дону
2015

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., зам. 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 Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

Ф50 Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Труды Четвертого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума. Вып. 4.: в 2 т. – Ростов-на-Дону. Издательство Южного федерального университета, 2015.

ISBN 978-5-9275-1648-3

Т. 1: 2015. – 372 с. : ил.

ISBN 978-5-9275-1646-9 (Т.1)

Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Relative Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development)» (LFPM-2015).

В сборнике представлены труды Четвёртого 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 2-6 сентября 2015 г.

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

Подготовка и проведение симпозиума LFPM-2015, а также выпуск сборника трудов симпозиума осуществлены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 15-32-10284), Министерства образования и науки РФ (в рамках реализации ФЦП, Соглашение № 14.575.21.0007; в рамках реализации базовой и проектной частей гос. задания, темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К).

Публикуется в авторской редакции.

© Южный федеральный университет, 2015

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. Резниченко Лариса Андреевна, д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики (НИИ физики) Южного федерального университета (ЮФУ), г. Ростов-на-Дону – сопредседатель.
2. Дрокин Алексей Александрович, к.т.н., и.о. начальника управления организации и сопровождения научной и инженерной деятельности ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – сопредседатель.
3. Гуфан Юрий Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, засл. деятель науки РФ, зав. отделом теоретической физики НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – зам. председателя.
4. Вербенко Илья Александрович, к. ф.-м. н., и.о. директора НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – зам. председателя.
5. Павленко Анатолий Владимирович, к. ф.-м. н., директор совместного студенческого НИИ физического материаловедения НИИ физики ЮФУ – ЮНЦ РАН – зам. председателя.
6. Павелко Алексей Александрович, к. ф.-м. н., директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ–ЮНЦ РАН, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону – зам. председателя.
7. Абубакаров Абу Геланиевич, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.
8. Антонов Сергей Владиславович, к. т. н., ведущий инженер научно-технологического центра отдела корпоративных исследований ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия – г. Санкт-Петербург, Россия.
9. 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, зав.кафедрой нанотехнологий в электронике ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.
10. Мухортов Владимир Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, зав. лабораторией сегнетоэлектрических пленок ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону.
11. Панич Анатолий Евгеньевич д.т.н., профессор, директор института высоких технологий и пьезотехники, академик Российской инженерной академии (РИА), г. Ростов-на-Дону.
12. Панченко Евгений Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону.
13. Паринков Иван Анатольевич, д.т.н., гл. корр. Рос. инженерной академии, гл.н.с. института математики, механики и компьютерных наук им. Воровича И.И. г. Ростов-на-Дону.
14. Солдатов Александр Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики наносистем и спектроскопии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.
15. Чеботарёв Сергей Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, ст.н.с. ЮНЦ РАН, доцент кафедры нанотехнологий в электронике ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.
16. Шавров Владимир Григорьевич, д. ф.-м. н., профессор, руководитель лаборатории магнитных явлений Института радиотехники и электроники им. Котельникова РАН, г. Москва.
17. Юзюк Юрий Иванович, к. ф.-м. н., зав. кафедрой нанотехнологий ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

КООРДИНАТОРЫ – УЧЁНЫЕ СЕКРЕТАРИ СИМПОЗИУМА

1. Абубакаров Абу Геланиевич, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ. Ростов-на-Дону.
2. Гуфан Марина Александровна, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ. Ростов-на-Дону.

ЛОКАЛЬНЫЙ МОЛОДЁЖНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

1. Абубакаров Абу Геланиевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ сопредседатель.
2. Андрушина Инна Николаевна, к.ф.- м.н., старший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ сопредседатель.
3. Болдырев Никита Анатольевич, аспирант, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.
4. Таланов Михаил Валерьевич к.ф.- м.н., старший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.
5. Садыков Хизир Амирович, к.ф.- м.н., научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.

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. Сигов Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., профессор, академик РАН, засл. деятель науки РФ, заведующий кафедрой, Президент МГТУ МИРЭА, г. Москва- сопредседатель.
3. Гуфан Юрий Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, засл. деятель науки РФ, зав. отделом теоретической физики НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону- сопредседатель.
4. Беккер Вячеслав Владимирович, к. т. н., руководитель Научно-исследовательского Центра ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия.
5. Боков Алексей Алексеевич, Dr, Department of Chemistry and 4D LABS Simon Fraser University, Vancouver, Canada.
6. Верхотуров Анатолий Демьянович, д. т. н., профессор, главный научный сотрудник Института водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск.
7. Виноградов Николай Викторович, научный сотрудник Институт фундаментальных наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызстан.
8. Picht G., специалист Отдела корпоративных исследований, Штутгарт, Германия.
9. Гуфан Александр Юрьевич, д. ф.-м. н, доцент, НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия.
10. Калинин Валерий Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, зам. председателя ЮНЦ РАН.
11. Кудрявцев Юрий Алексеевич, Dr., Dep. Ingenieria Electrica-SEES, México DF, México.
12. Кубрин Станислав Петрович к.ф. - м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории мессбауэровской спектроскопии, НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия.
13. Малышкина Ольга Витальевна, д. ф.-м. н., профессор, зав. учебно-научной лабораторией физико-химии твердотельной электроники Тверского государственного университета, г. Тверь.
14. Малышевский Вячеслав Сергеевич, д. ф.-м. н. профессор, декан физического факультета ЮФУ.
15. Morozov M., Dr., Department of Material Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway.
16. Pleschinger T., PhD, руководитель отдела корпоративных исследований, Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгарт, Германия – г. Санкт-Петербург, Россия.
17. Baudry S., PhD, специалист Отдела корпоративных исследований, Российского Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), г. Санкт-Петербург.
18. Toledano Pierre, Dr., Prof., Professor of Physics in Universite de Picardie-Jules Verne, Picardie, France.
19. Штернберг Андрис, д. ф.-м. н., профессор, директор Института физики твёрдого тела Латвийского университета, г. Рига, Латвия.
20. Шур Владимир Яковлевич, д. ф.-м. н., профессор, директор Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института естественных наук Уральского федерального университета, г. Екатеринбург.

ЖЮРИ ПОЛУФИНАЛА КОНКУРСА «У.М.Н.И.К. - 2015»

1. Вербенко Илья Александрович, к. ф.-м. н., и.о. директора НИИ физики ЮФУ, победитель конкурса «Старт -2007» - председатель;
2. Краснякова Татьяна Владимировна, к.х.н., доцент, заведующая кафедрой физики и нанотехнологий Луганского университета имени Тараса Шевченко – зам. председателя.
3. Павелко Алексей Александрович, к. ф.-м. н., зав. лабораторией НИИ физики ЮФУ, победитель конкурсов «У.М.Н.И.К.-2008» и «У.М.Н.И.К на СТАРТ 2011»;
4. Константинов Георгий Михайлович, к. ф.-м. н., в.н.с. НИИ физики ЮФУ.

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.

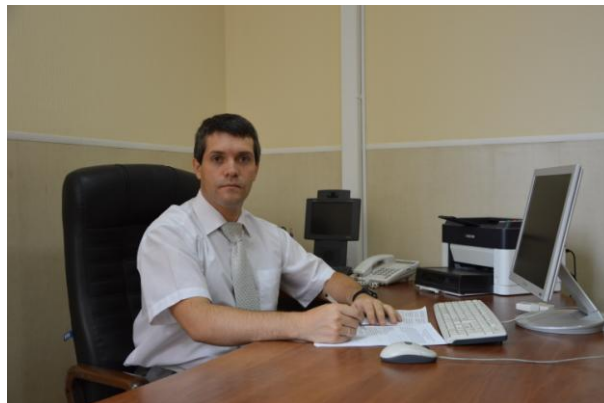
Желаю всем участникам Международного молодежного симпозиума плодотворной работы, больших творческих удач, получения новых научных результатов, развития и укрепления партнерских отношений!

Ректор

М.Боровская

ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО УЧАСТНИКАМ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА

Дрокин А.А. и.о. начальника
Управления организации и
сопровождения научной и
инновационной деятельности
Южного федерального университета,
к.т.н., доцент



Уважаемые участники симпозиума, гости, коллеги!

Процесс интеграции различных уровней и организационных форм научной деятельности – это тенденция, которая постепенно охватывает весь мир, в том числе и Россию. И неслучайно в последние годы государство уделяет особое место в организации и проведении конференций и симпозиумов. Важно осознать, что проведение научных исследований на мировом уровне – задача не отдельно взятой научной организации, а всей научной среды. Именно поэтому Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований объединяет людей вокруг общего дела, тем самым, формируя среду для обмена мнениями, знаниями и взаимного сотрудничества.

В нашем обществе в целом уже сложилось понимание того, что дальнейшее развитие страны невозможно без инновационной экономики, базирующейся на высоком уровне развития науки.

Международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)” проводится в этом году в четвертый раз. Это научное мероприятие берет начало в 2012 году и с этого времени ежегодно молодежь и ее Учителя встречаются на Черноморском побережье для обсуждения результатов фундаментально-прикладных исследований в области физического материаловедения и смежных направлений.

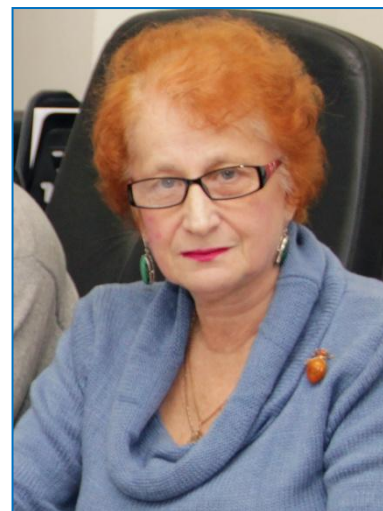
Если рассматривать состав участников, то это молодые ученые из более чем 20 стран, 50 городов, 40 ВУЗов, 20 НИИ и центров.

География участников показывает, что Международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов», организованный на базе нашего университета является признанием заслуг ученых, работающих в этом научном направлении. Выражаю благодарность всем участникам Международного симпозиума и гостям, которые нашли время, чтобы принять участие в мероприятии.

Желаю успехов, плодотворных дискуссий и новых научных достижений!

ПРИВЕТСТВУЕМ УЧАСТНИКОВ "LFPM-2015"!

В этом юбилейном (столетие!) для нашего Университета году мы проводим в четвертый раз ставший уже традиционным молодежный симпозиум по физике современных интеллектуальных – бессвинцовых пьезоактивных и родственных – материалов. Актуальность фундаментального материаловедения безусловна и подтверждается распоряжением Правительства Российской Федерации от 25 июля 2015 года, в котором утверждены изменения в Программу развития Южного федерального университета. Необходимость внесения изменений отметил Председатель Правительства Российской Федерации Дмитрий Анатольевич Медведев на совместном совещании Попечительских советов Южного и Сибирского федеральных университетов, прошедшем 5 июля 2015 года в нашем университете. Как отмечается на сайте ЮФУ, «обновленный документ определяет стратегическую цель университета как «активное участие в производстве новых знаний, их распространении и использовании через научную, образовательную и инновационную деятельность». Кроме того, это «накопление и приумножение нравственных и культурных ценностей общества, формирование крупного межрегионального, общероссийского и международного центра образования, науки и культуры, а также вхождение в число ведущих университетов мира».



В программе развития утверждены следующие приоритетные направления научной и образовательной деятельности университета. Их шесть:

- интеллектуальные материалы, фотоника, наноматериалы, нанотехнологии, устройства и системы на их основе;
- биотехнологии, биомедицина, технологии живых систем, экологическая безопасность;
- информационные и телекоммуникационные технологии, устройства и системы;
- морская, авиационная и ракетно-космическая техника, робототехника, радиотехника, автоматика и управление;
- архитектурно-художественное творчество, проектирование, реставрация, модернизация архитектуры, дизайна и искусства;
- гуманитарные технологии и модели развития человеческого капитала и социоэкономических сообществ в полиэтническом регионе Российской Федерации.

И тот факт, что лидирующее положение занимают интеллектуальные материалы (иначе «умные» материалы – класс различных по химическому составу и агрегатному состоянию материалов, которые объединяет проявление одной или нескольких физических (оптических, магнитных, электрических, механических) или физико-химических (реологических и др.) характеристик, значительно (обратимо или необратимо) изменяющихся под влиянием внешних воздействий: давления, температуры, влажности, pH среды, электрического или магнитного поля и др.) говорит о той значимости, которое Правительство России придает развитию материаловедческого направления в стране. Сейчас корректируются и Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденные, как и Перечень критических технологий Российской Федерации, 7 июля 2011 года, с точки зрения восстановления в качестве одного из приоритетных направления «Современные материалы и технологии их создания», ранее присутствующего в вышеуказанном документе.

Нынешний состав участников: **14 стран** (Россия, Германия, Латвия, Китай, Тайвань, Франция, Украина, Белоруссия, Кыргызстан, Италия, Турция, Чешская республика, Хорватия, Канада); **39 городов**, в том числе, **17 из России** (Ростов-на-Дону, Волгоград, Новосибирск, Апатиты, Новочеркасск, Москва, Красноярск, Махачкала, Челябинск, Владикавказ, Нальчик, Сыктывкар, Грозный, Магас, Томск, Хабаровск, Санкт-Петербург); **22 зарубежных** (Донецк, Харьков, Луганск, Минск, Рига, Бишкек, Kaohsiung, Гренобль, Макао, Тайбей, Прага, Киев,

Самсун, Орду, Загреб, Штутгарт, Орлеан, Вурнабу, Ле-Ман, Ильменау (Итенау), Гардан (Gardanne), Болонья (Bologna)); **Вуз'ов** – **25**, в том числе, **российских** – **14** (Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; Чеченский государственный университет, г. Грозный; Ингушский государственный университет, г. Магас; Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, г. Волгоград; Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск; Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону; Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону; Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик; Волгоградский государственный социально-педагогический университет, г. Волгоград; Волгоградский государственный медицинский университет, г. Волгоград; Сибирский федеральный университет, Красноярск; Сибирский государственный аэрокосмический университет, Красноярск; Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск); **зарубежных** – **11** (Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China; National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan; Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, Burnaby, Canada; Ондокуз Майз университет, Самсун, Турция; Университет г. Орду, г. Орду, Турция; Technische Universitat Ilmenau, Ilmenau, Germany; International Sakharov Environmental University named A.D. Sakharov, Minsk, Republic of Belarus; Луганский университет имени Тараса Шевченко, г. Луганск; Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек; Университет Загреб, факультет горнодобывающей промышленности, геологии и нефтяного машиностроения, г. Загреб; Aix-Marseille Université, Gardanne, France); **32 НИИ и центра**, в том числе, **российских** – **20** (Южный Научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; Институт физики ДНЦ РАН им. Х.И. Амирханова, г. Махачкала; Институт водных ресурсов и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск; Институт материаловедения Хабаровского Научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты; Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва; Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Республика Коми, г. Сыктывкар; Институт физики СО РАН, Красноярск; Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Северо-Кавказский горно-металлургический институт, г. Владикавказ; Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики им. И.И. Воровича ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва; Всероссийский Научно-исследовательский институт межотраслевой информации – Федеральный информационно-аналитический центр оборонной промышленности, г. Москва; Академия биологии и биотехнологии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Институт наук о Земле ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Институт природных ресурсов, г. Томск, Россия, Robert Bosch ООО Corporate Sector Research and Advance Engineering Research & Technology Center, S.-Petersburg, Russia); **зарубежных** – **12** (Институт физики твёрдого тела Латвийского университета, г. Рига; Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан; Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына, Бишкек, Кыргызстан; Department of Microelectronic Engineering, National Kaohsiung Marine University, Taiwan; Swiss-Norwegian Beam Lines, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; Institute of Physics, AS CR, Prague, Czech Republic; Institute for Problems of Materials Science NASU, Kiev, Ukraine; Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry named A.N. Sokolovsky, Kharkiv; Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк; Prometeon srl, BOLOGNA, Via Santo Stefano, Italy; CNRS, CEMHTI UPR 3079, University of Orléans, Orléans, France; Институт молекул и материалов – IMMM UMR CNRS 6283, университет дю Мэн, г. Ле-Ман, Франция).

Авторов докладов – более 270 человек, докладов – около 150.

Проведение симпозиума финансово поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 15-32-10284) и Южным федеральным университетом.

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

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

И.о. директора Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, зам. председателя организационного комитета Четвертого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2015»), к.ф.-м.н.



Вербенко И.А.

Председатель организационного комитета Четвертого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2015»), д.ф.-м.н., проф.



Резниченко Л.А.

Посвящается

*100 -летию Южного федерального университета
70 -летию Победы в Великой отечественной войне*

МЕЗОСКОПИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫЕ СРЕДЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ: ПРЕДЫСТОРИЯ, ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.

И.А. Вербенко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: ilich001@yandex.ru*

На примере поликристаллических твердых растворов ниобатов щелочных металлов рассматривается влияние различных физико-химических и технологических факторов на формирование макроскопических свойств.

MESOSCOPIC INHOMOGENEITY ENVIRONMENTS WITH SPECIFIC ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES: BACKGROUND, MAIN PROBLEMS AND PROSPECTS OF APPLICATION

I.A. Verbenko

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

The influence of various physico-chemical and technological factors on the formation of the macroscopic properties of polycrystalline materials based on alkali metal niobate is considered.

Основу подавляющего большинства устройств современной микро- и наноэлектроники составляют сложно организованные на макроскопическом, микроскопическом и мезоскопическом уровнях твердотельные среды с особыми электрическими и магнитными свойствами. При этом формирование их параметров происходит в результате сложной последовательности физико-химических процессов (фазовых переходов, диффузионных и перколяционных эффектов, адсорбционных и десорбционных явлений, гидролитических и электролитических реакций). Каждое из перечисленных явлений приводит к качественным и количественным изменениям всей совокупности характеристик. Это определяет необходимость учета термодинамической предыстории как ряда физических явлений и условий их протекания, формирующих качественное своеобразие макрооткликов материальных сред, построение и детального исследования фазовых диаграмм состояний.

Среди последних наиболее перспективны, особенно, для применений в критических условиях (атомной энергетике; телекоммуникационных технологиях; авиа-, ракетостроении; медицинской технике), многоэлементные композиции, обладающие большим разнообразием электрофизических параметров и предоставляющие более широкие возможности для «дизайна» свойств твердых растворов. Кроме того, в последние годы особое значение приобретают экологически чистые бессвинцовые керамики, многокомпонентные твердые растворы с особым характером проявления сегнетоэлектрических свойств, например, сегнетоэлектрики-релаксоры, и среды сочетающие сегнетоэлектрические и магнитные свойства.

За более чем полувековую историю эволюция сегнетоактивных сред протекала в двух взаимодополняющих направлениях (рис. 1):

- усложнение «фазового состава» (1)
- усложнения «химического состава» (2)

в рамках каждого из них были разработаны методы построения объектов с необходимым сочетанием физических характеристик. В последние годы за счет активной реализации концепций наноразмерных структур, метаматериалов и аддитивных технологий значительных успехов удалось достичь в рамках направления (1). Однако гармоничное развитие научно-технического базиса, требует приложения дополнительных усилий именно во **втором** направлении, в рамках которого и построен основной вектор представленной работы.

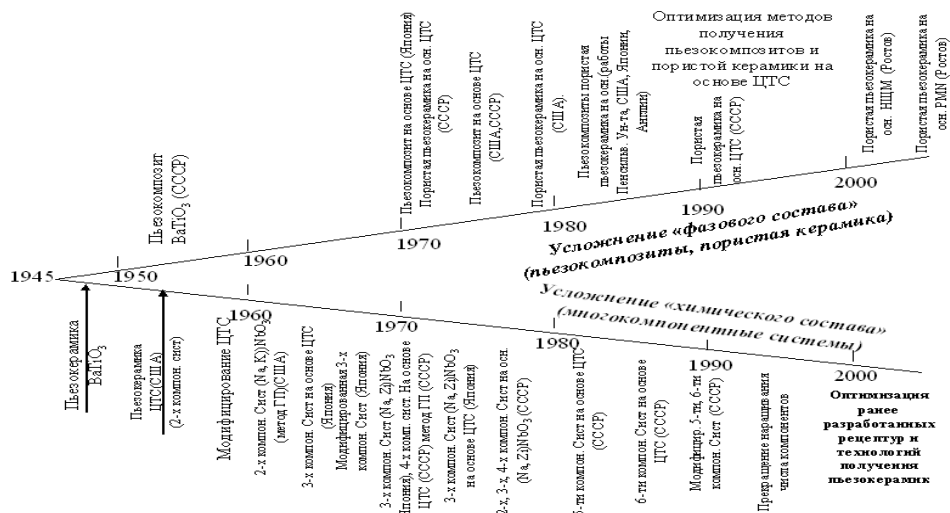


Рис. 1. Развитие материаловедческого направления в физике сегнетоэлектричества.

Наиболее перспективными в этом ключе являются:

- Ниобаты щелочных металлов;
- Мультиферроики на основе феррита висмута;
- Сегнетоэлектрики релаксоры.

На схеме (рис. 2) изображены Проблемы-цели создания каждой из указанных групп и основные недостатки, преодолению которых, во многом, и посвящена наша работа.



Рис. 2. Предпосылки исследования, основные проблемы и недостатки ряда перспективных сегнетоактивных сред.

Однако все перечисленные объекты не лишены недостатков. Рассмотрим происхождение некоторых из них на примере ниобатов щелочных металлов с учетом их термодинамической предыстории.

Так как основным структурообразующим компонентом в случае ниобатов щелочных металлов является оксид ниобия, он оказывает существенное влияние на их строение и свойства. Влияние оксида ниобия можно описать несколькими составляющими:

1. Физико-химическое состояние Nb_2O_5 :

- Катион-анионный состав → образование легкоплавких примесей, приводящих к изменению кинетики спекания ТР (от твердофазного к жидкофазному), характера рекристаллизации (от непрерывной к прерывистой вторичной), условий роста зерен (от изотропного из твердой фазы к анизотропному, когда образующаяся жидкая фаза, действуя как активный растворитель, благоприятствует кристаллизации крупных зерен из расплава), их конечной формы (от равноосной к идеоморфной) и упаковки (от плотной к рыхлой);
- Полиморфный состав → высокая разница в энергиях активации различных модификаций Nb_2O_5 приводит к формированию примесей посторонних фаз, существенным отличиям в кристаллическом строении и свойствах соединений;
- Гранулометрический состав → существенное увеличение или снижение площади удельной поверхности Nb_2O_5 от стандартной ($950 \pm 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$) приводит к снижению прочности керамических спеков;
- Реологический состав → игольчатая форма зерен, определяющая высокоразвитую поверхность гидратирования, деградацию как сырьевого компонента.

2. Переменная степень окисления → высокая электропроводность, термическая неустойчивость, возникновение дополнительных аномалий диэлектрических характеристик при воздействии электрического поля и температуры.

3. Склонность к образованию дефектных блочных структур → квазикомпозитная природа на мезоструктурном уровне, поляризация типа Максвелла-Вагнера.

4. Координационно ненасыщенная природа – формирование дефектов типа внедрение, абсорбция примесных элементов из внешней среды, формирование нерегулярных твердых растворов.

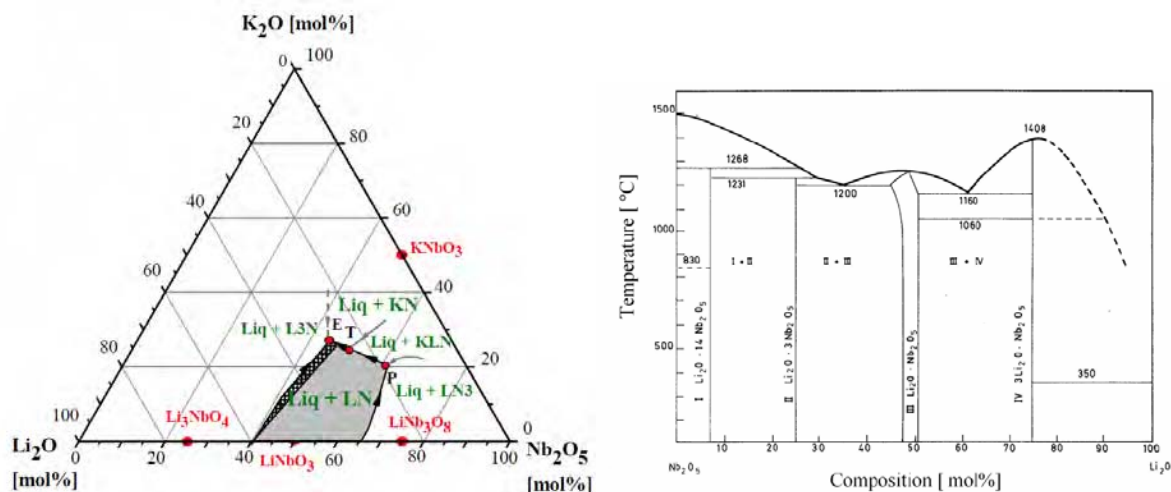


Рис. 3. Фазовая диаграмма тройной системы K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 и диаграмма плавкости бинарной системы Nb_2O_5 - Li_2O .

Стандартов позволяющие учесть все эти явления на настоящий момент отсутствуют.

Следующий ряд факторов влияющих на формирование структуры и свойств ниобатных керамик возникает на уровне бинарных оксидных систем (рис 3 а, б). Здесь можно выделить:

1. богатое фазовое наполнение диаграмм соответствующих бинарных систем;
2. низкие температуры плавления ряда образующихся соединений и их повышенная химическая активность.

Следующий ряд явлений, влияющих на процессы фазообразования в указанных материалах можно рассмотреть при анализе особенностей соединений с общей формулой $ANbO_3$. При этом необходимо учитывать:

1. Несоответствие кристаллографических характеристик ионов щелочных металлов и октаэдров $NbO_6 \rightarrow$ повышенная дефектность ТР (Рис. 4.).
2. Наличие вакантных октаэдров $\rightarrow$ абсорбция примесных ионов.
3. Близость ионных радиусов Nb^{5+} и Li^+ , определяющая кристаллохимический беспорядок.
4. Спекание в полярной фазе $LiNbO_3$.
5. Гидролиз ниобатов щелочных металлов $\rightarrow$ повышенная электропроводность.
6. Поляризационный электролиз.
7. Высокие коэффициенты термического расширения и их анизотропия, приводящие к саморазрушению керамик.
8. Прерывистая вторичная рекристаллизация, приводящая к саморазрушению и формированию композитов типа монокристалл-керамика.
9. Пониженная в ряде случаев реакционная способность $\rightarrow$ увеличенная длительность синтеза.
10. Высокая летучесть соединений щелочных металлов $\rightarrow$ нарушение стехиометрии..
11. Узкий интервал спекания.

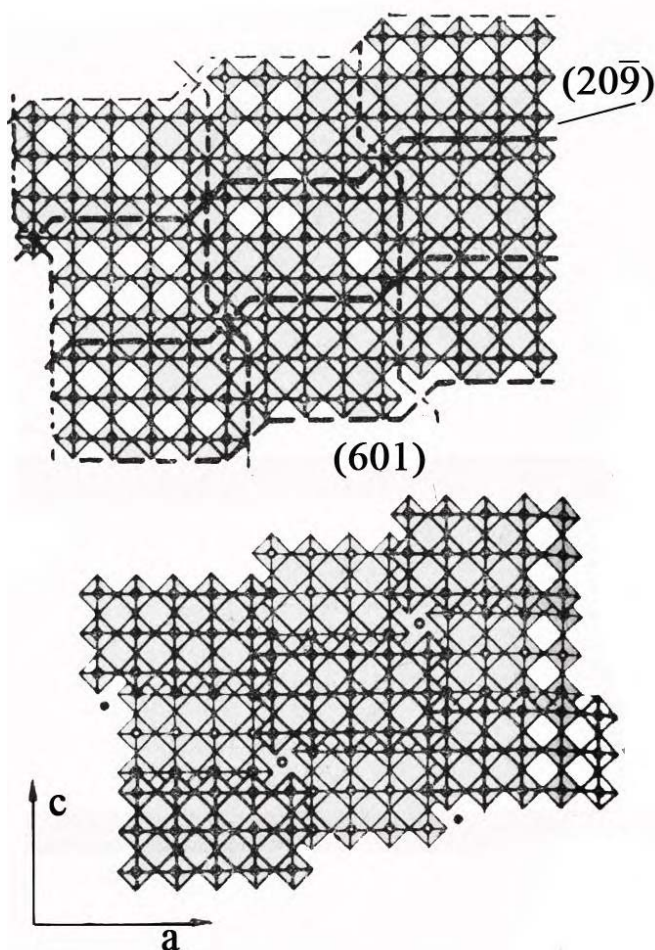


Рис. 4. Схема образования протяженных дефектов на основе кристаллографического сдвига в кислород-дефицитных структурах.

Кроме того при анализе процессов фазообразования в указанных объектах следует учитывать особенности многокомпонентных систем на их основе:

1. Сложная морфология фазовых диаграмм (рис.5).
2. Ограниченный во многих случаях интервал существования твёрдых растворов
3. Меньшие (в сравнении с ЦТС) возможности вариации свойств, ограничивающие возможный спектр практических применений из за относительно небольших дипольных моментов элементарных ячеек.

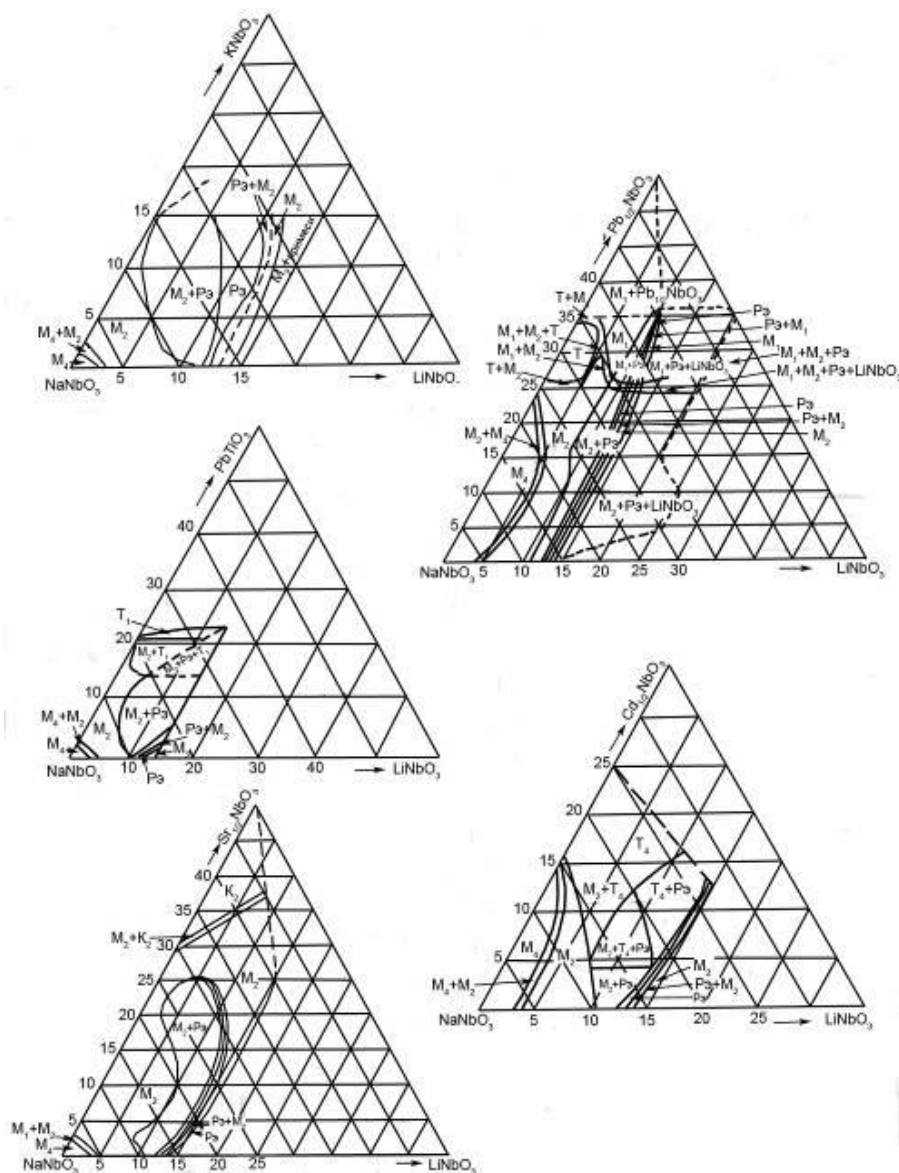


Рис. 5.
Трехкомпонентные
системы на основе
ниобатов щелочных
металлов.

Таким образом актуальным является установление закономерностей формирования макроотклинов многокомпонентных мезоскопически неоднородных сред с особыми электрическими и магнитными свойствами на основе анализа их равновесных и неравновесных фазовых диаграмм и того термодинамического пути по которому происходит достижение заданных параметров состояния.

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

THE REGULARITIES IN TRANSFORMATION PROCESSES OF EXOGENIC Cu COMPOUNDS IN CHERNOZEMS

**T.V. Bauer¹, T.M. Minkina¹, V.R. Kozlova¹, S.E. Golovaty², N.N. Miroshnichenko³,
A.K. Sherstnev¹**

¹ *Southern Federal University, pr. Stachki 194/1, Rostov- on-Don, 344090 Russia*

² *International Sakharov Environmental University named A.D. Sakharov, str. Dolgobrodskaya, 23,
Minsk, 220070, Republic of Belarus*

³ *Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry named A.N. Sokolovsky, 61024, Kharkiv,
str. Tchaikovsky, 4, Ukraine
e-mail: bauertatyana@mail.ru*

The influence of exogenous form of Cu intake on its transformation in the soil is determined during model experiments. Distinctions in quantity of extracted mobile compounds of heavy metal in the soil depending on a form of addition various connections of Cu are established. The smallest mobility of Cu at addition of heavy metal oxides is observed. It is established that Cu accumulates mainly in the fraction connected with organic matter by consecutive fractionation technique.

Introduction

Soil contamination adversely affecting agroecosystems occurs from different sources, however, the heavy metals (HM) ranking among the first. In case of technogenic contamination, the HM input to soil leads to their accumulation in the topsoil and the quite different interaction with soil components in dependence of adsorbent properties and chemical peculiar features of the metal.

In the course of further transformation, HM are involved into different chemical and physicochemical processes that have an influence on their behavior in soil [3, 7, 8, 11]. Numerous mechanisms responsible for interaction between HM and soil components depend on different HM forms, which determine their mobility, migration capacity and toxicity [2, 6]. As a rule, HM are present in soil in easily and difficultly soluble forms. The easily soluble forms can effectively react with soil components, whereas due to further transformation the hardly soluble forms are subject to dissolution [4].

The metal oxides and salts in soils can represent different potential threats for the environment and living organisms. In soils contaminated with metal oxides the concentration of metal mobile forms is lower than in soil contaminated with metals in the form of easily soluble salts (Minkina et al., 2014). Therefore, the metal oxides in the soil should induce a lower environmental hazard per unit of metal mass than easily soluble salts [9].

The present study is aimed at identifying the regularities in transformation processes of exogenic Cu compounds in ordinary chernozems.

Materials and methods

Soil samples were taken in the 0-20cm topsoil of the heavy-textured ordinary chernozem on loesslike loam in the virgin area. The soil had a clay content of 286 g kg⁻¹ and a physical clay content of 471 g kg⁻¹, pH of 7.3, organic C content of 23 g kg⁻¹, CaCO₃ content of 1 g kg⁻¹, cation exchange capacity of 37.1 mmolc kg⁻¹ and exchangeable Ca, Mg and Na contents of, 29.5, 5.5 and 0.1 mmolc kg⁻¹, respectively. The soil was air dried, homogenized and sieved to a 1 mm fraction for the experiment.

In order to study transformation of Cu (II) cations absorbed by soil we conducted the pot experiment. The soil (1 kg) was mixed with dry metal salts and placed into plastic pots with ceramsite drainage. We used Cu salts of oxides, acetates, sulfides, chlorides, nitrates and phosphates. These salts are the main forms in which metals entered in soil from technogenic sources. The dose 300 mg kg⁻¹ of Cu corresponds to the level of soil contamination by this metal in the Rostov region. The soil was irrigated to the field water capacity and this moisture level remained for the whole period of experiment (1 year).

Parallel extractions were employed to study Cu mobile forms [7], using the following reagents: 1 N ammonium acetate buffer (NH₄OAc) at pH 4.8 for extraction of the exchangeable forms; 1% EDTA in NH₄OAc at pH 4.8 for the exchangeable and complex forms. The amount of complex compounds was calculated as differences between the heavy metal content in extract of the mixed

reagent and NH_4OAC . 1 N HCl extracted acid soluble forms. The difference between the Cu content in HCl and NH_4OAC extract permitted to determine the amount of specifically sorbed compounds. The sum of the exchangeable, complex and specifically sorbed forms is weakly bound compounds. They are the most important from ecological viewpoint and capable to enter adjacent areas and the plants in particular.

The data obtained by sequential extraction show a trend of transformation processes of an exogenic metal in soil and mechanisms responsible for this transformation. In order to study the interaction between HM and soil components the fractional analysis by Tessier's method [10] was made in soil samples contaminated with metal acetate salts. The salts of acetic acid were preferred because they are the most soluble and capable to interact quickly with the soil components. The Tessier's method is one of the most used methods of sequential fractionation [8]. The Tessier's procedure of fractionating metals is largely similar to other methods used for the analysis of soils, sediments, and bottom sediments. This procedure ensures the separation of five fractions of HM compounds (Table 1).

Metal concentration in solutions was determined by atomic-absorption spectroscopy (AAS).

Table 1. Sequential fractionation of metals [10]

Metal compounds	Extractant	Soil : solution ratio	Extraction conditions
Exchangeable	1 M MgCl_2 , pH 7.0	1:8	shaking at room temperature for 1 h
Bound to carbonates	1 M NaCH_3COO , pH 5.0 (with CH_3COOH)	1:8	shaking at room temperature for 5 h
Bound to Fe, Al, and Mn (hydr)oxides	0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 25% CH_3COOH	1:20	heating at $96 \pm 3^\circ\text{C}$ under periodical shaking for 8 h
Bound to organic matter	0.02 M HNO_3 + 30% H_2O_2 , pH 2.0 (with HNO_3), then 3.2 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ in 20% HNO_3	1:20	heating at $85 \pm 2^\circ\text{C}$ under periodical shaking for 5 h
Residual fraction	$\text{HF} + \text{HClO}_4$, then conc. HNO_3	1:25	evaporation

Results and discussion

In the uncontaminated soil the distribution of Cu forms were given in the following sequence: specifically sorbed > complex > exchangeable. The content of the most mobile exchangeable forms is very low – 0.3 mg kg^{-1} (Table 2), what may be explained by the presence of carbonates in soil, their highly dispersed mycelia form and slightly alkaline pH [7]. The weakly bound Cu compounds are mainly represented by specifically sorbed forms.

Table 2. The content of weakly bound Cu compounds (mg kg^{-1}) in ordinary chernozem contaminated with this metal (300 mg kg^{-1}) in the form of different compounds

Exchangeable compounds	Complex compounds	Specifically adsorbed compounds	Weakly bound compounds
no metal addition			
0.3 ± 0.01	0.5 ± 0.1	2.2 ± 0.3	3.0 ± 0.6
CuO			
9.7 ± 1.2	58.8 ± 5.3	101.2 ± 9.9	169.7 ± 12.3
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			
13.3 ± 1.4	63.9 ± 5.9	107.6 ± 11.7	184.8 ± 11.8
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$			
31.3 ± 2.7	76.3 ± 8.1	141.0 ± 11.2	248.6 ± 12.3
CuSO_4			
32.5 ± 3.4	100.5 ± 10.2	146.5 ± 11.3	279.5 ± 12.9
CuCl_2			
61.3 ± 4.1	109.2 ± 10.6	145.7 ± 10.3	316.2 ± 11.5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$			
68.3 ± 6.2	112.9 ± 8.6	146.7 ± 11.0	327.9 ± 16.7

Due to artificial soil contamination with Cu in the rate of 300 mg kg⁻¹ its content in extracted forms reveals changes caused by chemical properties of this metal. The Cu distribution in forms of compounds within the uncontaminated and contaminated soils is identical and can be presented according to the following order: specifically sorbed > complex > exchangeable. In the studied soil the metal mobility increases due to its complex formation with the organic matter. The data of fractional composition of Cu compounds in soil were shown that the organic matter plays a primary role in absorption of this metal [4, 8].

When introducing different metal compounds into the soil, it was possible to define the difference in the amount of extracted Cu that is explained by varying solubility of its compounds [9]. For instance, the Cu input to soil in the form of hardly soluble compounds showed that after incubation for a 1 year the content of its mobile compounds seemed to be lower by 1.0-3.5 units as compared to that applied in the form of easily soluble salts.

When comparing the influence of anions on extraction of metal cations from soil, is seemed reasonable to show that the amount of weakly bound Cu compounds becomes decreased according to the following order: NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ > PO₄²⁻ > CH₃COO⁻ > O⁻.

One of the methods to study the metal forms in soil is chemical sequential extraction permitting to distribute HM according to their binding with the main soil components as bearers of these metals. Just this method is more informative as compared to selective extracts, because it allows partitioning even conservative metal fractions containing in metal crystalline litters [5]. The results of the sequential extraction of initial uncontaminated soil served as evidence of the following distribution of Cu forms: residual fraction > bound to the organic matter > bound to Fe and Mn oxides > bound to carbonates > exchangeable fraction (Table 3). The peculiar feature of the fractional composition of Cu compounds in initial soil is that the residual fraction is found to be dominant (67% of the total content). The prevalence of residual fraction parallel with the low content of the other two fractions bound to soil to a lesser extent, serves as evidence that the initial soil has no HM of technogenic origin [4].

Having analyzed the distribution of Cu fractions in the contaminated soil, it should be concluded that the fractions are differently distributed (Table 3). In case of artificial soil contamination with metal acetates (300 mg kg⁻¹) the exchangeable fraction seems to be increased by 16 for Cu. Besides, the relative content of metal in the given fraction increases insignificant - for only 1% (Table 3). The fraction bound to carbonates becomes enhanced by 23 with the metal introducing into the soil. Fe-Mn oxides play a dominating role in accumulation of this metal. In this case the relative content of Cu shows an increase by 12%. In case of contaminating the soil with Cu in the dose of 300 mg kg⁻¹ a share of the organic fraction gets decreased by 4%.

Table 3. Fractional Cu distribution in ordinary chernozem

Dose of metal, mg kg ⁻¹	The exchangeable fraction	The carbonate-bound fraction	The hydroxide-bound fraction	The organic matter-bound fraction	The residual fraction	Sum of fraction
no metal addition	$\frac{0,4}{1}$	$\frac{1,2}{3}$	$\frac{10,0}{22}$	$\frac{16,1}{36}$	$\frac{17,3}{38}$	45,0
300	$\frac{6,5}{2}$	$\frac{27,8}{8}$	$\frac{116,4}{34}$	$\frac{110,1}{32}$	$\frac{80,2}{24}$	341,0

Note: the above the line-mg/kg, below the line-% of total content

In case of soil contamination reveals decreasing a share of the firmly bound residual fraction in the total content of the metal extracted from soil by 14%. This serves as evidence that this metal is weakly involved into the structure of the most stable soil components. Such a peculiarity in distribution of HM fractions can be used as a diagnostic criterion for natural or anthropogenic contamination of soils and the level of their contamination [1, 7].

Conclusion

The form of applied metal exerts an impact on its mobility in soil. Cu becomes mobile to a lesser extent when the soil is supplemented with metal oxides. The influence of attendant anions upon

the content of weakly bound Cu forms shows a decrease in the following order: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$.

Based upon a model experiment it has been established that in non-contaminated soils the main Cu share is predominantly concentrated in crystalline litters of the primary and secondary minerals. In contaminated soils the metal are found to be in the fraction bound to the organic matter. Fe and Mn oxides take an active part in accumulation of this metal.

Acknowledgments

This work was supported by Russian fond of fundamental research (project no. 14-05-00586 A), the Ministry of Science of the Russian Federation (project no. 5.885.2014/K).

References

1. AL-Sharafat A., Altarawneh M., Altahtat E. Effectiveness of agricultural extension activities // American Journal of Agricultural and Biological Science. 2012. V. 7. N. 2. P. 194-200.
2. Endovitsky A.P., Minkina T.M., Kalinichenko V.P., Batukaev A.A., Dikaev Z.S., Sushkova S.N. The association of ions in the soil solution of saline soils // American Journal of Agricultural and Biological Science. 2014. V. 9. N. 2. P. 238-244.
3. Kar S.Z., Berenjjan A. Soil formation by ecological factors: Critical review // American Journal of Agricultural and Biological Science. 2013. V. 8. N. 2. P. 114-116.
4. Ladonin D.V., Karpukhin M.M. Fractional composition of nickel, copper, zinc, and lead compounds in soils polluted by oxides and soluble metal salts // Eurasian Soil Science. 2011. N. 8. P. 874-885.
5. Ladonin D.V., Plyaskina O.V. Heavy metal pollution of urban soils // Eurasian Soil Science. 2009. V. 42. P. 816-823.
6. Minkina T.M., Motusova G.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G. Ecological resistance of the soil-plant system to contamination by heavy metals // Journal of Geochemical Exploration. 2012. 123. P. 33-40.
7. Minkina T.M., Motuzova G.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G., Burachevskaya M.V., Antonenko E.M. Fractional and group composition of the Mn, Cr, Ni, and Cd compounds in the soils of technogenic landscapes in the impact zone of the Novocherkassk power station // Eurasian Soil Science, 2013. V. 46. N. 4. P. 375-385.
8. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G., Kryshchenko V.S., Mandzhieva S.S. Forms of heavy metal compounds in soils of the steppe zone // Eurasian Soil Science. 2008. V. 41. P. 708-716.
9. Pinskii D.L., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Fedorov U.A., Bauer T.V., Nevidomskaya D.G. Adsorption features of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by an Ordinary Chernozem from Nitrate, Chloride, Acetate, and Sulfate Solutions // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. N. 1. P. 10-17.
10. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. 1979. V. 51, № 7. P. 844-850.
11. Wiatrak P. Evaluation of nitrogen application methods and rates with nutrisphere-n on soil nitratenitrogen in southeastern coastal plains // American Journal of Agricultural and Biological Science. 2014. V. 9. N. 1. P. 64-71.

DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD-FREE KNN-BASED CERAMICS AT LOW AND INFRA-LOW FREQUENCIES

K. Bormanis¹, I. Smeltere¹, M. Antonova¹, R.A. Laletin², A.I. Burkhanov²

¹*Institute of Solid State Physics, University of Latvia,*

Riga, LV-1063, Kengaraga str. 8, Latvia; E-mail: bormanis@cfi.lu.lv

²*Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, Volgograd, Russia*

A study of the dielectric response of ferroelectric potassium-sodium niobate ceramics to low and infra-low frequencies and the effect of admixture of a small amount of barium titanate on properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3 + 0.5\text{mol.}\%MnO_2$ is reported. The admixture of $BaTiO_3$ is found to significantly decrease the temperature of phase transitions in the material. A strong dispersion of the complex dielectric permittivity observed in the studied compounds is related to a high number of defects.

Introduction

Because of the high toxicity of lead and lead compounds incompatible with ecological safety regardless to the outstanding piezoelectric, pyroelectric and electro-optical characteristics of ceramic compounds such as PZT, PMN, PMN-PT, PZN, and PSN, the search for alternative ferroelectric materials not containing lead has lately aroused pronounced interest. Presently solid solutions of the alkali metal niobates are considered as the most promising option.

Potassium-sodium niobate – solid solution of ferroelectric $KNbO_3$ and anti-ferroelectric $NaNbO_3$ – is a prospective one of the group. Most interesting for applications is the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ compound at the morphotropic phase boundary [1-12]. The ferroelectric phase transition in it proceeds at $T_C \approx 400^\circ\text{C}$ below which temperature the potassium-sodium niobate has a tetragonal crystal lattice. A structural tetragonal to orthorhombic phase transition takes place around $T_{O-T} = 200^\circ\text{C}$.

Properties of ferroelectrics are changed by introducing admixtures. For instance, a substituting admixture of antimony isovalent to niobium lowers the temperature of phase transitions in KNN [1-4], which in the $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$ (KNNS7) compound are observed at $T_C = 270^\circ\text{C}$ and $T_{O-T} = 140^\circ\text{C}$ [3]. Admixture of $BaTiO_3$ is another possible way of modifying the properties of KNN ceramics. In a number of papers [3, 5, 6, 11] admixture of $BaTiO_3$ is reported to improve the electro-mechanical parameters of KNN. However, some additional studies are necessary concerning the effect $BaTiO_3$ admixture has on the dielectric response of potassium-sodium niobate.

In most cases the properties of ferroelectric materials are studied at frequencies from 1 kHz to 20 GHz – the frequency range in which operate devices where the compounds are employed and ceramics exhibit relaxor behaviour. Besides, it should be remembered that admixtures and evaporation of alkali metals during technological procedure of KNN ceramics produce defects of various types. The structure and properties of the defects of heterogeneous compound substances can be disclosed by dielectric response to lower frequencies. Studies of dielectric dispersion in ferroelectric compounds at low and infra-low frequencies (LF and ILF) is one of most informative techniques for the purpose [13] and prediction of the behaviour of such systems at various operating frequencies.

Presently reported is the study of the behaviour of the dielectric response to LF and ILF of the $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3 - xBaTiO_3 + 0.5\text{mol.}\%MnO_2$ (KNNS7–100·xBT) system containing different amounts of the $BaTiO_3$ admixture.

Method and samples

The $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3 - xBaTiO_3 + 0.5\text{mol.}\%MnO_2$ (KNNS7–100·xBT) ceramic compounds of $x = 0.02$ and 0.04 were prepared by conventional solid state synthesis [5] the dielectric measurements being made on plates of the size of $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ furnished with fired electrodes.

The real ϵ' and imaginary ϵ'' parts of the complex dielectric permittivity $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ and dielectric loss $\text{tg}\delta$ were determined by two methods depending on the frequency range: at frequencies 100 Hz and 1000 Hz and dynamic heating from 24°C to 300°C measuring by a digital E7-15 meter, at frequencies from 0.25 Hz to 1000 Hz – by a bridge circuit [14] equipped with separated ϵ' and ϵ'' read-offs at quasi-static cooling from 300°C to room temperature. All the measurements were made on samples placed in a thermostat automatically controlled by a double-circuit thermo-stabiliser.

Results and discussion

Dielectric permittivity $\epsilon'(T)$ and loss $\text{tg}\delta(T)$ of two compounds ($x = 0.02$ and $x = 0.04$) as functions of temperature measured at frequencies 100 and 1000 Hz at heating are presented in Fig. 1. Compared to results obtained from similar ceramic compound without the admixture of BaTiO_3 [3] the ferroelectric phase transition is substantially broader (particularly at $x = 0.04$) and shifted to lower temperatures. The maximum of the $\epsilon'(T)$ curve related to the transition in the KNNS7–2BT compound is observed at 225 °C while in the KNNS7–4BT compound – at 175 °C (Fig. 1b). The shift to higher temperatures of the $\epsilon'(T)$ maximum with the frequency characteristic to relaxors in the present study has been detected neither at frequency of 100 Hz, nor 1000 Hz.

At temperatures $T > T_C$ after the $\epsilon'(T)$ maximum the dielectric permittivity is growing again due to substantial increase of dielectric loss related to the high-temperature relaxation of non-ferroelectric nature. The relaxation is likely defeating the frequency shift of T_C that could be pronounced at the phase transition as broad as that in KNNS7-4BT.

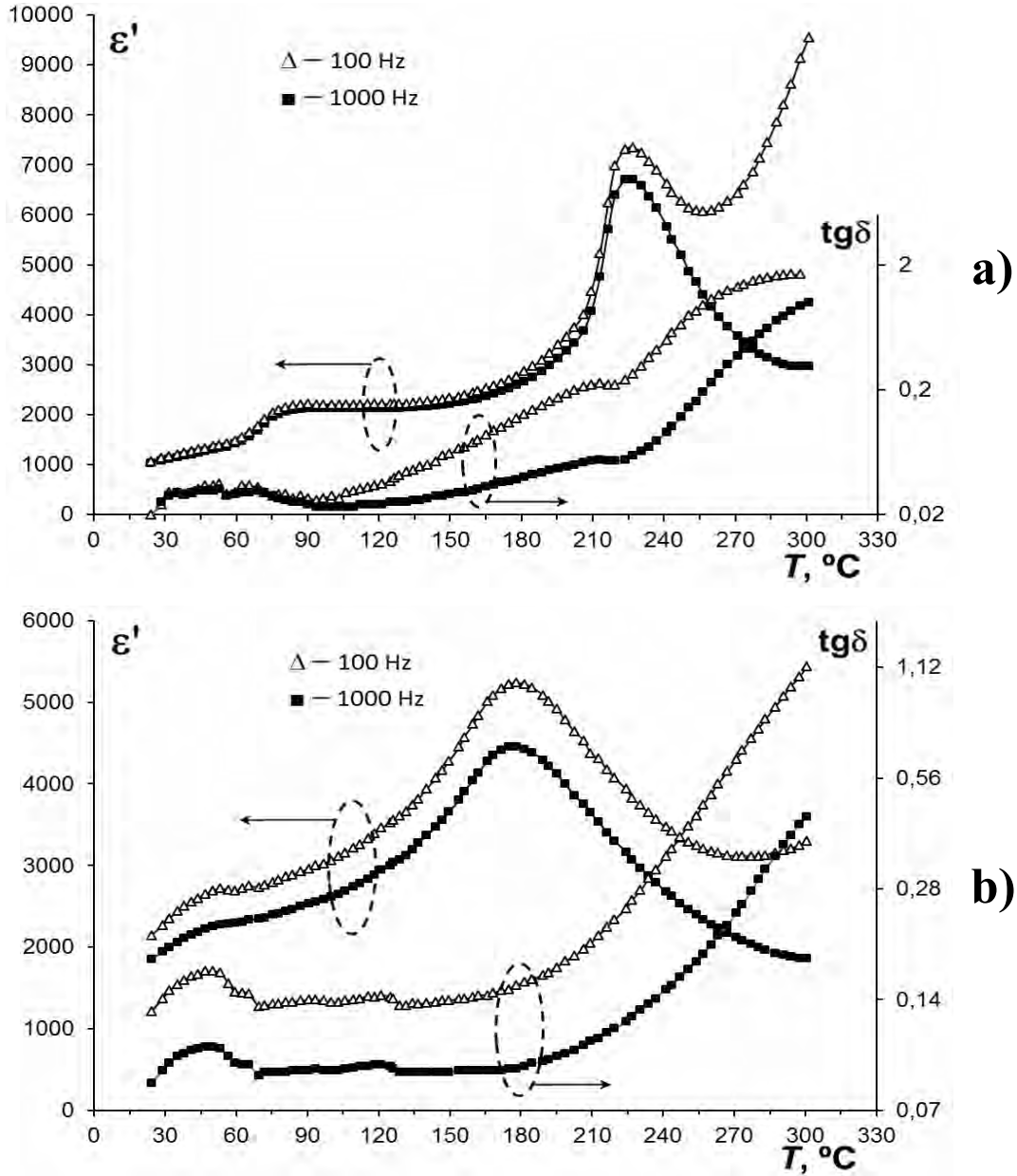


Figure 1. Dielectric permittivity and dielectric loss as functions of temperature measured at frequencies 100 and 1000 Hz in ceramics of $0.98(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-0.02\text{BaTiO}_3+0.5\%\text{MnO}_2$ (a) and $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-0.04\text{BaTiO}_3+0.5\%\text{MnO}_2$ (b).

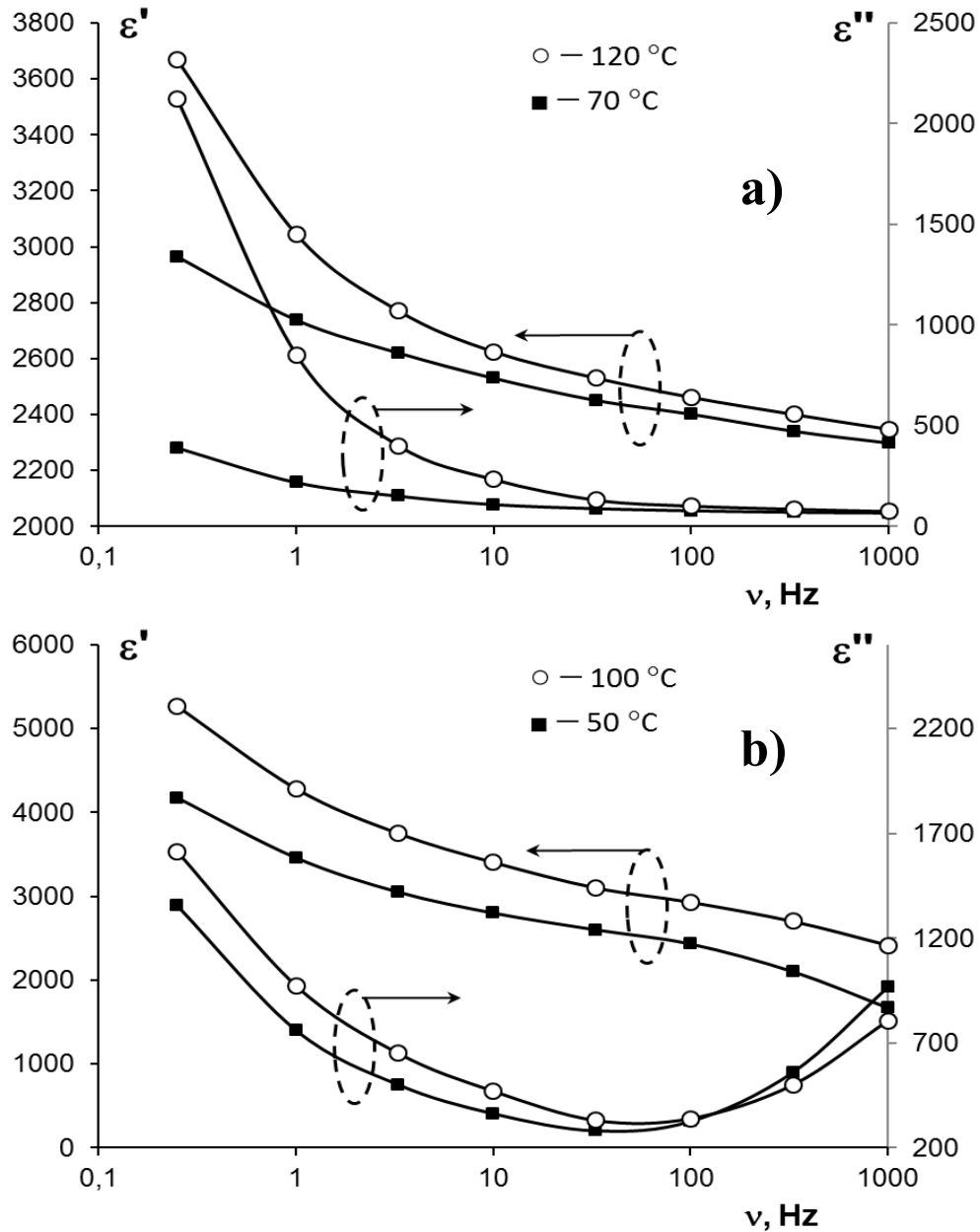


Figure 2. Real and imaginary components of the complex dielectric permittivity as functions of frequency measured at cooling $0.98(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-0.02\text{BaTiO}_3+0.5\%\text{MnO}_2$ (a) and $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-0.04\text{BaTiO}_3+0.5\%\text{MnO}_2$ (b) ceramics

The high-temperature relaxation can be ascribed to the large amount of vacancies characteristic to ferroelectric oxides. Besides, the vacancies could be formed by evaporation of sodium and potassium during production of the studied ceramic samples. At the higher concentration of BaTiO_3 ($x = 0.04$) the start of the high-temperature relaxation is shifted considerably higher compared with $x = 0.02$ (Fig. 1). Such behaviour and the substantial dielectric loss at $x = 0.02$ (Fig. 1a) may suggest that conductivity is suppressed at the presence of BaTiO_3 .

Compared with the compound of $x = 0$ [3] the structural orthorhombic-to-tetragonal transformation in compounds of $x = 0.02$ and $x = 0.04$ proceeds at lower temperatures. The orthorhombic-to-tetragonal transition in the KNNS7-2BT ceramics proceeds at $T_{\text{O-T}}$ near 80°C where a bump on the $\epsilon'(T)$ curve is observed while in the KNNS7-4BT ceramics – at $40-50^\circ\text{C}$ the anomaly of the $\epsilon'(T)$ being smoothed by broadening of the ferroelectric phase transition (Fig. 1b).

Obvious differences in the dielectric response at increasing the concentration of BaTiO_3 from 0.02 to 0.04 are observed in the behaviour of dispersion $\epsilon^*(\nu)$. In samples of the lesser amount of BaTiO_3 admixture dispersion at relatively low temperatures is insignificant becoming noticeable only

at temperatures close to the ferroelectric phase transition while in samples of $x = 0.04$ being well pronounced practically over the whole range of the temperatures studied. For more detailed information measurements of $\epsilon'(\nu)$ and $\epsilon''(\nu)$ at quasi-static cooling were made over the frequency range from 0.25 Hz to 1000 Hz.

Dependence of ϵ' and ϵ'' on frequency of compounds KNNS7–2BT and KNNS7–4BT at low and infra-low frequencies and temperatures close to and somewhat above the temperature of the structural phase transition are presented in Fig. 2 showing substantial dispersion of ϵ^* at infra-low frequencies. In the compound of $x = 0.02$ dispersion of ϵ^* is noticeable below 10 Hz at higher temperatures (120 °C, Fig. 2a) where dielectric loss and permittivity sharply increase.

Two regions of dispersion can be seen in the KNNS7–4BT compound: one – up from 100 Hz, the other – down from 5 Hz. This kind of dispersion is often observed in disordered relaxor ferroelectrics exhibiting saddle-shaped dependence of dielectric loss [15, 16] the contribution of very slow processes existing in such systems being distinguished from that of ceramic ferro-piezo-electrics at higher frequencies [17].

The type and behaviour of dispersion KNNS7–4BT at 100 °C (above the structural transition) and 50 °C (the region of ferroelectric transition) is similar (by the values of ϵ' and ϵ''). Most likely the low-frequency dispersion is related to the slow relaxation of polarisation the main contribution into which is due to relaxation of phase and domain boundaries. The practically identical shapes of $\epsilon'(\nu)$ and $\epsilon''(\nu)$ at different temperatures (Fig. 2b) may point to substantial broadening of the structural at T_{O-T} and ferroelectric transitions.

Conclusions

Admixture of small amounts of BaTiO₃ to ceramic compound of (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O₃+0.5mol.%MnO₂ broadens the phase transitions in the material shifting to lower temperatures characteristic to barium titanate. The effects are particularly pronounced in the (1– x)(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O₃– x BaTiO₃+0.5mol.%MnO₂ compound at $x = 0.04$. Substantial part of slow relaxation processes in the mixed ceramics is manifested by noticeable dispersion of ϵ^* at low frequencies.

References

1. Mgbemere H. E., Schneider G. A., Stegk T. A. // *Funct. Mater. Lett.* 2010. 03. 25.
2. Mgbemere H. E., Herber R.-P., Schneider G. A. // *Journal of the European Ceramic Society.* 2009. V. 29. 15. pp. 3273–3278.
3. Smeltere I. Lead-free ferroelectric ceramics based on alkali niobates. Summary of the doctoral thesis. Riga: RTU, 2012. pp. 27.
4. Yueqiu Gong, Ge Yang, Xujun Li, Lunjun Gong, Lu Li, Jinfeng Peng, Xuejun Zheng // *J Mater Sci: Mater Electron.* 2012. 23. pp. 1910–1915.
5. Smeltere I., Antonova M., Kalvane A., Bormanis K., Livinsh M. // *Physics of the Solid State.* 2012. V. 54. 5. pp. 994–996.
6. Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. W. // *Journal of Applied Physics.* 2007. 102. 074113.
7. Гусакова Л. Г., Погибко В. М., Спиридонов Н. А., Ишук В. М., Кисель Н. Г. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2012, Т. 10. № 2. сс. 303–312.
8. Jing-Feng Li, Ke Wang, Bo-Ping Zhang, Li-Min Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. 89[2] 706–709.
9. *Ferroelectrics - Material Aspects.* InTech. 2011. 518 pages.
10. Mahesh P., Pamu D. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2015. V. 73. 012141.
11. Panda P. K. // *J Mater Sci.* 2009. V. 44. pp. 5049–5062.
12. Smeltere I., Bormanis K., Sopit A. V., Burkhanov A. I. // *Integrated Ferroelectrics.* 2011. V. 123. 1. pp. 108–112.
13. Шильников А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1987. Т. 51. № 10. сс. 1726–1735.
14. АТМ 150-70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе. Сб. стандартов США. 1979. с. 188-207. ЦИОНТ ПИК ВИНТИ №25.
15. Kleemann W., Dec J., Miga S., Woike Th., Pankrath R. // *Phys. Rev. B.* 2002. V.65. pp. 220101-1 - 220101-4.
16. Kleemann W., Dec J., Pankrath R. // *Ferroelectrics,* 2003. V. 286. pp. 21–28.
17. Смоленский Г.А. и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений.* Л.: Наука. 1985. 396 с.

MODIFICATION OF DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTIFERROIC $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ CERAMICS BY MECHANICAL ACTIVATION

A.A. Gusev¹, I.P. Raevski², E.G. Avvakumov¹, V.P. Isupov¹, S.I. Raevskaya², S.P. Kubrin², D.A. Sarychev², V.V. Titov², H. Chen³, C.-C. Chou⁴, V.Yu. Shonov²

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.*

²*Research Institute of Physics and Physical Faculty, Southern Federal University, Stachki Ave. 194, 344090, Rostov-on-Don, Russia. igorraevsky@gmail.com*

³*Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China*

⁴*National Taiwan University of Science and Technology, Keelung Road, 43, 106, Taipei, Taiwan*

Dielectric properties and ^{57}Fe Mossbauer spectra of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT) multiferroic ceramics obtained from mechanically activated powders have been studied. We found out that such ceramics exhibits a non-relaxor dielectric behavior in contrast to PFT ceramics obtained by usual solid state sintering.

Studies of the temperature dependences of doublet intensity in the ^{57}Fe Mossbauer spectrum enabled us to determine the temperature of antiferromagnetic phase transition. We found out that the temperature of this phase transition can be changed in a wide range by mechanical activation and subsequent annealing.

The work was partially supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 13-03-00869a), research projects 2132 and 3.1137.2014K of the Ministry of education and science of Russian Federation, and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

Ternary perovskite oxide $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT) is a promising multiferroic material [1-3]. However both ferroelectric and magnetic properties of PFT are not well understood yet. On cooling, PFT undergoes the sequence of phase transitions: from the cubic paraelectric to tetragonal ferroelectric phase, then to the monoclinic ferroelectric phase and, finally, to the G-type antiferromagnetic phase [1-7]. In contrast to other $\text{PbB}^{3+}_{0.5}\text{B}^{5+}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites with $\text{B}^{3+} = \text{Sc}, \text{Yb}$; $\text{B}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$ [8, 9], Fe^{3+} and Ta^{5+} cations in PFT randomly occupy B-sites of the ABO_3 perovskite lattice. However, in contrast to $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), in single crystals of which ferroelectric phase transition is non-diffused while a diffusion of the $\epsilon(T)$ maximum observed in ceramic samples has an extrinsic origin [10], both single crystals and ceramics of PFT exhibit relaxor-like dielectric behavior [3, 5, 7, 11, 12]. At the same time in contrast to classical relaxors such as $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ the $\epsilon(T)$ maximum in PFT is located not in the cubic phase but rather within the temperature range of tetragonal phase [4, 6]. Recent studies of the effect of the bias field on the properties of PFT ceramics revealed that PFT combines the properties of both ferroelectrics with a sharp phase transition and relaxors [13].

Similar to PFN, antiferromagnetic phase transition temperature (T_N) in PFT is more than 100 K higher as compared to lead-free $\text{AFe}^{3+}_{0.5}\text{B}^{5+}_{0.5}\text{O}_3$ (A-Ca, Sr, Ba; B^{5+} -Nb, Ta) perovskites [14, 15]. This dramatic difference is attributed to the possibility of magnetic superexchange via an empty 6p state of Pb^{2+} ions [14, 15] or to the clustering of Fe ions [16]. Both these mechanisms seem to be the origin of the large scattering of T_N values (130-180 K) obtained for PFT in different works [2, 3, 7, 17].

One of the possible ways to change the degree of a local compositional ordering and/or clustering of B-site ions in ternary perovskites is mechanical activation of the starting oxides [18]. We have recently shown that T_N value of PFN can be changed substantially by mechanical activation and subsequent annealing [19]. However there is no data on the effect of mechanical activation on the properties of PFT. The scope of the present work is a study of the dielectric properties and magnetic phase transition temperature of PFT ceramics sintered at different temperatures from the mechanoactivated mixture of oxides.

Stoichiometric mixture of high purity PbO , Fe_2O_3 and Ta_2O_5 oxide powders was used for mechanical activation. In order to compensate PbO losses during sintering 3 wt. % excess of PbO was added to this mixture. Mechanical activation was carried out using the high-energy planetary-centrifugal ball mill AGO-2 under a ball acceleration of 40g. A mixture of powdered reagents (10 grams) was placed into steel cylinder together with 200 grams of steel 8 mm -balls and activated for

20 min. Annealing of the samples pressed at 1000 kg/cm² was carried out in a closed alumina crucible at different temperatures for 2 hours. X-ray phase analysis was performed using DRON-3 diffractometer and Cu-K α radiation. Dielectric studies of the samples with fired on Ag electrodes were carried out in the 10²-10⁶ Hz range in the course of both heating and cooling at a rate of 2 -3 °C/min with the aid of a Wayne Kerr 6500B impedance analyzer. Mössbauer ⁵⁷Fe spectra were measured with the aid of MS-1104EM rapid spectrometer and analyzed using the original computer program UNIVEM. Both dielectric and Mössbauer studies were carried out in the 12 K -320 K range using the closed-cycle helium cryostat-refrigerator Janis Ccs-850.

X-ray diffraction studies of the samples pressed from a mechanically activated mixture of PbO, Fe₂O₃ and Ta₂O₅ have shown that after annealing for 2 hours at temperature T_a = 500 °C, practically pure perovskite phase is formed. The diffraction reflexes are somewhat diffused which seems to be caused by the small size of the particles formed. The mean size *D* of X-ray coherent scattering blocks, estimated using the Scherrer formula, appeared to be about 20 nm. Increasing of the annealing temperature leads to the sharpening of the diffraction reflexes and corresponding increase of the *D* values.

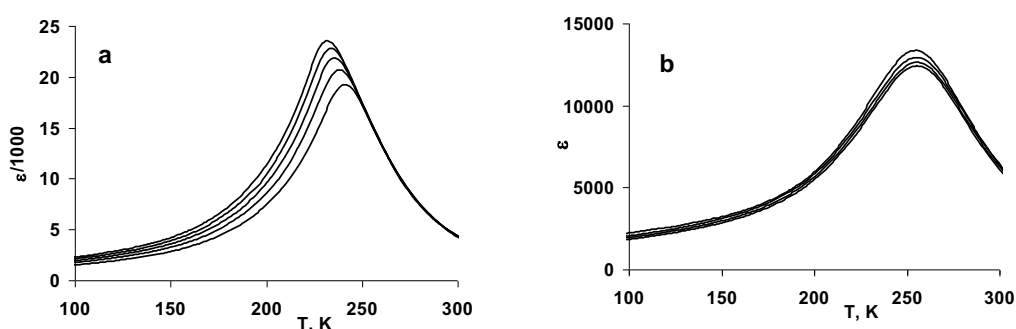


Figure 1. Temperature dependences of dielectric permittivity measured at 10², 10³, 10⁴, 10⁵, and 10⁶ Hz for (a) one-step-sintered Li-doped PFT ceramics and (b) ceramic sample pressed from the mixture of mechanically activated oxides. Frequency increases from the uppermost curve to the lowermost one.

Samples annealed at T_a=900 °C and at higher temperatures appeared to form rather dense ceramics with density of about 92-95% of the theoretical one. We carried out comparative studies of the dielectric properties of PFT ceramic sample sintered from the mechanoactivated mixture of oxides at 1100 °C and having the mean grain size 3-4 μm and a sample of the Li-doped PFT ceramics obtained by one –stage sintering at 1080 °C [2] which has the similar density and the mean grain size (4-5 μm). The results obtained are presented in Figure 1. As one can see from Fig.1a, Li-doped PFT ceramics exhibits a very large dielectric response and a pronounced frequency dispersion of ϵ . Temperature T_m of the $\epsilon(T)$ maximum is similar to that reported for PFT ceramics and single crystals in the majority of the published data [3, 5, 7, 11, 12, 13]. The T_m frequency shift, $\Delta T_m = T_m(10^6 \text{ Hz}) - T_m(10^3 \text{ Hz})$ is also close to ΔT_m values reported for PFT ceramics [3, 5, 11, 12, 13]. The increase of T_m with the frequency is well fitted with the Vogel-Fulcher relation, typical of relaxors. The parameters of the Vogel-Fulcher relation – an attempt frequency f₀ = 5 · 10¹¹ Hz and activation energy W = 0.018 eV for Li-doped PFT ceramics are very close to the ones reported for similar 1:1 ternary perovskite PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃ [13]. Thus dielectric behavior of the Li-doped PFT ceramics is similar to the majority of published data on the properties of PFT. In contrast to this, PFT ceramic sample sintered from the mechanoactivated mixture of oxides exhibits frequency dispersion only in the vicinity of the $\epsilon(T)$ maximum (Fig. 1b). Moreover, the frequency shift of T_m for this sample does not exceed 0.5 K in the frequency range 10³-10⁶ Hz. Such behavior is very similar to the one observed for PFN [10] and is sharply different from all the data reported up to now for PFT ceramics and single crystals.

At room temperature Mossbauer ⁵⁷Fe spectra of all the PFT samples studied were doublets with quadrupole splitting of 0.44 mm/s and isomer shift of 0.4 mm/s (relative to metallic iron), corresponding to the Fe³⁺ ions occupying the octahedral sites of perovskite lattice. This result corroborates the data of the X-ray photoelectron studies showing for PFN single crystals and ceramics the presence of only trivalent iron within the sensitivity of the method [20]. When cooled below the

Neel temperature, T_N , the Mossbauer spectrum transforms from doublet to sextet. This transformation is accompanied by a dramatic decrease of the magnitude η of Mossbauer spectra intensity normalized to its value at 300 K (Fig. 2a). The position of the abrupt drop in the temperature dependence of η allows one to obtain the value of T_N from the Mossbauer experiment. This method was successfully used to determine values of T_N in several multiferroics and their solid solutions [2, 5, 6, 14, 15, 17, 19] and the results obtained were very similar to the data obtained by traditional methods such as measuring the temperature dependence of magnetization [2, 6, 22], and the linewidth of either the electron spin resonance spectrum [21, 22] or Raman spectrum [23].

Temperature dependences of η for the mixture of PbO, Fe₂O₃ and Ta₂O₅ mechanically activated for 20 minutes, and subsequently annealed at different temperatures are shown in Fig. 2a. The steps on these dependences correspond to the temperature of magnetic phase transition. For comparison, results for the PFT crystal that was chosen as a reference are shown. One can see that both diffusion and position of steps on the $\eta(T)$ curves depend on annealing temperature T_a . The highest T_N value possesses the sample annealed at 650 °C. With an increase in T_a above 650 °C, T_N starts to decrease, that is, the effect of mechanical activation is annealed, so that for $T_a = 1100$ °C T_N value becomes even lower than the one for the PFT crystal. Annealing is accompanied by an increase in the size of the X-ray coherent

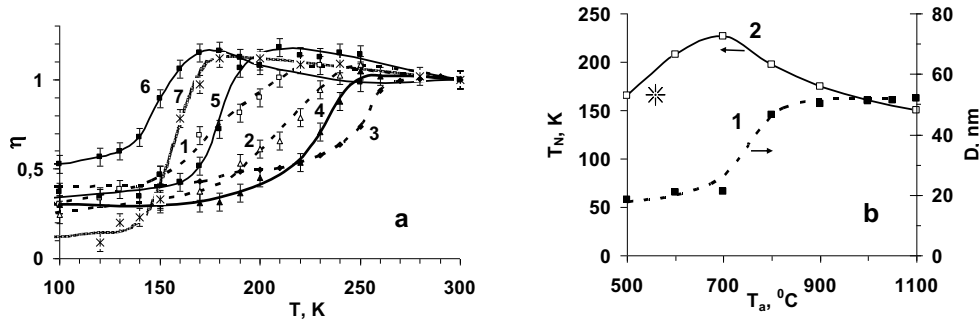


Figure 2. Temperature dependences of η – maximal intensity of the doublet in Mossbauer spectrum related to its value at 300 K for the samples pressed from the mixture of PbO, Fe₂O₃, and Ta₂O₅ mechanically activated for 20 minutes, after annealing for 2 hours at different annealing temperatures T_a : 1) 500 °C; 2) 600 °C; 3) 650 °C; 4) 700 °C; 5) 900 °C, 6) 1100 °C. Curve 7 shows the $\eta(T)$ dependence for PFT single crystal.

(b) Dependences of the mean size D of the X-ray coherent scattering blocks (1) and the Neel temperature T_N (2) on T_a for the same samples. Asterisk marks T_N value for PFT single crystal.

scattering blocks (Fig.2b). Thus for $T_a < 650$ °C the major factor determining the T_N value seems to be the increase of the size of the regions of the perovskite phase (coherent length), while for $T_a \geq 700$ °C it is the decrease in the degree of iron clustering with an increase in T_a .

The use of mechanical activation enabled us to modify substantially both ferroelectric and magnetic properties of PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃. Thus obtained PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃ ceramics does not show the relaxor-like behavior. One of the possible explanations of unusual properties of PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃ may be a coexistence of tetragonal and cubic phases in a wide temperature range. For some samples an increase of magnetic phase transition temperature by more than 70 K was achieved. This result is in line with the model assuming that the T_N value of PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O₃ depends substantially on the degree of Fe³⁺ and Ta⁵⁺ ions clustering [16].

References

1. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Roque-Malherbe R., Polanco R., Scott J.F., Katiyar R.S.// AIP Advances 2011.V.1.P. 042169.
2. 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.
3. Martinez R., Palai R., Huhtinen H., Liu J., Scott J.F., Katiyar R.S.// Phys. Rev. B. 2010.V.82.P. 134104.

4. Geddo-Lehmann A., Sciau P.// J. Phys.: Condens. Matter. 1999.V.11.P. 1235.
5. Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Kuropatkina S.A., Raevski I.P., Sarychev D.A.// Ferroelectrics 2006.V. 340.P.155.
6. Raevski I.P., Molokeev M.S., Misyul S.V., Eremin E.V., Blazhevich A.V., Kubrin S.P., Chen H., Chou C.-C., Raevskaya S.I., Titov V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A.// Ferroelectrics. 2015.V.475.P. 52.
7. Nomura S., Takabayashi H., Nakagawa T.// Jpn J Appl Phys. 1968.V.7.P.600.
8. Bokov A.A., Shonov V.Yu., Rayevsky I.P., Gagarina E.S., Kupriyanov M.F.// J Phys: Condens Matter 1993.V.5.P. 5491.
9. Raevski I.P., Prosandeev S.A., Emelyanov S.M., Savenko F.I., Zakharchenko I.N., Bunina O.A., Bogatin A.S., Raevskaya S.I., Gagarina E.S., Sahkar E.V., Jastrabik L.// Integrated Ferroelectrics 2003.V. 53.P. 475.
10. 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.
11. Raevskii I.P., Eremkin V.V., Smotrakov V.G., Malitskaya M.A., Bogatina S.A., Shilkina L.A.// Crystallogr. Rep. 2002.V.47.P. 1007.
12. Zhu W.Z., Kholkin A., Mantas P.Q., Baptista J.L.// J. Eur. Ceram. Soc. 2000.V.20.P. 2029.
13. Raevskaya S.I., Titov V.V., Raevski I.P., Lutokhin A.G., Zakharov Yu. N., Shonov V.Yu., Blazhevich A.V., Sitalo E.I., Chen H., Chou C.-C., Kovrigina S.A., Malitskaya M.A.// Ferroelectrics. 2015.V.475.P.31.
14. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Titov V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Zakharchenko I.N., Prosandeev S.A.// Phys Rev B 2009.V.80.P. 024108.
15. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Stashenko V.V., Zakharchenko I.N.// Ferroelectrics 2010.V.398.P.16.
16. 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.
17. 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.
18. Gao X., Xue J., Wang J.// Mater Sci Eng B 2003.V.99.P.63.
19. Gusev A.A., Raevski I.P., Avvakumov E.G., Isupov V.P., Kubrin S.P., Chen H., Chou C.-C., Sarychev D.A., Titov V.V., Pugachev A.M., Raevskaya S.I., Stashenko V.V.// Springer Proceedings in Physics. 2014.V.152.P. 15.
20. Kozakov A.T., Kochur A.G., Googlev K.A., Nikolsky A.V., Raevski I.P., Smotrakov V.G., Yeremkin V.V.// J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2011.V.184.P.16.
21. Laguta V.V., Rosa J., Jastrabik L., Blinc R., Cevc P., Zalar B., Remskar M., Raevskaya S.I., Raevski I.P.// Mater. Res. Bull. 2010.V.45.P. 1720.
22. 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.
23. Druzhinina N.S., Yuzyuk Yu.I., Raevski I.P., El Marssi M., Laguta V.V., Raevskaya S.I.// Ferroelectrics. 2012.V.438.P. 107.

GROWTH AND PROPERTIES OF OPTICALLY NONLINEAR LiNbO₃:Zn SINGLE CRYSTALS

M.N. Palatnikov¹, O.V. Makarova¹, N.V. Sidorov¹, I.N. Efremov¹,
D.V. Manukovskaya¹, and K. Bormanis²

¹ *Institute of Chemistry and technology of rare elements and mineral raw material Of Kola science center of Russian academy of sciences (ICHTREMRM KCS RAS),*

² *Institute of Solid State Physics, University of Latvia,
Riga, LV-1063, Kengaraga str. 8, Latvia; E-mail: bormanis@cfi.lu.lv*

A study of growing single crystals of LiNbO₃:Zn from melt containing admixture of ZnO within the concentration range of 4.0–8.9 mol.% is reported. Compositionally and optically homogeneous LiNbO₃:Zn single crystals with high resistance to optical damage are obtained from melts of admixture concentrations between 4 and 6.8 mol. % the best characteristics being found in crystals grown from melt containing 6.12 mol. % of the ZnO admixture. After more than 20 % of melt containing over 6.8 mol. % of ZnO is crystallised the LiNbO₃:Zn crystals grown from the remaining 80% of the melt are highly defective and contain two separate phases – Li₆ZnNb₄O₁₄ and LiNbO₃. The critical concentrations of the ZnO admixture in the melt at which conditions of crystal growth substantially change are found as 5.4 and 6.8 mol. %.

Introduction

The search for materials resistant to optical damage amid compounds modified by admixture of non-photorefractive impurities has been the subject of a number of papers [1-8]. The most detailed studies of effects of the melt structure on properties of lithium niobate crystals have been reported by Uda and co-authors [9, 10]. In the paper [9] some theoretical calculations of the equilibrium coefficient for lithium niobate melt containing admixture have been made and the electromotive force (EMF) of crystallisation obtained from micro-growing experiments [9]. The data have enabled calculating of the optimal composition for growing optically homogeneous LiNbO₃:Mg single crystals [10]. An idea of the behaviour of the admixture element in the melt can be deduced from the quasi-triple diagram of the Li₂O – ZnO – Nb₂O₅ system [11, 12]; however, the range of homogeneity of Li_{1-x}NbO_{3-δ} is given approximately the solid state temperatures being absent.

Usually the effects of the admixture on the properties of lithium niobate crystals have a hopping character [1]. An impurity element in lithium niobate crystals may display several concentration thresholds in the vicinity of which the properties of the melt and the grown crystals change abruptly. Finding of threshold concentrations of the admixture in LiNbO₃:Zn compound with high accuracy requires step-by-step measurements at small concentration increments (≤1 mol. %) of the admixture.

In the present study conditions of the crystallization of LiNbO₃:Zn have been established in the 4.0 ÷ 9.0 mol. % range of ZnO concentrations by steps of 1 mol. % reduced to 0.1 mol. % around the threshold concentration of 6.8 mol. %. The crystals were optically and compositionally highly homogeneous. Optical homogeneity and resistance to optical damage were evaluated by laser conoscopy and by photo-induced light scattering (PILS) analysis, respectively.

Samples and method

High density congruent granular charge of 48.6 mol. % Li₂O was used to grow the lithium niobate crystals [13] in the (001) direction by Czochralski techniques from melt in platinum crucibles of 75mm Ø under ambient conditions. The grown LiNbO₃:Zn crystals were 40 mm in diameter and 30 mm long cylindrical part. The induction type equipment for crystal growing was furnished with a system of crystal diameter control. The crystals were grown at drawing rate of 1.1 mm per hour at rotation speed of 14 turns per minute the axial gradient being 1 degree per mm. The top and bottom plates layers cut from the cylindrical piece were used to determine the concentration of the Zn admixture by atomic emission spectrometry on a Shimadzu ICPS-9000 instrument.

The samples were prepared as rectangular parallelepipeds of the size of 7x6x5 mm³ with edges oriented along the crystallographic axes the facets being carefully polished.

A MLL-100 Y:Al garnet laser beam (λ₀=530 nm) directed along the Y axis with the electric field vector along the polar axis Z was used to excite the PILS taking advantage of the geometry of the

strongest photo-refraction effect (PE). The scattered light displayed on a translucent screen behind the crystal was recorded by a digital video camera.

The optical homogeneity and structure distortions were controlled by laser conoscopy techniques of high resolution [14]. A NETZSCH STA 409 PC/PG instrument was employed for differential thermal analysis.

It has to be noted that previously lithium niobate crystals, as a rule, were grown under conditions of rather high drawing speeds and large temperature gradients since a large gradient at the phase interface was believed to stabilise crystallisation. As the equipment improved, it allowed growing crystals at low drawing rates and temperature gradients close to zero – it is, under conditions close to the thermodynamic equilibrium. Presently, despite the serious advancements in the theory of crystal growth [15-17], there is no model accounting for capabilities of modern crystal-growing technologies and complexity of multicomponent systems. Therefore, in the case of a multicomponent systems such as $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals at amounts of admixture comprising 0.05 to 2.0 % of mass the distribution coefficients are more reliably assessed by empirical methods.

A method for assessment of behaviour of the admixture in the complex system of melt-impurity-crystal with unknown diagram of state and unknown physical parameters of the melt is proposed. The method is implemented at growing a series of crystals with different admixture concentrations by single growing cycles in a single crucible. An appraised effective distribution coefficient (K_{0eff}), the analogue of the effective distribution coefficient [15] is used for quantitative description of the melt-crystal system. The coefficient is defined by the ratio

$$K_{\text{0eff}} = C_{\text{cryst}} / C_{\text{melt}} \quad (1)$$

where C_{cryst} is the admixture concentration in the solid, C_{melt} – in the liquid.

In a complex system as $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ it is impossible to determine all the parameters affecting K_{0eff} while possible to fix them reproducibly. For that purpose all crystals should be grown under identical conditions – the same temperature gradient, initial level of the melt in the crucible, growth rate, and proportion of the crystallised melt.

Procedure of growing a series of crystals with different calculated concentration of the admixture comprises the following steps. The crystal from charge of the lowest admixture content C_{melt1} is grown first. The grown crystal is weighed and thin plates are cut from the top (cone) and bottom (cylinder) parts of the bulb for chemical analysis to determine admixture concentration C_{top1} and C_{bottom1} .

The appraised effective coefficient K_{0eff} is calculated as

$$K_{\text{0eff}} = C_{\text{cryst}} / C_{\text{melt}} = C_{\text{top1}} / C_{\text{melt1}} \quad (2)$$

The amount of the charge and admixture to be added to grow the next crystal of higher admixture concentration is calculated according to the required balance of mass the average value of the admixture concentration C_{crystav} in the first crystal:

$$C_{\text{crystav}} = (C_{\text{top1}} + C_{\text{bottom1}}) / 2 \quad (3)$$

being taken to calculate admixture concentration C_{melt2} in the next melt. The same calculations are repeated for the sequence of crystals of the whole series. The reasonable concentration increments are limited by the accuracy of determining the weight.

The series of lithium niobate crystals modified by magnesium and rare earth elements have been grown by this method earlier [18, 19].

Results and discussion

The melt-crystal system is described by the appraised effective distribution coefficient K_{0eff} . The distribution of the impurity in the bulk of the bulb being evaluated by parameter $\Delta C = C_{\text{top}} - C_{\text{bottom}}$.

Concentrations of the admixture, calculated parameters and the appraised effective distribution coefficients are presented in Table 1. As seen from the table the appraised distribution coefficients in all samples are less than 1 non-monotonously decreasing with the admixture concentration in the melt (Fig. 1a).

Three different regions can be distinguished on the graph of K_{0eff} presented in Fig. 1a over the first of which between 4.0 and 5.4 mol. % of C_{melt} K_{0eff} sharply drops from 0.87 to 0.74 relative units. Within the second one ($5.4 < C_{\text{melt}} \leq 6.8$ mol. %) K_{0eff} increases from 0.74 to 0.77 relative units. At the beginning of the third at $C_{\text{melt}} \approx 6.8$ mol. % the coefficient falls to 0.68 relative units, then up to C_{melt} of 8.91 mol. % smoothly declines to 0.66 relative units.

Concentration of the Zn admixture in the crystal vs. C_{melt} is shown in Fig. 1b. An anomaly is displayed around $C_{\text{melt}} \approx 6.8$ mol. % followed by linear ascent with correlation coefficient of 99 %.

Table 1. Concentration of zinc admixture in the melt C_{melt} , in the upper (cone) part of the bulb C_{top} , parameter $\Delta C = C_{\text{top}} - C_{\text{bottom}}$, and the appraised effective distribution coefficient $K_{0\text{eff}}$ of the admixture

Crystal #	C_{melt} , mol. %	C_{top} , mol. %	$\Delta C = C_{\text{top}} - C_{\text{bottom}}$	$K_{0\text{eff}}$
1	4.02	3.43	0.1	0.87
2	5.38	3.95	-0.03	0.74
3	6.12	4.54	0.1	0.75
4	6.67	5.07	0.04	0.76
5	6.76	5.19	0.1	0.77
6	6.88	4.68	-0.5	0.68
7	6.99	4.76	-0.4	0.68
8	7.8	5.19	-0.3	0.67
9	8.91	5.84	-1.0	0.66

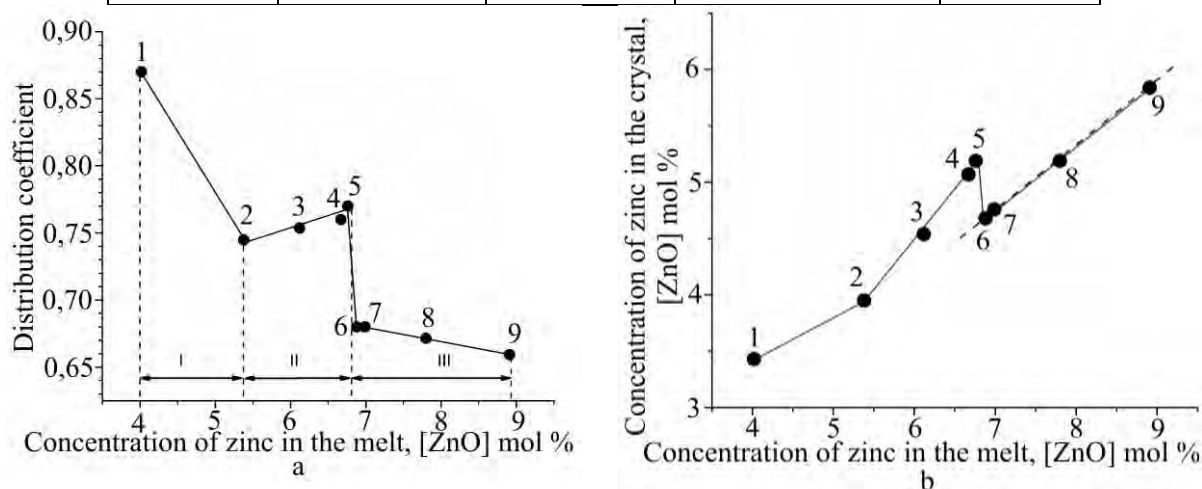


Figure 1. Dependence of the appraised distribution coefficient $K_{0\text{eff}}$ of the admixture (a) and of the concentration of Zn in the crystal (b) on the concentration of Zn in the melt.

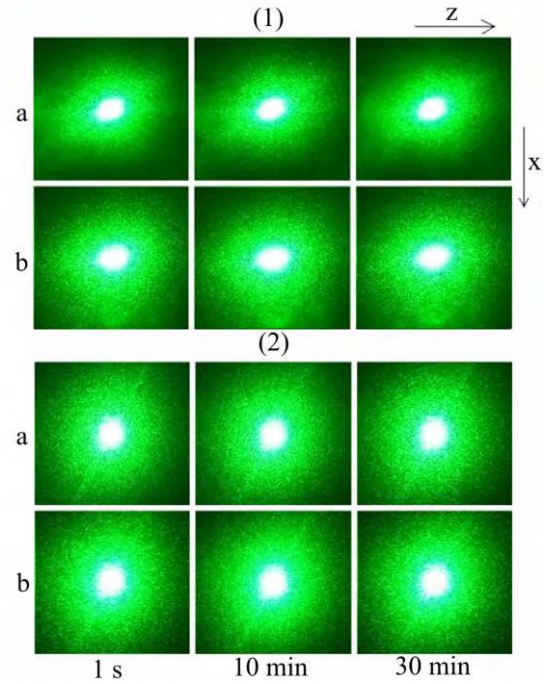
Admixture concentration along the growth axis of the crystal bulb is practically constant over the 4.0 – 6.8 mol. % range of C_{melt} (Table 1) the deviation of 0.1 mol. % being close to the accuracy of measurement. The small ΔC values mean a high homogeneity of the admixture distribution usually characteristic for melts of $K_{0\text{eff}}$ close to 1. In the present case $K_{0\text{eff}}$ is 0.87–0.77 in the 4.0–6.8 mol. % range of C_{melt} .

As generally believed, admixture concentration should rise towards the bottom of the bulb [15], which does not hold in the present case the admixture concentration in the bulb being the same over the I and II regions while rising from the cone to the bottom only over the III region (Table 1).

The crystals grown from melts containing admixture at concentrations up to 6.8 mol. % are highly homogeneous (characteristic to melts of $K_{0\text{eff}} \approx 1$) and resistant to optical damage. Sample #3 is the best crystal by these criteria (Table 1).

Dynamics of PILS excited by laser radiation ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) of the intensity of 2 and 160 mW in samples #1 and #3 are presented in Figure 2. The patterns of PILS of sample #3 were absolutely stable very little changing in sample #1

Figure 2. Dynamics of PILS in sample #1 (1) and sample #3 (2) under irradiation of $\lambda = 532 \text{ nm}$ at the intensity of 2 mW (a) and 160 mW (b).



The photorefractive response is suppressed in both samples the opening angle of the PILS indicatrix not exceeding 3 degrees (Fig. 2).

Conoscopic images of samples 1 and 3 obtained at laser beam intensities of 1 and 90 mW are shown in Fig. 3. Distortions of conoscopic images at low laser beam intensity (1 mW) are due to structure defects or optical inhomogeneity (for example, heterogeneous distribution of the admixture). Distortions revealed at high laser beam intensities (90 mW) are due to changes in the crystal structure under irradiation, it is, they reveal the presence of optical damage.

Conoscopic images of sample 1 are shown in fig. 3 (1). At low intensity (1 mW) the image has signs of optic biaxiality. At the centre of the “Maltese Cross” one may notice a vertical shift of its parts in the direction of deformation of the optical indicatrix (Fig. 2). A brightening in the centre of the “Maltese Cross” is also observed. The isogyres are not rectangular. The isochromes are continuous maintaining a regular elliptic shape stretched along the shift of other fragments. The image is a bit blurred and each of the branches of the cross has visible anomalies. Such distortions of the conoscopic images are related to structural defects and optical inhomogeneity of the sample. At higher power of the beam the conoscopic picture of sample 1 becomes symmetric and closer to the standard the cross being full without brightening in the centre. The isochromes are circular and co-centered with the cross of the isogyres. The image is slightly blurred at the left upper branch of the cross. On the whole the image confirms the sample being of good optical quality and homogeneity. The crystal defects are obviously “healed” by radiative recombination of charged defects under a more powerful irradiation.

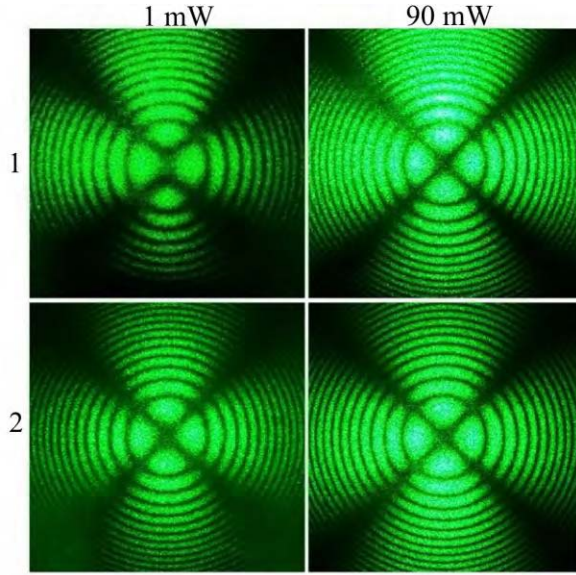


Figure 3. Conoscopic images pictures of LiNbO₃:Zn crystal samples #1 (1) and #3 (2) at $\lambda = 532$ nm and laser intensity of 90 mW.

Conoscopic images of sample #3 are different. At radiation intensity of 1 mW the image is usual of uniaxial crystals the isochromes being regular concentric rings; the cross is complete without brightening at the centre and slightly stretched in the vertical direction (Fig. 3). Sample #3 is more homogeneous than sample #1. At rising the intensity up to 90 mW the standard conoscopic image of uniaxial crystal is preserved no signs of PE are revealed, which is consistent with the PILS data (Fig. 2). Since the patterns of PILS and conoscopic images of all the studied samples confirm absence of any considerable photorefractive response admixture of ZnO to concentrations in the melt within the range of 4.0 – 9.0 mol. % can be considered to suppress the PE in LiNbO₃:Zn crystals.

Crystals of ZnO concentrations below 3.4 mol. % display a strong PE [20].

PILS patterns of LiNbO₃:Zn crystals containing admixture of ZnO at concentrations of 1.47 and 2.01 mol. % are presented in Figure 4. The photorefractive response is very strong as suggested by the observed speckle pattern and spread of the PILS indicatrix. While only circular light scattering is observed in samples #1 and #3 (Fig. 2), scattering on laser-induced defects is observed in samples of low admixture concentrations the changed index of refraction in the affected parts of the crystal either fluctuating or being constant. The complex speckled pattern of the incident and scattered light interference minimums and maximums is shaped by structure of the crystal and its defects [21, 22]. A triple-layer speckle structure of the PILS pattern has observed in LiNbO₃:Zn crystals at ZnO concentrations of 1.47 and 2.01 mol. % [23]. Appearance of the pattern is changing with time from circular to asymmetric figure of eight under irradiation the bigger petal of the “8” spreading in the positive direction of the polar axis (the vector of spontaneous polarisation).

In range III of concentrations C_{melt} (Fig. 1) reliable suppression of PE is accompanied by defects, compositional and optical inhomogeneity of the crystals.

Perhaps, due to the Uda assumption [9, 10], at I and II concentration areas the Activity of the ion complexes being at its maximum over the concentration ranges I and II is likely sustaining a constant composition, perfect structure and optical homogeneity of crystals at $K_{0\text{eff}} < 1$ [10].

The appraised effective coefficient of admixture distribution $K_{0\text{eff}}$ of the LiNbO₃:Zn crystals grown from melts of admixture concentration within range III have is much less than 1. The impurity concentration in these crystals increases in the direction from cone to the bottom of the bulb (Table

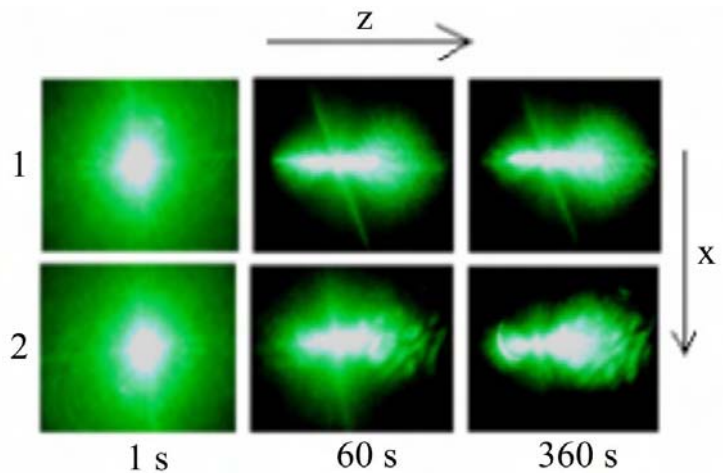


Figure 4. Patterns of PILS in LiNbO₃:Zn crystals of ZnO admixture concentrations 1.47 (1) and 2.01 (2) mol. %.

1). The crystals are more defective, optically inhomogeneous and fragile. Admixture concentration in the crystals is a linear function of C_{melt} – the concentration in melt, the correlation coefficient being 0.99 (Fig 1 b).

Perceptibly, at $C_{\text{melt}} \approx 7$ mol. % a critical change occurs in the structure of the melt substantially affecting the structure and properties of the grown $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals. Moreover, as revealed by X-ray diffraction analysis, simultaneous crystallisation of two separate phases identified as $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ and LiNbO_3 occurs in the bulb when 20 % of the melt is crystallised. The presence of the two different phases is clearly visible in the bottom part of the bulb (Fig. 5).

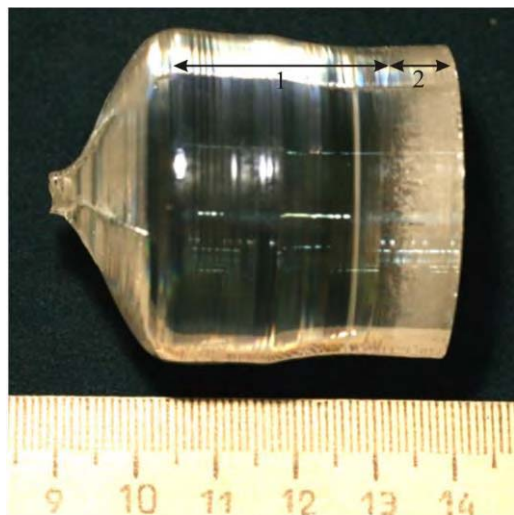


Figure 5. The $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystal grown from melt of admixture concentration above 6.8 mol. %. Side view of the bulb (a): 1 – single phase, 2 – two phases; view of the bottom part of the bulb (b).

Conclusions

Two thresholds of the admixture concentration in the melt at 5.4 and 6.8 mol. % and three characteristic concentration ranges are detected in the study of the melt-crystal system of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ by rising admixture concentration with small steps in the concentration range of $4 \leq C_{\text{melt}} \leq 9$ mol. %. $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals of high resistance to optical damage and high structural and optical homogeneity are obtained from melts of Zn admixture in the range of $5.4 \leq C_{\text{melt}} \leq 6.8$ mol. %. Substantial change of the physical and chemical properties of the melt occurs at $C_{\text{melt}} \geq 6.8$ mol preventing the growth of single-phase crystals at crystallising more than 20 % of the melt. $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals of the same admixture concentration grown from melt under different conditions may have a different structure and properties determined by distribution of the admixture and composition of the melt.

References

1. Volk T.R., Rubinina N.M. // Phys. Solid State. 1991. V. 33. pp. 1180-1191.
2. Schlarb U., Woehlecke M., Gather B., Reichert A., Betzler K., Volk T., Rubinina N. // Opt. Mater. 1995. V. 4. pp. 791-795.
3. Chernaya T.S., Volk T.R., Verin I.A., Simonov V.I. // Cryst. Rep. 2008. V. 53. pp. 573-578.
4. Zhang Y., Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. pp. 537-540.
5. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. pp. 795-799.
6. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. pp. 769-774.
7. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 416. 2013. 012001.
8. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Kravchenko O.E., Yanichev A.A., Sidorov N.V. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. pp. 715-720.
9. Uda S., Tiller W.A. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. pp. 155-190.
10. Kimura H., Koizumi H., Uchidab T., Uda S. // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. pp. 1553-1558.
11. Konovalova V.V., Fomichev V.V., Drobot D.V., Zakalyukin R.M., Stefanovich S.Yu. // J. Inorg. Mater. 2009. V. 54. pp. 1650-1654.

12. *Nalbandjan V.B., Medvedev B.S., Nalbandjan V.I., Chunenova A.V.* // Dokl. Inorg. Mater. 1988. V. 6. pp. 980-983.
13. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T.* // Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum: synthesis, search of structure order and physical characteristics. Saint-Petersburg: Nauka, 2001.
14. *Picoul O.Yu., Sidorov N.V., Makarova O.V., Palatnikov M.N.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2014. V. 5. pp. 189-203.
15. *Tairov Yu.M., Tscvetkov V.P.* // Technology of ferroelectric and dielectric materials. Moscow: Vyshsaya shkola, 1983.
16. *Mochalov I.V.* // Growth of optical crystals; SPbSU. Saint-Petersburg: ITMU, 2010.
17. *Baldina N.A., Vasekin B.V., Goncharov V.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2009.V. 43. pp. 353-360.
18. *Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Kravchenko O.E., Efremov V.V.* // Inorg. mater. 2013. V. 49. pp. 288-295.
19. *Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. pp. 390-397.
20. *Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Gabain A.A.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. pp. 281-290.
21. *Maksimenko V.A., Syui A.V., Karpets Yu.M.* // Photoinduced processes in lithium niobate crystals. Moscow: Fizmatlit, 2008.
22. *Syui A.V., Sidorov N.V., Antonycheva E.A.* // Photorefractive properties and peculiarities of the structure of optically nonlinear lithium niobate crystals. Khabarovsk: DVGUPS, 2011.
23. *Sidorov N.V., Syui A.V., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T.* // Dokl. Phys. Chem. 2011. V. 437. pp. 47-49.
24. *Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. pp. 113-118.

**STRUCTURAL, DIELECTRIC, MAGNETIC AND MOSSBAUER STUDIES OF
Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ – PbZrO₃ AND Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ – Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ SOLID SOLUTIONS**

**I.P. Raevski¹, V.V. Titov¹, S.I. Raevskaya¹, V.V. Laguta^{2,3}, M. Marysko², S.P. Kubrin¹, H. Chen⁴,
C.-C. Chou⁵, M.A. Malitskaya¹, A.V. Blazhevich¹, D.A. Sarychev¹, L.E. Pustovaya⁶,
I.N. Zakharchenko¹, E.I. Sitalo¹, V.Yu. Shonov¹**

¹*Research Institute of Physics and Physical Faculty, Southern Federal University, Stachki Ave. 194,
344090, Rostov-on-Don, Russia. igorraevsky@gmail.com*

²*Institute of Physics, AS CR, Na Slovance 2, 18221 Prague, Czech Republic*

³*Institute for Problems of Materials Science NASU, Krzhizhanovskogo 3, 03180 Kiev, Ukraine*

⁴*Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China*

⁵*National Taiwan University of Science and Technology, Keelung Road, 43, 106, Taipei, Taiwan*

⁶*Don State Technical University, Gagarin Square, 1, 344000, Rostov-on-Don, Russia*

We carried out structural, dielectric, magnetization and Mossbauer studies of the (1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃-xPbZr_{1/2}Ti_{1/2}O₃ (PFN-xPZT) and PFN-xPbZrO₃ (PFN-xPZ) solid solution ceramics. Though, in contrast to PFN-xPbTiO₃ (PFN-xPT), in both these systems the lattice parameter increases with x and the symmetry remains rhombohedral at x<0.25, their magnetic x,T-phase diagrams appeared to be very similar to that of PFN-xPT. We suppose that anomalies of composition dependence of magnetic phase transition temperatures at x≈0.05-0.1 in both PFN-xPZ and PFN-xPZT systems are due to the percolation phase transition.

The work was partially supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 14-02-90438_Ucr_a), Ministry of education and science of the Russian Federation (research projects 2132 and 3.1137.2014K), Southern Federal University (grant 213.01-2014/012-VG) and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

Lead iron niobate PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ (PFN) is a complex perovskite multiferroic oxide possessing both ferroelectric and magnetic properties [1-6]. Recent burst of interest to PFN-based materials was initiated by a report that some PFN-Pb(Zr,Ti)O₃ compositions possess a large room-temperature magnetoelectric response [7]. However the data on the ferroelectric and magnetic phase transitions in PFN-based solid solutions are rather fragmentary and contradictory. Such scatter of data is, to a large extent, caused by a difficulty of fabrication of highly-resistive PFN-based ceramics [5]. On cooling, PFN undergoes a sequence of phase transitions: from the cubic (C) paraelectric to tetragonal (T) ferroelectric phase at T_{CT}≈380 K, then to the rhombohedral (Rh) ferroelectric phase, at T_{TM}≈ 360 K, and, finally, to the G-type antiferromagnetic (AFM) phase [1-6]. At T_g ≈ 10-20 K a spin glass state appears which coexists with the AFM one [1, 6, 8]. The temperature of the AFM phase transition (the Neel temperature, T_N) determined in different works varies for PFN from 130 to 200 K [1-6]. The possible reasons of such scatter in T_N values seem to be local compositional ordering and/or clustering of Fe³⁺ and Nb⁵⁺ ions [3, 9].

The most studied PFN-based solid solution system is (1-x)PFN- xPbTiO₃ (PFN-xPT) exhibiting high piezoelectric and pyroelectric responses at the morphotropic phase boundary (MPB) between the Rh and T phases [2, 10, 11]. This MPB is strongly curved and at room-temperature it is located at x≈0.06-0.07 [2, 10] while at low temperatures it is at about x≈0.1 (Fig.1a). Magnetic x,T-phase diagram of this system, determined in [2, 5, 8] has some peculiar features at x≈0.1. Ti-doping leads to lowering of T_N, but above x≈0.1 fast lowering of the T_N determined from the Mossbauer studies stops and a new magnetic state becomes stable in a rather wide compositional range (Fig.1a, curve 3). On the other hand magnetization (M) measurements have shown [2, 8] that T_g at first increases with x, but above x≈0.1 it gradually decreases (Fig.1a, curve 4). The maximum in the T_g(T) dependence was ascribed in [2] to the competing action of two factors. Decreasing of the unit cell volume in the PFN-xPT system with increasing x (Fig.2a) promotes the magnetic coupling leading to increase of T_g while dilution of the Fe subsystem leads to the opposite effect. One more possible origin of the observed

peculiarities is the change of the lattice symmetry from Rh to T which occurs at low temperatures in the vicinity of $x \approx 0.1$ (Fig.1a).

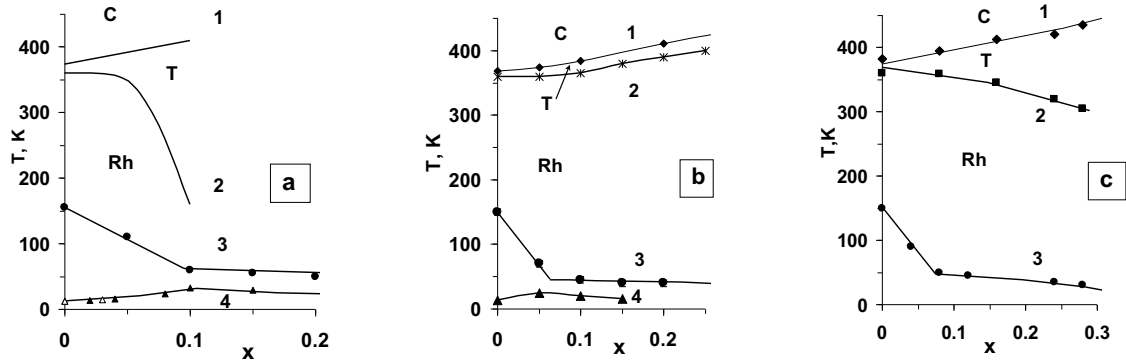


Figure 1. Compositional dependences of the temperatures of the C-T (1) and T-Rh (2) phase transitions, the temperature of the $\eta(T)$ anomaly (3) and the maximum of the $M(T)$ dependence in the ZFC mode (4) for PFN-xPT (a), PFN-xPZ (b) and PFN-xPZT (c) ceramics.

The data for PFN-xPT system were taken from Refs. [2, 5, 8].

The scope of the present work was to test these assumptions. For this purpose we undertook structural, dielectric, magnetization and Mossbauer studies of the $(1-x)\text{PFN} - x\text{PbZrO}_3$ (PFN-xPZ) system in which the room-temperature symmetry remains Rh up to $x \approx 0.9$ [12] and $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN-xPZT) system in which Rh-T phase boundary is shifted to much higher x values as compared to PFN-PT. In both these systems the lattice parameter increases with x .

Ceramic samples of PFN-xPZ ($x = 0 - 0.30$) and PFN-xPZT ($x = 0 - 0.28$) solid solution compositions doped with 1 wt% of Li_2CO_3 in order to reduce their conductivity [5, 10] were fabricated by a one-step sintering method [13]. The sintering was performed at 1050-1100 $^\circ\text{C}$ for 2 hours in a closed alumina crucible filed with PbZrO_3 powder to reduce PbO losses. The density of ceramics obtained was about 85-95% of the theoretical one. The mean grain size was 5-15 μm . X-ray phase analysis was performed using DRON-3 diffractometer and Co-K_α radiation. Dielectric studies of the samples with fired Ag electrodes were carried out in the 10^2 - 10^6 Hz range in the course of both heating and cooling at a rate of 2-3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ with the aid of a Wayne Kerr 6500B impedance analyzer. Mossbauer spectra were recorded with the aid of the MS-1104E rapid spectrometer and analyzed using the original computer program UNIVEM. Magnetic measurements were performed in the temperature range 2-300K using the SQUID magnetometers MPMS-5S and MPMS-XL (Quantum Design).

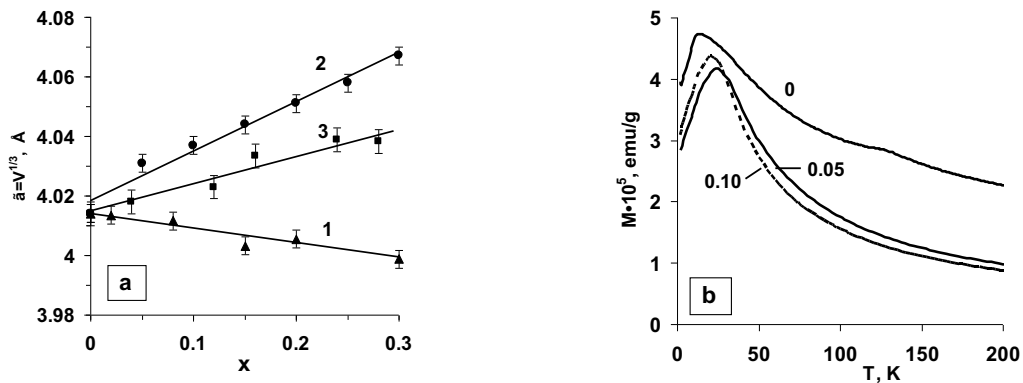


Figure 2 (a) Compositional dependences of the pseudocubic lattice parameter $\tilde{a} = V^{1/3}$ for PFN-xPT (1), PFN-xPZ (2) and PFN-xPZT (3) ceramics studied. (b) Temperature dependences of magnetization M measured under a magnetic field of 1 kOe in ZFC mode for PFN-xPZ ceramics. Numbers at the curves correspond to x values.

Room-temperature X-ray diffraction studies have shown that all the fabricated Li-doped PFN-xPZ and PFN-xPZT ceramic compositions are single-phase and have a perovskite structure. The pseudocubic lattice parameter $\tilde{a} = V^{1/3}$ in these systems increases with x (Fig.2a). Tetragonal distortion of the unit cell appears in the PFN-xPZT system at $x \approx 0.25$.

Figure 3 shows the temperature dependences of the real part of dielectric permittivity ϵ' measured at 1 kHz for some of Li-doped PFN-xPZT ceramic compositions. While temperature T_m of the $\epsilon'(T)$ maximum increases as x grows, the step on the $\epsilon'(T)$ curve corresponding to the Rh-T phase transition shifts to lower temperatures. As the latter step lowers and becomes more diffused with increase of x , for precise determination of the phase transition temperature the minimum in the temperature dependence of the resonance frequency f_r was used (Fig. 3b). Similar to Li-doped PFN ceramics [5, 10], no frequency shift of T_m was observed for all the PFN-xPZT and PFN-xPZ compositions studied.

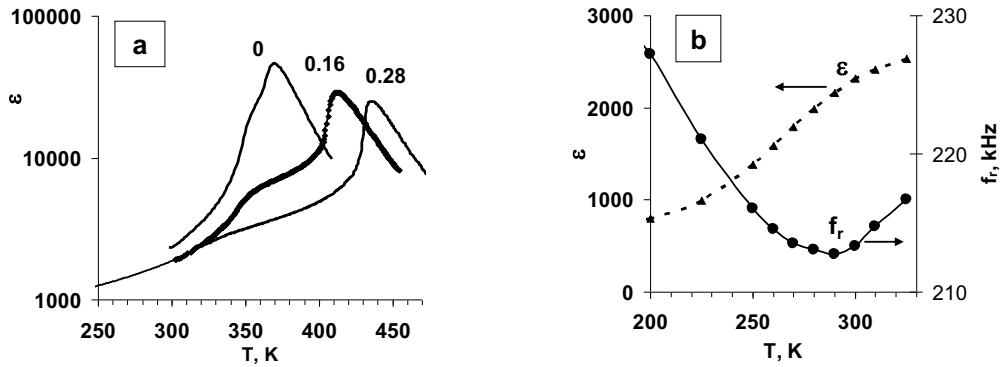


Figure 3 (a) Temperature dependences of permittivity ϵ' measured at 1 kHz for some PFN-xPZT compositions. Numbers at the curves correspond to x values. (b) Anomalies of the $\epsilon'(T)$ and resonance frequency corresponding to Rh-T phase transition for PFN- 0.28PZT composition.

Dependence of magnetization M on temperature for PFN measured on heating after zero field cooling (ZFC) exhibits a maximum at $T_g \approx 12$ K and a bump at $T_N \approx 130$ K (Fig.2b). For PFN- xPZ compositions with $x \geq 0.05$ only the low-temperature maximum is observed in the $M(T)$ curves (Fig.2b). This is typical for solid solutions of multiferroics [2, 8]. The temperature T_g of the $M(T)$ maximum for PFN- 0.05PZ is higher than that for PFN, however in the $x > 0.05$ compositional range T_g decreases gradually with x . Thus $T_g(x)$ dependence for the PFN-xPZ compositions has a maximum at $x \approx 0.05-0.07$. As was already mentioned above, a similar increase of T_g with x growing was observed previously for the PFN-xPT ceramics in the $x < 0.1$ compositional range [2, 8]. This increase was attributed to a decrease of the lattice parameter $\tilde{a}$ with x and a subsequent increase of the magnetic coupling [2]. However in both PFN-xPZ and PFN-xPZT systems $\tilde{a}$ increases with x (Fig. 2a) and such explanation is inappropriate. It is worth noting that a maximum in the $T_g(x)$ dependence was observed for the PFN-BaFe $_{1/2}$ Nb $_{1/2}$ O $_3$ [8] and PbFe $_{1/2}$ Ta $_{1/2}$ O $_3$ - PbTiO $_3$ [13] solid solutions where $\tilde{a}$ also increases with x . We suppose that the observed increase of T_g in all these systems at small x values is a result of the increase of the average size of the confined percolation clusters, with x , because of the decrease of the strength of the infinite cluster [8].

Temperatures of magnetic phase transitions were determined from the abrupt drop in the temperature dependence of the magnitude η of Mossbauer spectra intensity within the 0-1.2 mm/s velocity range normalized to its value at 300 K [3]. This method was successfully used previously to determine values of T_N in several multiferroics and their solid solutions and the results obtained were very similar to the data obtained by traditional methods such as the magnetization measurements (see Refs. 3, 9, 13 and references therein).

The results of dielectric, Mossbauer and magnetization studies for PFN-xPZ and PFN-xPZT solid solution system are summarized in Figs. 1b and 1c. One can see that the results obtained are very similar to those for PFN-xPT system (Fig.1a). According to Mossbauer data, at low x values T_N rapidly decreases as x grows. Lowering of T_N with x in both systems is quite expectable due to dilution of the magnetic subsystem. However above a certain compositional threshold ($x \approx 0.05-0.1$)

fast lowering of T_N with the increase of x stops and a new magnetic state with comparatively high (~ 50 K) transition temperature becomes stable in a rather wide compositional range. According to a large difference between $M(T)$ curves measured in the ZFC and FC modes, magnetic state stable at $x > 0.05-0.1$ seems to be a spin-glass-like one. In all the systems studied T_g values for compositions with $x > 0.05-0.1$ are lower by about 20 K than those determined from the Mossbauer studies. This difference seems to be caused by the fact that the upper limit of the spin relaxation rates in these samples is above the characteristic Mossbauer time [14]. Similar behavior was already reported for $\text{PbFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ [15] and for $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions [13].

Thus highly-resistive Li-doped PFN-xPZ and PFN-xPZT ceramics were fabricated. Dilution of Fe sublattice by Zr or (Ti,Zr) lowers the Neel temperature T_N . However above a certain compositional threshold ($x \approx 0.05-0.1$) fast lowering of T_N stops and a new magnetic state stable in a rather wide compositional range arises. Large difference between the zero-field cooled and field-cooled magnetization curves as well as between the temperature of magnetic phase transition determined from Mossbauer studies and the temperature T_g of the ZFC magnetization curve maximum for compositions with $x > 0.05-0.1$ implies that this state is a spin glass.

We suppose that both the maximum of the $T_g(x)$ dependence and a change of the slope of $T_N(x)$ dependence at $x \approx 0.05-0.1$ are due to the percolation phase transition in the PFN-xPZ, PFN-xPZT and PFN-xPT solid solution systems. Similar transition was revealed recently in the $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ – PbTiO_3 solid solution system [13].

References

1. Kleemann W., Shvartsman V.V., Borisov P., Kania A. // Phys Rev Letters 2010.V.105.P. 257202.
2. Singh S.P., Yusuf S.M., Yoon S., Baik S., Shin N., Pandey D. // Acta Mater. 2010.V.58.P. 5381.
3. 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.
4. Laguta V.V., Rosa J., Jastrabik L., Blinc R., Cevc P., Zalar B., Remskar M., Raevskaya S.I., Raevski I.P. // Mater Res Bull 2010.V.45.P. 1720.
5. 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.
6. Falqui A., Lampis N., Geddo-Lehmann A., Pinna G. // J Phys Chem B 2005.V.109.P. 22967.
7. 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 Physics 2013.V.113.P. 074105.
8. 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.
9. 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.
10. Sitalo E.I., Raevski I.P., Lutokhin A.G., Blazhevich A.V., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Zakharov Yu.N., Malitskaya M.A., Titov V.V., Zakharchenko I.N. // IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Control 2011.V.58.P. 1914.
11. Zakharov Yu.N., Raevskaya S.I., Lutokhin A.G., Titov V.V., Raevski I.P., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Emelyanov A.S., Pavelko A.A. // Ferroelectrics 2010.V.399.P. 20.
12. Marbeuf A., Bavez J., Demazeau G. // Rev. Chim. Miner 1974.V.11.P. 198.
13. 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. Science 2014.V.49.P. 6459.
14. Campbell I.A. // Hyperfine Interactions 1986.V.27.P. 15.
15. Albanese G., Watts B.E., Leccabue F., Diaz Castanon. S. // J. Magn. Magn. Mater. 1998.V.184.P. 337.

STUDIES OF DYNAMIC FATIGUE EFFECT ON DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF SOFT PIEZOELECTRIC $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ CERAMICS

A.F. Semenchov¹, I.P. Raevski¹, S.I. Raevskaya¹, T.A. Minasyan¹, S.P. Kubrin¹, H. Chen², C-C Chou³, M.A. Malitskaya¹, V.V. Titov¹

¹*Research Institute of Physics and Physical Faculty, Southern Federal University, Stachki Ave. 194, 344090, Rostov-on-Don, Russia. igorraevsky@gmail.com*

²*Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau, China*

³*National Taiwan University of Science and Technology, Keelung Road, 43, 106, Taipei, Taiwan*

Electric dynamic fatigue (EDF), - a gradual degradation of switchable polarization under electrical cycling of ferroelectrics limits greatly the applications of ferroelectrics. In the present work we study the effect of EDF on polarization loops, pyroelectric and dielectric responses of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ceramics. We suppose that dynamic fatigue in these ceramics is due to space-charge effects. Free charge carriers screen external electric field at domain boundaries. As a result, some domains are excluded from the process of polarization switching, and the number of such pinned domains increase in the course of cycling.

The work was partially supported by the Ministry of education and science of Russian Federation (research projects 2132 and 3.1137.2014K), Southern Federal University (grant No. 213.01-2014/012-VG.), and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

Electric dynamic fatigue (EDF) of ferroelectric materials comes out at multiple polarization switching by the action of bipolar electric field exceeding the coercive field E_c [1-14]. EDF results in decrease of macroscopic polarization P , and changes of thermal, dielectric and electromechanical properties. This kind of instability imposes significant limitations on the ability of practical application of ferroelectrics in devices based on the effect of the polarization switching (for example, non-volatile memory cells, shift registers) and other practically important devices based on ferroelectric materials [2-7]. The effect of fatigue can be triggered by numerous factors, including both internal characteristics of materials and external conditions. Internal characteristics are the composition and microstructure of the bulk material or thin films; external conditions include state of the surface, electrodes, and the temperature as well as the frequency, intensity and type of the applied field [5-8]. Various mechanisms are suggested to explain EDF in ferroelectric (single-crystal, ceramic, thin film) materials however, a comprehensive understanding of this phenomenon has not been reached, so far. At the same time, it is generally accepted that EDF is a result of a complex interaction of electrical, mechanical and electrochemical processes [2-8]. Space-charge processes lead to screening of the external electric field in the regions, close to electrodes, and at grain boundaries, weakening external fields action in the bulk of material and thereby preventing the polarization switching. As a result, a system of non-switched, so-called "opposite" domains is gradually formed in the material. Their walls are inclined under some angle with respect to the direction of the vector of spontaneous polarization P_s and consequently such domain walls are charged. Free charges screen the domain walls and stabilize them, leading to the formation of the "frozen" domains. With increasing of the number of polarization switching cycles the number of "frozen" domains increases and the value of switching polarization decreases [6-10].

Electromechanical effects, are the consequences of significant local mechanical stresses, arising because of incompatibility of piezoelectric strain at the boundaries of the electrodes, grains and "frozen" domains. These effects generate point and extended defects in the crystal structure. Interaction of these defects leads to formation of micro-cracks which can grow during cycling to macro-cracks [2, 6-13]. In Ref. [14] microscopic a-domains at the side walls and micro-cracks at the front walls of "frozen" domains, were identified, in fatigued PbTiO_3 single crystals, which clearly indicates the presence of electromechanical effects. In the bulk polycrystalline ferroelectric materials, such effects should appear, mostly, because of disoriented grains. Micro-cracking leads to a decrease of electric field in the bulk of ceramics, complicating polarization switching, whereby, with the increasing of the number of micro-cracks, the value of polarization decreases.

Electrochemical processes lead to formation of clusters of point defects [2]. Their role in the EDF, seems to be the same as that of the space-charge processes.

In this paper we present the results of EDF studies for some of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, (PFN-xPT) solid solution ceramic compositions.

Ceramic samples of PFN-xPT solid solution compositions ($x=0$ and $x=0.08$) were prepared by the solid-state reaction route using high-purity Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 and PbO . Both compositions were doped with 1 wt. % of Li_2CO_3 . This additive promotes formation of the perovskite phase and reduces dramatically the conductivity of PFN-based ceramics [15]. The synthesis was carried out at 900°C for 2 hours. The samples for the final sintering were pressed at 1000 kg/cm^2 using 3% water solution of the polyvinyl alcohol as a plasticizer. The final sintering was performed at $1020\text{--}1070^\circ\text{C}$ for 2 hours in the closed alumina crucible. Weight losses during sintering appeared to be less than 1 wt.%. The sintered ceramics had a high density (about 93-96 % of the theoretical one) and their mean grain size was $6\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$.

X-ray phase analysis was performed using DRON-3 diffractometer and Co-K_α radiation. The electrodes for dielectric measurements were deposited on the grinded disks of 9 mm in diameter and of 0.9 mm in height by firing on the silver past at 500°C . Dielectric studies were carried out in the $10^2\text{--}10^6\text{ Hz}$ range in the course of both heating and cooling at a rate of $2\text{--}3^\circ\text{C/min}$ with the aid of a Wayne Kerr 6500B impedance analyzer. Pyroelectric current was measured in a quasistatic regime on heating at a constant rate of 3°C/min .

Fatigue was estimated from the rate of degradation of the remnant polarization P_r , determined from the dielectric hysteresis loops measured using the Sawyer–Tower oscilloscope method at 50 Hz. The samples were placed between two spherical metal clamps serving as electrical contacts. The setup was immersed in silicone oil to avoid arcing and to enhance heat dissipation from the sample during cycling. Fatigue cycling was carried out by application of a sinusoidal ac electric field having a frequency of 50 Hz. The cycling field amplitude was steadily increased from zero to the maximum value within 3 s and was decreased in a similar fashion and at a similar rate after the respective number of switching cycles N . In all the experiments the maximal cycling field amplitude was 2 times larger than the value of the coercive field E_c of the initial hysteresis loop.

Room-temperature X-ray diffraction studies have shown that all the fabricated Li-doped PFN-xPT ceramic compositions are single-phase, and have a perovskite structure. The symmetry of PFN-0.0PT ceramics was rhombohedral while that of PFN-0.08PT composition was tetragonal in good agreement with the literature data [15].

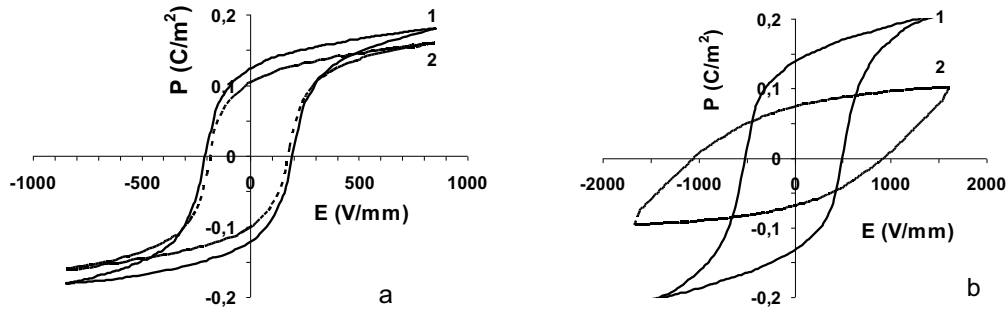


Fig.1 Effect of dynamic fatigue on dielectric hysteresis loops measured at 50 Hz for (a) PFN-0.0PT and (b) PFN-0.08PT ceramics.

Before cycling. 2. After $6 \cdot 10^6$ switching cycles

Figure 1 illustrates the change in the shape of dielectric hysteresis loops for the PFN-xPT samples with different content of lead titanate PbTiO_3 after $6 \cdot 10^6$ switching cycles. One can see that while the hysteresis loop for PFN-0.0PT composition only slightly reduces in height, staying saturated, the loop for PFN-0.08PT composition changes dramatically, indicating a decrease in remnant polarization P_r . This difference seems to be due to rhombohedral structure of PFN at room temperature, with relatively small value of homogeneous spontaneous deformation parameter (a relative elongation of the prototype unit cell along the polar axis) [16] $\delta_{\text{Rh}} \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ in comparison with $\delta_{\text{T}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ for tetragonal PFN-0.08PT composition. Small value of homogeneous deformation

parameter is one of the signs of soft ferroelectric ceramics [16]. This difference in δ values may explain why polarization switching occurs easier in rhombohedral ferroelectric compositions than in the tetragonal ones.

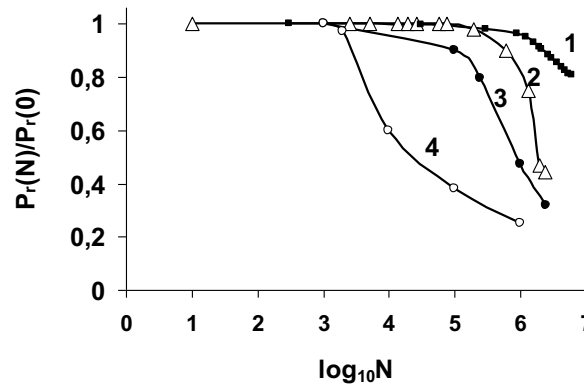


Fig.2 Evolution of normalized remnant polarization determined from the dielectric hysteresis loop during bipolar electric cycling for several piezoelectric ceramics. The ratio of the amplitude of the applied ac electric field E_m and the coercive field E_C for each composition is shown in parentheses.

1. PFN-0.0PT ($E_m=2 E_C$).
2. PFN-0.08PT ($E_m=2 E_C$).
3. $\text{Pb}_{0.99}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.47}(\text{Ni}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})_{0.08}]\text{O}_3$ ($E_m=2 E_C$). [12].
4. PCR-7M ($E_m=1.5 E_C$) [13].

Figure 2 shows relative remnant $P_r(N)/P_r(0)$ polarization dependences on the number N of switching cycles. As one can see in Fig.2, for both PFN-xPT compositions studied dynamic fatigue does not occur until the number of switching cycles reaches $\approx 10^5$, while on further increase of N the values of P_r , begin to decrease. Interestingly, both PFN-xPT compositions appear to be more stable with respect to dynamic fatigue during polarization switching as compared with the soft PZT-based piezoelectric ceramics [12,13].

Figure 3 illustrates the effect of fatigue on the temperature dependencies of dielectric permittivity ϵ and pyroelectric current for PFN-0.08PT ceramics. One can see that both pyroelectric and dielectric properties also exhibit a degradation in the course of cycling. In contrast to the data of Ref.[12], grinding off the 0.1 mm-thick surface layers from the fatigued PFN-0.08PT sample did not lead to the recovering of the initial $\epsilon(T)$ curve. This fact implies that the fatigued regions of the sample are not located near the electrodes. Such behavior seems to correspond to the fatigue mechanism, according to which the domain walls are fixed by space charge injected from the electrode, forming the so-called frozen domains. The number of these frozen domains increases with switching cycles. In order to evaluate the fraction of the sample's volume distorted by the local electric fields arising during the cycling experiments we tried to use Mossbauer spectroscopy, as the quadrupole splitting of doublet in Mossbauer spectrum may be influenced by such fields.

At room temperature Mossbauer ^{57}Fe spectra of both initial and fatigued PFN-0.08PT samples were doublets. The values of both quadrupole splitting (≈ 0.4 mm/s) and isomer shift (≈ 0.4 mm/s) relative to metallic iron) corresponded to the Fe^{3+} ions located inside the oxygen octahedra of the perovskite lattice [17]. This result corroborates the data of the X-ray photoelectron studies showing for PFN single crystals and ceramics the presence of only trivalent iron within the sensitivity of the method [18]. The value of quadrupole splitting of doublet in Mossbauer spectrum appeared to be practically the same for both initial and fatigued PFN-0.08PT samples indicating that local electric fields arise only in a very small part of the sample's volume.

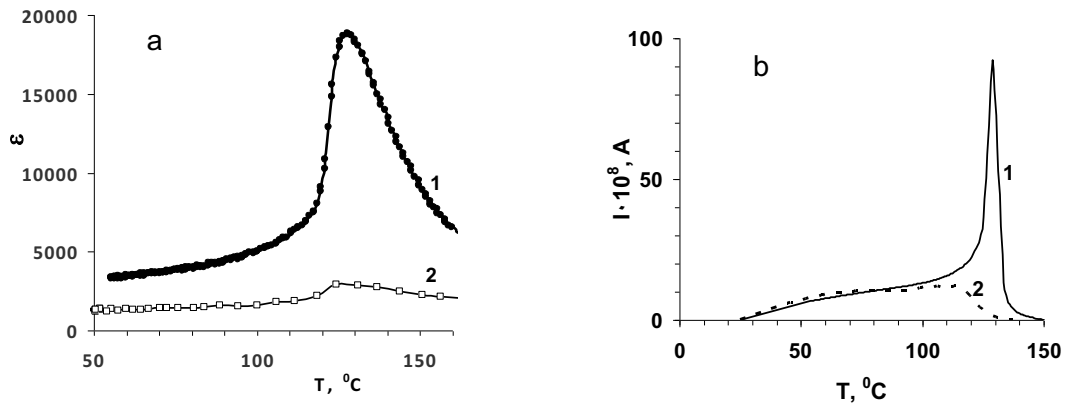


Fig.3 The impact of dynamic fatigue ($4.4 \cdot 10^6$ switching cycles) on (a) dielectric permittivity and (b) pyroelectric current for PFN-0.08PT ceramics.

1. Before cycling. 2. After $6 \cdot 10^6$ switching cycles

Dynamic fatigue effect was studied for PFN-0.0PT and PFN-0.08PT ceramic compositions. We found out that in the samples studied fatigue does not occur until $\sim 10^5$ switching cycles. We suppose that dynamic fatigue in PFN-PT ceramics is due to space-charge effects. Free charge carriers screen external electric field at domain boundaries of non-switched domains, stabilizing them. As a result, some domains are excluded from the process of polarization switching, and the number of such pinned domains increase in the course of cycling.

As compared with the soft PZT-based piezoelectric ceramics, the PFN-xPT compositions appear to be more stable with respect to dynamic fatigue during polarization switching.

References

1. Burfoot J.C., Taylor G.W. Polar Dielectrics and Their Applications. The Macmillan Press LTD, N.-Y. 1979. 526p.
2. Lupascu D.C. Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues. Springer, Heidelberg, 2004. 228p.
3. Duiker H.M., Beale P.D., Scott J. F., et al.// J. Appl. Phys. 1990. V.68. P.5783.
4. Ozgul M., Takemura K., Troler-McKinstry S., Randall C.A.// J.Appl. Phys 2001.V.89. P.5100.
5. Robels U., Arlt G. J.// Appl. Phys.1993. V.73.P. 3454.
6. Cao H., Evans A.G.// J. Am. Ceram. Soc. 1994.V.77.P. 1783.
7. Kim S.-J., Jiang Q.// Smart Mater. Struct. 1996.V.5.P. 321.
8. Zhu T., Fang F., Yang W.// J. Mater. Sci. Let. 1999.V.18. P. 1025.
9. Nuffer J., Lupascu D.C., Rödel J.// J. Eur. Ceram. Soc. 2001.V.21.P. 1421.
10. Nuffer J., Lupascu D.C., Rödel J. // Acta Mater. 2000.V.48.P. 3783.
11. Zhang Y., Lupascu D.C., Aulbach E., Baturin I., Bell A., Rödel J.// Acta Mater. 2005.V.53.P. 2203.
12. Verdier C., Morrison F.D., Lupascu D.C., Scott J.F.// J. Appl. Phys. 2005.V.97.P. 024107.
13. Gavril'yachenko V.G., Kuznetsova E.M., et al.// Phys. Solid State 2006.V.48.P. 1149.
14. Semenchov A.F., Gavril'yachenko V.G., et al.// Phys. Solid State 2006.V.48.P. 1146.
15. Sitalo E.I., Raevski I.P., Lutokhin A.G., et al.// IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Control 2011.V.58.P. 1914.
16. Fesenko, E.G Perovskite family and ferroelectricity. Atomizdat, Moscow, 1972. 278p.
17. Raevski, I.P., Kubrin, S.P., Raevskaya, S.I., et al.// Ferroelectrics 2008.V.373.P. 121.
18. Kozakov A.T., Kochur A.G., Gogolev K.A., et al.// J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2011.V.184.P. 16.

VIOLATION OF HADAMARD CORRECTNESS CONDITIONS IN DIELECTRIC SPECTROSCOPY

A.V. Turik

Scientific-Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
turik@sfedu.ru

The inverse ill-posed problems of dielectric spectroscopy are considered. It is shown, that violation of Hadamard conditions of correctness results not only in quantitative, but also in qualitative change of the function of distribution of relaxation times for very poorly differing spectra. Some examples are reduced.

Introduction

Problems of mathematical modeling can be divisible into two classes: direct problems for which for the known reasons it is necessary to define consequences, and inverse problems in which it is required to find the reasons under the known information on object of research [1]. The inverse problems have the wide scope of application, however practically all inverse problems are ill-posed ones, and their decision by standard methods is impossible. The problem is called as correct on Hadamard [1] if the following conditions are satisfied: 1) the solution exists for all initial data; 2) the solution is unique; 3) the solution is tolerant to small perturbation of initial data. If at the least one of these conditions is not carried out, the problem is ill-posed.

The method of regularization algorithm is fundamental for theories and methods of the approximate solution of the ill-posed problems. Especially wide application has received the Tikhonov regularization method, based on introduction so-called smoothing functional [1]. The Tikhonov regularization method is used in dielectric spectroscopy for a finding the function $f(\tau)$ of distribution of relaxation times τ in the case of dielectrics with the non-Debye spectra [2, 3].

Theory

According to [2, 3], for non-interacting relaxation oscillators dependences of the real $\varepsilon'(\omega)$ and imaginary $\varepsilon''(\omega)$ parts of the complex permittivity $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ on $f(\tau)$, static ε_s and high-frequency ε_∞ permittivities, and circular frequency of alternating electric field $\omega = 2\pi\nu$ are expressed by means of Fredholm integral equations of the first kind:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1, \quad (1)$$

where γ is the dc conductivity, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m is the electric constant. However thus there is an insuperable difficulty connected with necessity to use the frequency dependences of both real $\varepsilon'(\omega)$, and imaginary $\varepsilon''(\omega)$ parts of the complex dielectric permittivity $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Therefore all authors of known to us publications use only dependence $\varepsilon''(\omega)$, ignoring that circumstance, that use $\varepsilon'(\omega)$ can gave rise to absolutely another, than in the case $\varepsilon''(\omega)$, distribution functions. Besides, conditions 2 and 3 are not satisfied, that is illustrated in Figs. 1 and 2.

Results and discussion

Thus, it is apparent from Figs. 1 and 2 that insignificant errors in experimental data (curves 3, 4 instead of curves 1, 2 in Fig. 2) can result in cardinal changes $f(\tau)$ (curve 2 instead of curve 1 in Fig. 1). Instead of asymmetric parabolic function of distribution of relaxation times with minimum (curve 1 in Fig. 1) we can obtain asymmetric parabolic function with maximum (curve 2 in Fig. 1). Therefore, although the solution of Eq. 1 exists, it is not tolerant to small perturbation of initial data. In addition, the solution is not unique. So the problem is ill-posed one.

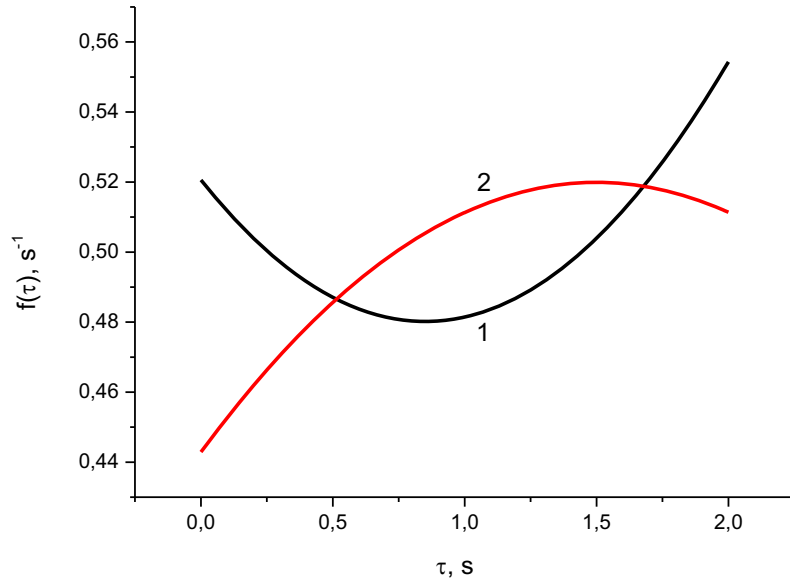


Fig. 1 - Asymmetric parabolic functions of distribution of relaxation times.

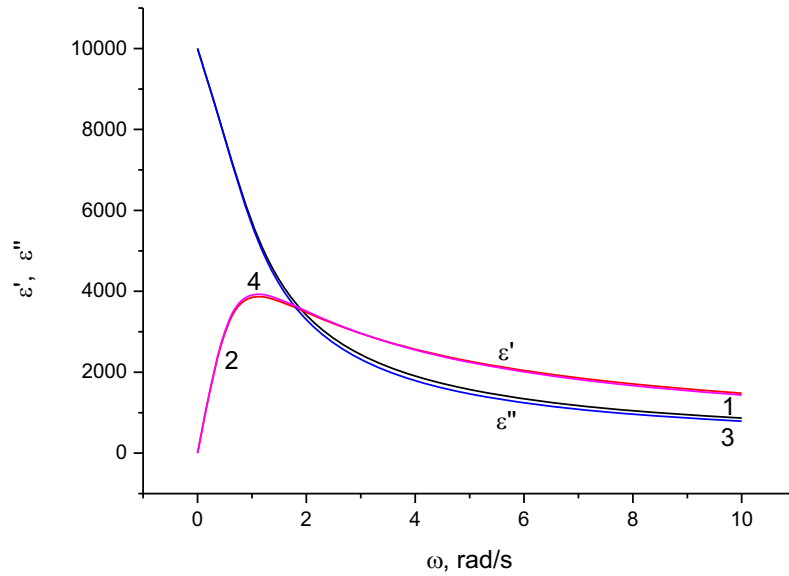


Fig. 2 - Frequency dependences of the real ε' (1, 3) and imaginary ε'' (2, 4) parts of dielectric permittivity, calculated from Fig. 1 for curves 1 and 2, respectively.

As another example we discuss the problem of the two-component statistical mixture. The ceramic statistical mixture is represented the material with chaotic distribution of crystallites. For its investigation the self-consistent effective medium method that describes the macroscopic properties of composite materials [4] is used. Corresponded data are shown in Figs. 3 and 4. In Fig. 3 the results of solution of direct problem by means of fitting function of distribution of relaxation times are shown [5]. The function has a deep minimum at the center of the interval of existing of the relaxation times. In Fig. 4 the results of solution of inverse problem are reduced. Both functions of distribution have well-defined maxima, i.e. they differ noticeably from the function in Fig. 3.

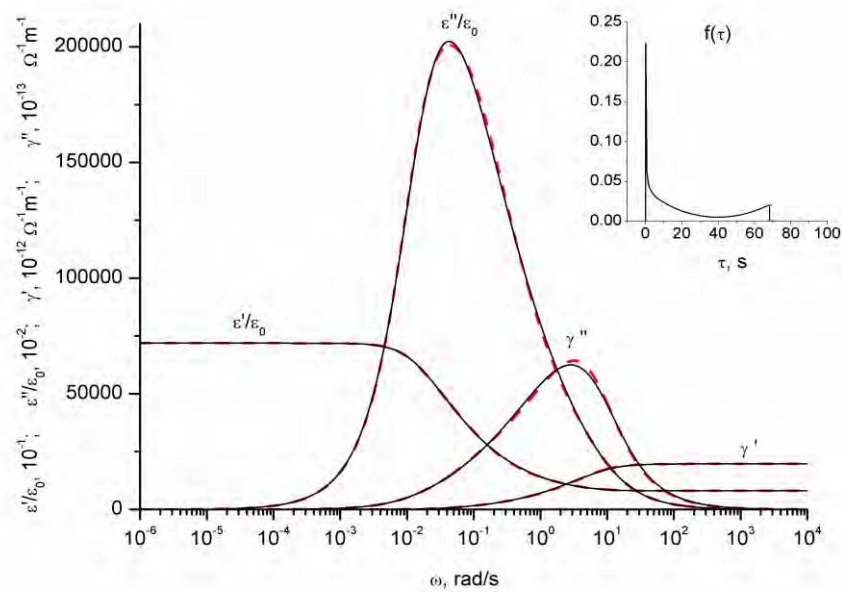


Fig. 3 - Calculated (solid lines) and restored (dotted lines) frequency dependences of the real and imaginary parts of dielectric permittivity (ε' and ε'') and the conductivity (γ' and γ'') of the 3D statistical mixture PCR-73 – polyethylene for the concentration of the conducted component $\theta_2 = 1/2$. The function of distribution of relaxation times is showed in insert.

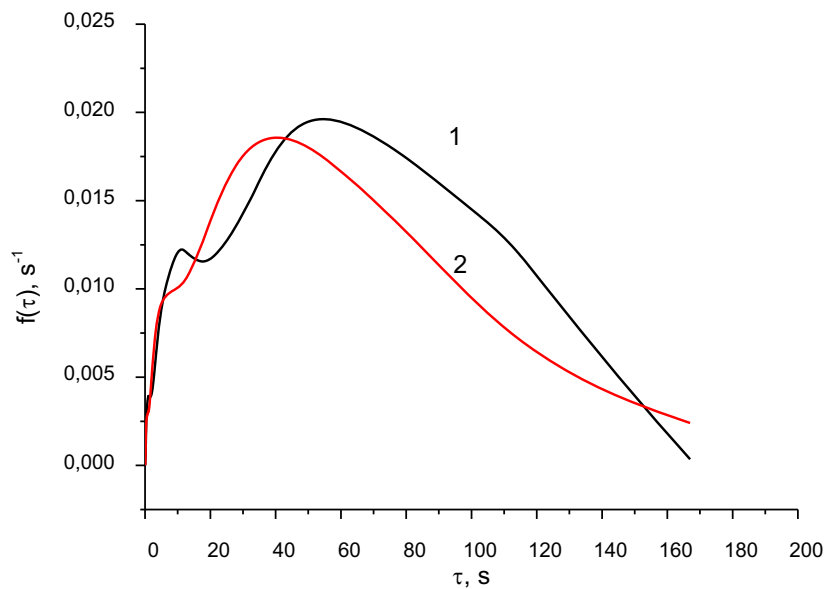


Fig. 4 - Functions of distribution of relaxation times obtained by using the Tikhonov regularization method for ε' (curve 1) and ε'' (curve 2).

Conclusions

The violation of Hadamard conditions of correctness results in qualitative change of function of distribution of relaxation times for differing dielectric spectra.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the RF within the Research Unit Program No 1927 (Project No 213.01-11/2014-21).

References

1. *Tikhonov A.N., Arsenin V.Y.* Solution of ill-posed problems. Washington: Winston & Sons, 1977.
2. *Fröhlich H.* Theory of dielectrics: Dielectric constant and dielectric loss. Oxford: Clarendon, 1958.
3. *Brown W.F.* Dielectrics. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer-Verlag, 1956.
4. *Wang M., Pan N.* Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials. // Materials Science and Engineering. Reports: A Review Journal, 2008. V. 63. No 1. P. 1-30.
5. *Turik A.V., Garmashov S.I.* // Phys. Sol. State, 2011. V. 53. P. 1194.

RETARDATION AND RELAXATION IN RESONANCE DIELECTRIC SPECTRA

A.V. Turik

Scientific-Research Institute of Physics, Southern Federal University, 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 τ and one circular frequency ω_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, 2]. The relation between the average retardation and relaxation time constants $\tau_e / \tau_M = \varepsilon_s / \varepsilon_\infty$, where ε_s and ε_∞ 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 $\tau_e / \tau_M > \varepsilon_s / \varepsilon_\infty$ is characteristic for non-Debye relaxation spectra [3]. However in the case of resonance spectra only ε 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

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^t E(u) \alpha(t-u) du. \quad (1)$$

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 τ and one circular frequency ω_0 that do not depend on time, but can depend on the temperature):

$$\alpha(t) \propto e^{-t/\tau} e^{i\omega_0 t} \quad (2)$$

Differentiation D with respect to time t allows transforming the integral equation (1) to the differential one

$$\frac{\tau}{-1 + i\omega_0 \tau} \frac{d}{dt} (D - \varepsilon_\infty E) + (D - \varepsilon_\infty E) = \frac{\tau}{-1 + i\omega_0 \tau} \alpha(0) E. \quad (3)$$

To define $\alpha(0)$, $\alpha(t)$ at initial time, it is possible using a special case of balance in constant electric field. Thus

$$\frac{d}{dt} (D - \varepsilon_\infty E) = 0, \quad D = \varepsilon_s E, \quad \alpha(0) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} (-1 + i\omega_0 \tau). \quad (4)$$

It allows receiving the equation

$$\frac{\tau}{-1 + i\omega_0 \tau} \frac{d}{dt} (D - \varepsilon_\infty E) + (D - \varepsilon_\infty E) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E \quad (5)$$

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)

$$\tau_\varepsilon \frac{d}{dt} (D - \varepsilon_s E_0) + (D - \varepsilon_s E_0) = 0, \quad \tau_\varepsilon = \frac{\tau}{-1 + i\omega_0 \tau}, \quad (D - \varepsilon_s E_0) \propto e^{-t/\tau} e^{-i\omega_0 t}, \quad (5)$$

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)

$$\tau_M \frac{d}{dt} (E - D_0 / \varepsilon_s) + (E - D_0 / \varepsilon_s) = 0, \quad \tau_M = \frac{\tau}{-1 + i\omega_0 \tau} \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}, \quad (6)$$

$$(E - D_0 / \varepsilon_s) \propto e^{-t/\tau_D} e^{-i\omega_D t}, \quad \tau_D = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau, \quad \omega_D = \omega_0 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}$$

i.e. the voltage on the condenser plates exponentially, with oscillations, decreases with time.

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 Debye dielectrics but also for resonance spectra with one relaxation time τ and one circular frequency ω_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 supported by the Ministry of Education and Science of the RF within the Research Unit Program No 1927 (Project No 213.01-11/2014-21).

References

1. Fröhlich H. Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford: Clarendon, 1958.
2. Brown W.F. Dielectrics. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer-Verlag, 1956.
3. Jäckle J., Richert R. // Phys. Rev. E, 2008. V. 77. P. 054402.

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА В 4-Х КОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
0.98(xPbTiO₃ - yPbZrO₃– zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃
А.Г. Абубакаров¹, А.А. Павелко¹, Л.А. Шилкина¹, М.Б. Мануилов², Ю.М. Нойкин²,
Л.А. Резниченко¹, С.А. Зейлингер².**

¹Научно-исследовательский институт физики

Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону

²Физический факультет Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону

E-mail: abubakarov12@mail.ru

Аннотация

Установлено, что в многокомпонентной системе твердых растворов (ТР) состава 0.98(xPbTiO₃ - yPbZrO₃– zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃ (1 - 5 - разрезы) максимальные значения |S₂₁| достигаются вблизи или внутри морфотропных областей. Выбраны перспективные среды для создания на их основе материалов с высокими показателями поглощения ЭМ – излучения в широкой области частот.

**MICROWAVE PROPERTIES OF FOUR COMPONENT SYSTEM 0.98(xPbTiO₃ -
yPbZrO₃– zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃**

**A.G. Abubakarov¹, A.A. Pavelko¹, L.A. Shilkina¹, M.B. Manuilov², Y. M. Noykin²,
L.A. Reznichenko¹, S.A. Zeilinger².**

¹Research Institute of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don

²Department of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don

E-mail: abubakarov12@mail.ru

Abstract

It was found that in a multicomponent solid solutions composition of 0.98(xPbTiO₃ - yPbZrO₃– zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃ (1 - 5 - cuts) the maximum values of |S₂₁| achieved near or inside morphotropic areas. Selected promising environment to create on their basis of materials with high absorption of electromagnetic radiation in a wide range of frequencies.

1. Введение

В настоящее время в связи с интенсивным развитием микроволновых средств связи отмечается значительный прогресс в области исследований и разработок функциональных керамик, составляющих основу элементов и узлов СВЧ-электроники [1]. Среди них перспективны многокомпонентные сегнетоэлектрические среды на базе сегнето (PbTiO₃)-антисегнетоэлектриков (PbZrO₃), релаксоров (PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃). Наблюдающееся в последнее время резкое усложнение электронных устройств существенно расширяет как сферу применения подобных материалов, так и рабочие интервалы оказываемых на них внешних воздействий, накладывая, в то же время, всё более жесткие требования к их характеристикам. К последним относится возможность эксплуатации названных сред при сверхвысоких частотах переменного электрического поля, а также создания на их основе интеллектуальных материалов, характеризующихся высокими радиопоглощающими свойствами. Известная зависимость их макрооткликов от состава и кристаллической (фазовой) структуры делает необходимым установление соответствующих корреляционных связей. Это и стало предметом настоящего исследования.

2. Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили твердые растворы (ТР) четырехкомпонентной системы 0.98(xPbTiO₃ (PT) - yPbZrO₃ (PZ) – zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃.

На рис. 1, а представлен тетраэдр составов указанной системы, а на рис. 1, б – в виде треугольника Гиббса показано исследованное сечение тетраэдра с выделенными 1 – 5

разрезами, соответствующими содержанию PMN (1, 2) и PZ (3, 4) 5 и 15 мол.%, соответственно, и равному соотношению концентраций PMN и PbZrO_3 (5).

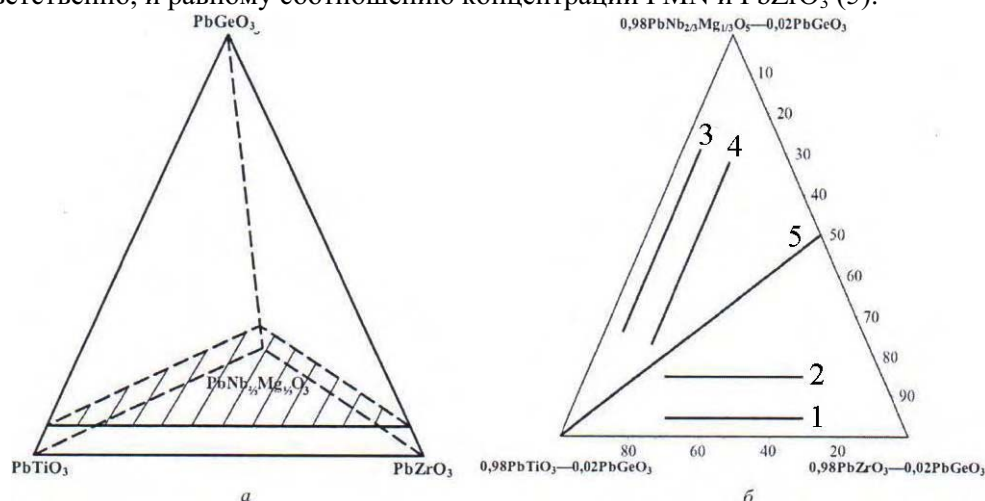


Рис. 1 Тетраэдр составов системы PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - PbGeO_3 (а) и исследованное сечение системы (треугольник Гиббса) $0.98(\text{xPbTiO}_3\text{-y PbZrO}_3\text{-zPbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$ (б); 1 – 5 – разрезы системы.

Керамика ТР системы получена по обычной керамической технологии из порошков, синтезированных методом твердофазных реакций с использованием оксидов PbO , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MgO , GeO_2 обжигом в две стадии с промежуточным помолотом для достижения полноты прохождения реакции и в одну стадию с использованием колумбита MgNb_2O_6 . Последний предварительно синтезирован из Nb_2O_5 и MgO в две стадии при $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, $T_2 = 1100^\circ\text{C}$, $\tau_1 = \tau_2 = 4$ ч. Для получения керамик ТР I разреза, основу которых составляют оксиды TiO_2 и ZrO_2 , осуществлен твердофазный двухстадийный синтез при температурах $T_1 = T_2 = 850^\circ\text{C}$ и временах изотермической выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 5$ ч с последующим спеканием при $T_{\text{сп}} = 1220 - 1240^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч. Синтез порошков остальных разрезов системы производился в одну стадию при $T = 900 - 1000^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч с использованием колумбита MgNb_2O_6 . Режимы спекания ТР II и III разрезов системы: $T_{\text{сп}} = 1200 - 1220^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч; IV и V: $T_{\text{сп}} = 1220 - 1240^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч и $T_{\text{сп}} = 1240 - 1260^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч, соответственно. Далее образцы подвергались механической обработке, которая заключалась в резке спечённых столбиков ($\phi 10 \text{ мм} \times h 15 \text{ мм}$) на диски $\phi 10 \text{ мм}$ и высотой (h) 1 мм.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 (FeK_α -излучение; Mn -фильтр; FeK_β - излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследовались объемные и измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик [2]. Определение измеренной ($\rho_{\text{изм.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане [3]. Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V - объем перовскитной ячейки в $\text{\AA}$. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{изм.}} / \rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$.

Для измерения диссипативных свойств ТР изученной системы использовалась установка на основе векторного анализатора цепей PNA E8363B компании Agilent Technologies (диапазон измерительных частот $f = 1 \text{ ГГц} - 11 \text{ ГГц}$) с микрополосковой линией (МПЛ), на которой устанавливается измерительный образец. МПЛ представляет собой проводник ленточного типа (полоска) прямоугольного сечения, расположенный на подложке с высокой диэлектрической проницаемостью, на обратной стороне которой находится заземлённая металлическая плоскость (экран). В качестве параметра, характеризующего СВЧ поглощение электромагнитного излучения объектами исследования, использовался элемент матрицы рассеяния $S_{21} = |S_{21}|e^{-j\phi_{21}}$, представляющий собой комплексный коэффициент передачи на выходе 2 (порт 2) при возбуждении входа 1 (порт 1) четырехполюсника (рис. 2).

Анализ показал, что в системе образуются три основные разнотипные фазы: кубическая (К), ромбоэдрическая (Рэ), тетрагональная (Т), при этом ФД каждого разреза имеют сложную структуру с последовательно происходящими фазовыми переходами (ФП), как правило, не напрямую, а через морфотропные области (МО) или промежуточные фазы (псевдокубическую (Пск), моноклинную (М)). Кроме того, внутри односимметричных полей отмечены многократные изменения фазовых состояний, с небольшими различиями в параметрах ячейки, сопровождающиеся возникновением многочисленных областей их сосуществования (ОСФС).

На рис. 4, а показаны спектры поглощения (зависимости $S_{21}(f)$) СВЧ-мощности, для всех пяти разрезов изученных образцов системы в диапазоне (1 - 11) ГГц. Из рисунков хорошо видно, что представленные спектры немонотонны с максимумами резонансного типа в интервале (3 ÷ 10.5 ГГц). На рис. 4 (б) показаны зависимости от x значений коэффициента передачи $|S_{21}|$, соответствующих максимуму поглощения (вносимых потерь) ТР в диапазоне частот (1 - 11) ГГц. Пунктирными линиями показаны границы фаз, фазовых состояний в системах, областей их сосуществования.

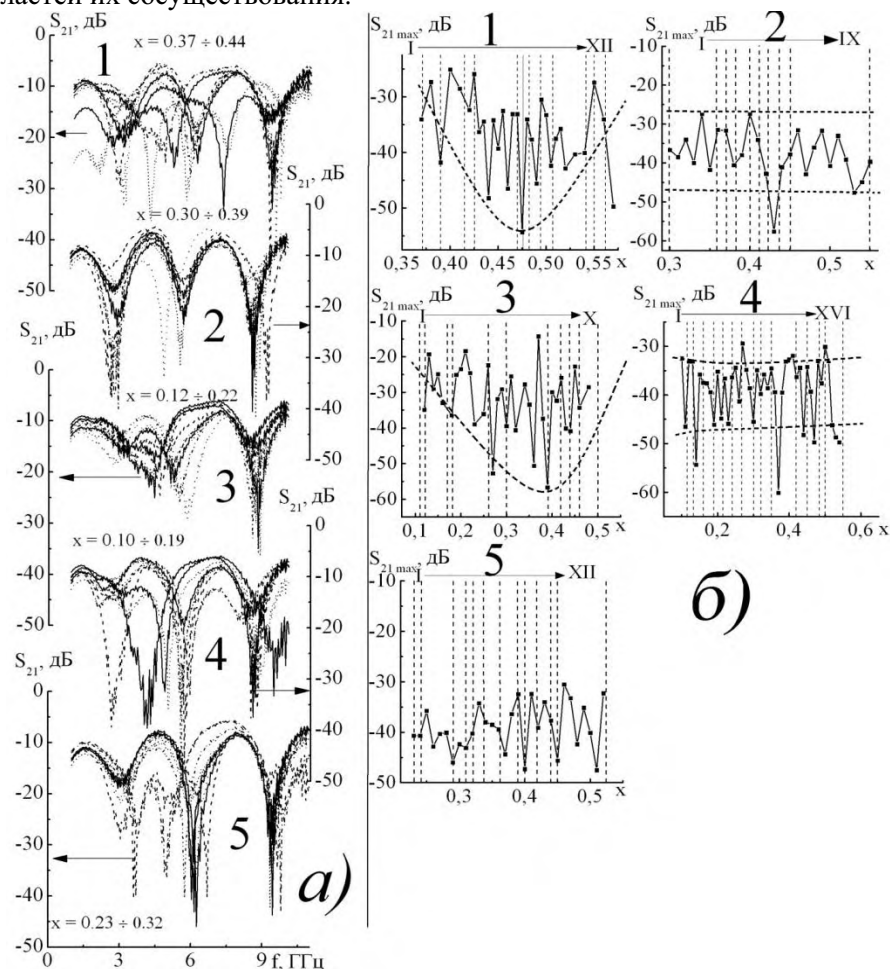


Рис. 4 Спектры поглощения СВЧ-мощности твердых растворов (а), зависимости $S_{21}(x)$ в системе (б) с наложением фазовой диаграммы. Римскими цифрами на графиках рис. 2 (б) указаны фазовые границы структур твердых растворов, расшифровка, которых приведена ниже: **1-й** разрез – I- P_{31} ; II- $P_{31}+P_{32}$; III- P_{32} IV- $P_{32}+P_{ск}$; V- $P_{32}+P_{ск}+T_1$; VI- $P_{ск}+T_1$; VII- T_1+T_2 ; VIII- T_2 ; IX- T_2+T_3 ; X- T_3 ; XI- T_3+T_4 ; XII- T_4 . **2-й** разрез - I- P_{31} ; II- $P_{31}+P_{32}$; III- P_{32} ; IV- $P_{32}+M$; V- $P_{32}+M+P_{ск}+T$; VI- $P_{32}+T+P_{ск}$; VII- $T+P_{32}(M)+P_{ск}$; VIII- $T+P_{ск}$; IX- T . **3-й** разрез - I- $K+P_{31}$; II- P_{31} ; III- $P_{31}+P_{32}$; IV- P_{32} ; V- $P_{32}+P_{ск}$; VI- $P_{32}+T_1+P_{ск}$; VII- $P_{ск}+T_1$; VIII- T_1 ; IX- T_1+T_2 ; X- T_2 . **4-й** разрез – I- P_{31} ; II- $P_{31}+P_{ск1}$; III- P_{32} ; IV- $P_{32}+P_{ск2}$; V- P_{33} ; VI- $P_{33}+P_{ск3}$; VII- P_{34} ; VIII- $P_{34}+P_{ск4}$; IX- $P_{34}+P_{ск4,5}$; X- $P_{34}+T_1+P_{ск5}$; XI- $P_{34}+T_1+P_{ск5}$; XII- $T_1+T_2+T_3+P_{ск5}$; XIII- T_2+T_3 ; XIV- T_4 ; XV- T_4+T_5 ; XVI- T_5 . **5-й** разрез - I- $P_{31}+P_{32}$; II- P_{32} ; III- $P_{32}+P_{33}$; IV- P_{33} ; V- $P_{33}+P_{34}$; VI- $P_{34}+M$; VII- $P_{34}+M+T_1+P_{ск}$; VIII- $M+T_1+P_{ск}$; IX- $T_1+P_{ск}$; X- T_1 ; XI- T_1+T_2 ; XII- T_2 .

Анализ рис. 4 показал, что характер изменения $|S_{21}|$ в ТР 1-го и 3-го разрезов идентичен (см. огибающие кривые) с максимальными $|S_{21}|$ в окрестности МО с сосуществующими фазами (для 1-го разреза - $\text{Пск}+\text{T} \rightarrow \text{T}_1+\text{T}_2$ и для 3-го разреза - $\text{Рэ}_2+\text{T}_1+\text{Пск} \rightarrow \text{Пск}+\text{T}_1$). ТР 2-го и 4-го разреза также похожи: $|S_{21}|$ колеблется (с большим разбросом значений $|S_{21}|$ в 4-м разрезе) около некоего среднего значения (см. выделенные пунктиром полосы) с «выбросом» $|S_{21}|$ в окрестности $x = 0.4$, соответствующей МО. Отличными от предыдущих ТР являются ТР 5-го разреза, в котором величина $|S_{21}|$ не формирует максимума ни при одном значении x , а колеблется в диапазоне (35 ÷ 45 дБ).

Наблюдаемое, несомненно, является следствием различий ФД каждого из разрезов системы. Их подобие в 1-м и 3-м разрезах определяет схожее поведение $|S_{21}|$ с максимальными значениями этого параметра в МО, где реализуется наибольшее количество межфазных границ и формируется наиболее заметная дефектная ситуация. ТР 2-го и 4-го разреза практически все неоднородны, так как кристаллизуются в сложной череде МО различного состава, что препятствует формированию экстремальной зависимости $|S_{21}|(x)$. Близко к этому и поведение $|S_{21}|$ в ТР 5-го разреза. Но в нём даже точно не отмечается максимум $|S_{21}|$ во всем концентрационном изменении составов ТР, что может быть связано с одинаковостью соотношений РМН и РТ на всём луче этого разреза.

Несмотря на указанные различия, можно отметить общую тенденцию формирования диссипативных свойств в рассматриваемой системе: наибольшее $|S_{21}|$ реализуется на границах устойчивости фаз и фазовых состояний, при этом максимумы $|S_{21}|$ характерны для ТР из МО, которые наиболее перспективны для атомарного конструирования радиопоглощающих материалов.

Выводы.

Установленные закономерности формирования диссипативных свойств изученных сложных композиций дают основание для выбора перспективных сред для создания на их основе материалов с высокими показателями поглощения ЭМ – излучения в широкой области частот.

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пирумов В.С., Алексеев А.Г., Айзикович Б.В., Новые радиопоглощающие материалы и покрытия // Зарубежная радиоэлектроника. 1994. № 4 – 5. С. 2 – 7.
2. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество . М.: Атомиздат. 1972. -248 с.
3. Государственный стандарт. Определение водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости ГОСТ 2409-95.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков Пер.с яп. М.: Энергия. 1976. -336 с.

СВЧ – ПОГЛОЩЕНИЕ В МОДЕЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ
А.Г. Абубакаров¹, М.Б. Мануилов², Ю.М. Нойкин², Л.А. Резниченко¹, А.А. Беда².

¹Научно-исследовательский институт физики

Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону

²Физический факультет Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону

E-mail: abubakarov12@mail.ru

Аннотация

Установлено, что в системах твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ максимальные значения диссипативного параметра $|\text{S}_{21}|$ достигаются в окрестности структурных неустойчивостей различной природы, что связано с развитием дефектной ситуации в соответствующих средах за счёт разрыва химических связей при перестройках структуры, накопления вакансий и примесных фаз, увеличения количества межфазных границ. Выбраны перспективные основы твердых растворов (ТР) из окрестности морфотропных областей для разработки радиопоглощающих материалов различного назначения.

MICROWAVE - ABSORPTION IN MODEL BINARY SYSTEMS

A.G. Abubakarov¹, M.B. Manuilov², Y.M. Noykin², L.A. Reznichenko¹, A.A. Beda².

¹Research Institute of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don

²Department of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don

E-mail: abubakarov12@mail.ru

Abstract

It was found that the solid solutions $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ and $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ maximum values of the dissipative parameter $|\text{S}_{21}|$ is achieved in the vicinity of the structural instabilities of different nature, which is associated with defective development of the situation in their respective environments, due to the breaking of chemical Relations with the restructuring, the accumulation of vacancies and impurity phases, increasing the number of interphase boundaries. Selected prospectively from the vicinity of the solid solutions morphotropic areas for the development of radar absorbing materials for various purposes.

1. Введение

В ряду известных электрически активных сред электронной техники особое место занимают твердые растворы (ТР) бинарных систем $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС) (классические сегнетоэлектрики), $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) (сегнетоэлектрики – релаксоры), ставшие основой практически всех известных в мировой практике промышленно выпускаемых материалов. Изучение физико-технических свойств таких материалов, продолжающееся уже более полувека, выявило широкий спектр их функциональных возможностей, во многом определяемый особыми фазовыми картинами названных систем, включающими морфотропные области с сопутствующими им экстремальными практически важными параметрами. Будучи достаточно глубоко исследованными с материаловедческой точки зрения, системы ЦТС и PMN – PT до настоящего времени являются недостаточно изученными как объекты физического рассмотрения, в том числе, с точки зрения реализации в них поглощающих свойств. И если по ЦТС – системе известны немногочисленные данные по СВЧ – поглощению [1, 2], то, что касается релаксорной системы, такие сведения вообще отсутствуют.

В связи с этим необходимо детальное (с малым исследовательским шагом) изучение свойств данных объектов в широких интервалах концентраций компонентов и частот (1 – 11 ГГц) на предмет установления закономерностей формирования диссипативных характеристик керамик этих материалов, что и стало целью настоящей работы.

2. Объекты и методы их получения

Объектами исследования выступили керамики бинарных систем ТР $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$. ($0.00 \leq x \leq 1.00$) (ЦТС, PZT) и $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$, ($0.00 \leq x \leq 1.00$) (PMN-PT).

Образцы ТР получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии [3, 4].

3. Методы исследования образцов

Для экспериментального исследования диссипативных свойств изготовленных материалов в диапазоне частот (1.0÷11.0) ГГц использовалась установка на основе векторного анализатора цепей PNA E8363B компании Agilent Technologies с микрополосковой линией (МПЛ), на которой устанавливался измерительный образец. МПЛ представляет собой проводник ленточного типа (полоска) прямоугольного сечения, расположенный на подложке с высокой диэлектрической проницаемостью, на обратной стороне которой находится заземлённая металлическая плоскость (экран).

В качестве параметра, характеризующего СВЧ поглощение электромагнитного излучения объектами исследования, использовался элемент матрицы рассеяния $S_{21} = |S_{21}|e^{j\varphi_{21}}$, представляющий собой комплексный коэффициент передачи на выходе 2 (порт 2) при возбуждении входа 1 (порт 1) четырехполосника (рис. 1).

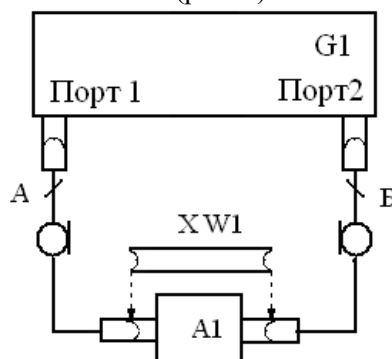


Рис. 1 Принципиальная схема измерительной установки E8363B.

На первом этапе измерений снималась частотная характеристика модуля $|S_{21}|$ (в децибелах) и фазы φ_{21} (в градусах) коэффициента передачи МПЛ без сегнетоэлектрического образца. Затем аналогичным образом измерялись частотные характеристики МПЛ с этим образцом. Разность соответствующих характеристик представляет собой частотную зависимость модуля и фазы коэффициента передачи исследуемого образца.

4. Экспериментальные результаты. Обсуждение.

Надежность получаемых при исследовании ТР результатов гарантируется высоким качеством керамических спёков: однородностью поверхности и скола образцов (определяемых визуально); их беспримесностью и высокой степенью совершенства кристаллической структуры (рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы); близостью измеренного значения плотности ($\rho_{изм.}$) к рентгеновской ($\rho_{рентг.}$) ($\rho_{отн} = \rho_{изм.}/\rho_{рентг.} = 0.95$, что предельно для обычной керамической технологии [5]).

На рис. 2 и 3 показаны спектры поглощения (зависимости $S_{21}(f)$) СВЧ-мощности изученных образцов систем в диапазоне (1 - 11) ГГц. Из рисунков хорошо видно, что представленные спектры немонотонны с максимумами резонансного типа в интервале (3 ÷ 10.5 ГГц).

На рис. 4 и 5 показаны зависимости от x значений коэффициента передачи $|S_{21}|$, соответствующих максимуму поглощения (вносимых потерь) ТР в диапазоне частот (1 - 11) ГГц. Штрихпунктирными линиями показаны границы фаз и фазовых состояний в системах, областей сосуществования тех и других по данным [6, 4].

Анализ рис. 4 и 5 показал сильную изрезанность зависимостей $S_{21}(x)$, что хорошо коррелирует со сложной последовательностью фазовых превращений в системах. Их богатое фазовое наполнение с многочисленными фазами (отличающимися симметриями кристаллических ячеек), фазовыми состояниями (близкими по параметрам ячейками в односимметричных полях [7]), сосуществованием тех и других, сложной морфологией морфотропных областей (МО) при достаточно больших концентрациях вторых компонентов и

принципиальная разница в формировании структуры ромбоэдрически (Рэ) - и тетрагонально (Т) искаженных ТР и определяют тот вид зависимостей $S_{21}(x)$, которые представлены в работе.

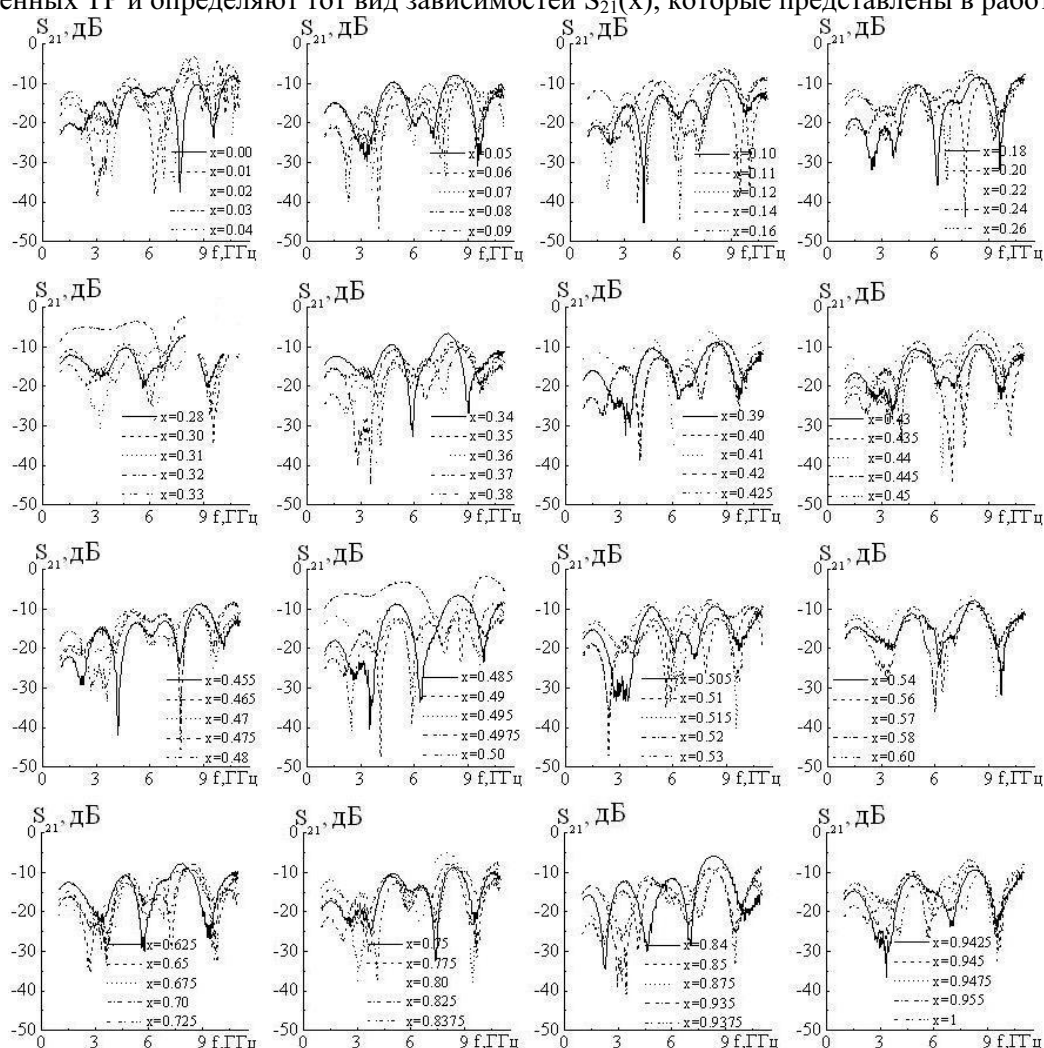


Рис. 2 Спектры поглощения СВЧ – мощности в керамиках твердых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$

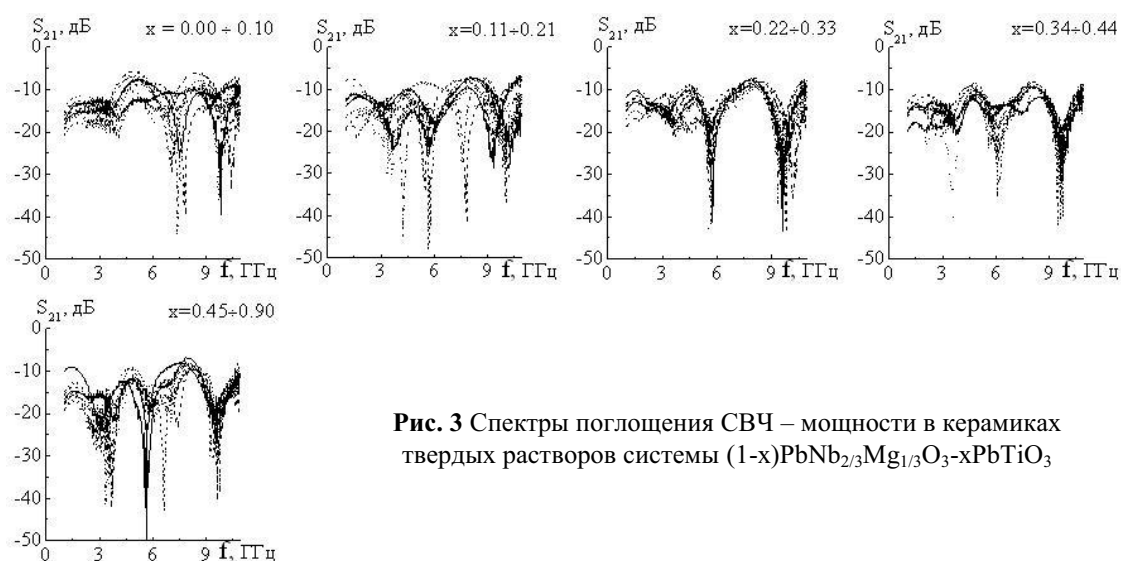


Рис. 3 Спектры поглощения СВЧ – мощности в керамиках твердых растворов системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$

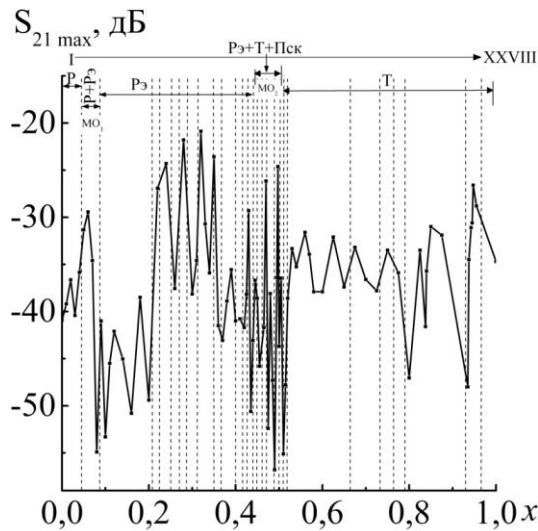


Рис. 4 Зависимость максимальных значений $|S_{21}|$ от концентрации компонентов в системе $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$. Пунктирными линиями показаны границы фаз и фазовых состояний в системе (римские цифры): I- P; II- P+Pэ₁; III- Pэ₁; IV- Pэ₁+Pэ₂; V- Pэ₂; VI- Pэ₂+Pэ₃; VII- Pэ₃; VIII- Pэ₃+Pэ₄; IX- Pэ₄; X- Pэ₄+Pэ₅; XI- Pэ₅; XII- Pэ₅+Pэ₆; XIII- Pэ₆; XIV- Pэ₆+Pэ₇; XV- Pэ₇; XVI- Pэ₇+Пск₁; XVII- Pэ₇+Пск₁+Пск₂; XVIII- Pэ₇+Пск₁+Пск₂+T₁; XIX- Пск₂+T₁; XX- T₁; XXI- T₁+T₂; XXII- T₂; XXIII- T₂+T₃; XXIV- T₃; XXV- T₃+T₄; XXVI- T₄; XXVII- T₄+T₅; XXVIII- T₅.

Отметим что в обеих системах наибольшие $|S_{21}|$ достигаются в окрестности структурных неустойчивостей различной природы, при этом максимальные $|S_{21}|$ реализуются вблизи или внутри МО, что связано с развитием дефектной ситуации в соответствующих средах за счёт разрыва химических связей при перестройках структуры, накопления вакансий и примесных фаз, увеличения количества межфазных границ, сильный разброс $|S_{21}|$ наблюдается в Рэ области, что связано здесь с формированием мобильной доменной структуры, а меньшая изрезанность характерна для Т - области, где структура более «жесткая» за счет больших спонтанных деформаций [8]. В системе PMN-PT обращает на себя внимание факт достаточно высоких значений $|S_{21}|$ в кубической фазе, где отсутствуют макродомены. Вероятный механизм формирования здесь диссипативных свойств заключён в существовании, как известно, в неполярных сегнеторелаксорах нанодоменов, ансамбли которых могут резонировать, способствуя эффективному поглощению СВЧ энергии

Полученные в работе результаты могут быть использованы, в частности, при разработке новых функциональных материалов, применяемых в технологиях снижения заметности средств специальной техники и гражданских объектов, а также в устройствах защиты радиоприемной связи от внешних электромагнитных помех.

Выводы.

1. Установлено, что в системах твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ максимальные значения $|S_{21}|$ достигаются в окрестности структурных неустойчивостей различной природы, что связано с развитием дефектной ситуации в соответствующих средах за счёт разрыва химических связей при перестройках структуры, накопления вакансий и примесных фаз, увеличения количества межфазных границ.
2. Показана перспективность твердых растворов из окрестности морфотропных областей для разработки радиопоглощающих материалов на их основе, которые могут быть применимы в технологиях снижения заметности средств специальной техники и гражданских объектов, а также в устройствах защиты радиоприемной связи от внешних электромагнитных помех.

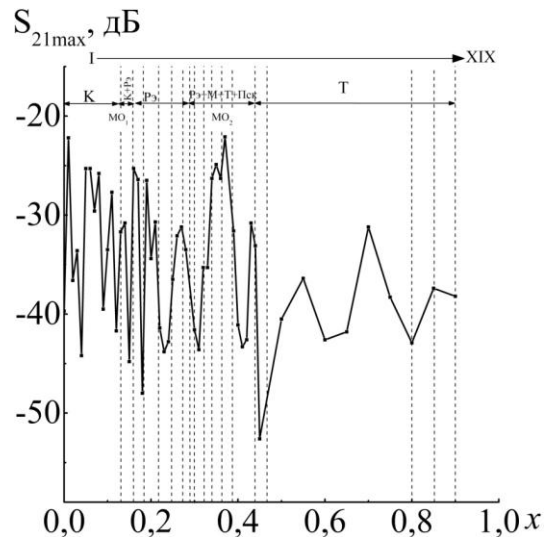


Рис. 5 Зависимость максимальных значений $|S_{21}|$ от концентрации компонентов в системе $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. Пунктирными линиями показаны границы фаз и фазовых состояний в системе (римские цифры): I - K; II - K→Pэ; III - Pэ₁; IV - Pэ₁+Pэ₂; V - Pэ₂; VI - Pэ₂+Pэ₃; VII - Pэ₃; VIII - Pэ+M; IX - T₁+M; X - M+T₁; XI - T₁+M+Пск; XII - T₁+T₂+M+Пск; XIII - T₂+M+Пск. XIV - T₂+Пск; XV - T₂+T₃; XVI - T₃; XVII - T₃+T₄; XVIII - T₄+T₅; XIX - T₅.

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Список литературы

1. Tsurumi T, Ozawa S, Abe G, Ohashi N, Wada S, and Yamane M. Microwave Properties of Thin PZT Films Based for High Frequency Applications // Japanese J. of App. Phys. 2000. V. 39. Part 1. № 9 В.
2. Гершеневич В.В., Сидоренко Е.Н., Резниченко Л.А., Бабичев Р.К., Натхин И.И. Спектры поглощения СВЧ энергии различных сегнето- и антисегнетоэлектрических соединений и твердых растворов. // Вестник Южного Научного Центра. Ростов-на-Дону. 2006. Т. 2. № 4. С. 19-24.
3. Андриюшина И.Н. Система ЦТС: реальная диаграмма состояний и особенности электрофизических свойств.// Дисс.....к. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. 2010. - 247 с.
4. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О. Н., Ярославцева Е. А., Дудкина С. И., Вербенко И. А., Демченко О.А., Андриюшина И. Н., Юрасов Ю. И., Есис А. А. Фазы и морфотропные области в системе $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. №1. С.69-83.
5. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков Пер.с яп. М.: Энергия. 1976. -336 с.
6. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // Ceramics International. 2013. V. 39. P. 1285-1292.
7. Демченко О.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Турик А.В., Шилкина Л.А., Дудкина С.И. Особенности концентрационных зависимостей свойств многокомпонентных пьезокерамик на основе ЦТС в области морфотропного перехода // ЖТФ. 2005. Т. 75. N 9. С. 64 -70.
8. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону. Изд-во: РГУ. 1983. - 160 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ СОСТАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (1- x)LaFeO₃ – x LiNbO₃ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$)

Е.В. Ананьева, Ю.В. Кабилов, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов

*Южный федеральный университет, Физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону,
ул. Зорге, 5, Россия,*

e-mail salv62@mail.ru, arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru

В работе приведены первичные результаты исследований структур твердых растворов (1- x)LaFeO₃ – x LiNbO₃ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$), приготовленных при разных температурах синтеза $T_1 = 780$ °C (4 час.), $T_2 = 1000$ °C (4 час.) и $T_3 = 1150$ °C (3 час.). Установлено, что во всех образцах после отжига при T_1 присутствуют фазы типа ильменита и типа перовскита. После отжигов при более высоких температурах T_2 и T_3 в образцах присутствуют фазы типа LaNbO₄. Концентрации наблюдаемых фаз изменяются как с изменением x , так и с изменением температур отжига.

CRYSTALLINE PHASE COMPOSITION OF (1- x)LaFeO₃ – x LiNbO₃ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$) SOLID SOLUTIONS

E.V. Ananieva, Yu.V. Kabirov, A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov

Southern Federal University, Department of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Zorge street, 5, Russia,

e-mail: salv62@mail.ru, arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru

The paper presents the initial results of structures' research in the (1- x)LaFeO₃ – x LiNbO₃ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$) solid solutions, prepared at different temperatures synthesis $T_1 = 780$ °C (4 h), $T_2 = 1000$ °C (4 h) and $T_3 = 1150$ °C (3 h). It is established that all the samples after annealing at T_1 present phase ilmenite and perovskite type. After annealing at higher temperatures T_2 and T_3 in the samples are present phase LaNbO₄ types. Concentrations of observed phases change with changing of x , as well as changing of annealing temperature.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ (проектная часть госзадания (Задание № 3.1246.2014/К))

Введение

Попытки создания твердых растворов на основе соединений с разными структурными типами (типа перовскита и типа ильменита) хорошо известны [1, 2]. Изучение твердых растворов «перовскит–ильменит» представляет интерес как с точки зрения особенностей концентрационных реконструктивных переходов, так и для разработки и создания новых функциональных материалов. С одной стороны, например, в твердом растворе 0.5LaFeO₃ – 0.5LiNbO₃ можно ожидать проявления сегнетоэлектрических свойств, подобных наблюдаемым в сегнетоэлектрике-релаксоре La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ в котором два иона Ti⁴⁺ замещаются на ионы Fe³⁺ и Nb⁵⁺. Кроме того, ионы Fe³⁺ в структурах оксидов могут обуславливать наличие магнитного упорядочения. С другой стороны, в структурах ниобатов лантана (LaNbO₄ и La₃NbO₇) обнаруживаются явления протонной проводимости [3]. Следовательно, составы твердых растворов со структурами соответствующих типов могут быть основой новых функциональных материалов для твердых электролитов [4].

В работе представлены предварительные результаты структурных исследований составов систем (1- x)LaFeO₃ – x LiNbO₃ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$), приготовленных при разных температурах синтеза.

Эксперимент

Составы твердых растворов $(1-x)\text{LaFeO}_3-x\text{LiNbO}_3$ ($x=0.3; 0.5; 0.7$) готовились методом твердофазных реакций последовательным обжигом при температурах $T_1 = 780^\circ\text{C}$ (4 час.), $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (4 час.) и отжигом исходных стехиометрических смесей при $T_3 = 1150^\circ\text{C}$ (3 час.). В качестве исходных реактивов использовались оксиды железа (Fe_2O_3) и ниобия (Nb_2O_5), гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$, карбонат лития Li_2CO_3 квалификации «ч.д.а.». Перед приготовлением соответствующих стехиометрических смесей данные реактивы проверялись методом рентгеноструктурного анализа.

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni фильтр) с фокусировкой по Бреггу-Брентано ($\theta-2\theta$). Регистрация дифракционных профилей проводилась в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02° и временем набора импульсов в каждой точке $\tau = 2$ с.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1 (a, b) и 2 показаны рентгенодифракционные профили составов $(1-x)\text{LaFeO}_3-x\text{LiNbO}_3$, после обжигов при $T_1 = 780^\circ\text{C}$ (рисунок 1, a), $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (рисунок 1, b) и после обжига при $T_3 = 1150^\circ\text{C}$ (рисунок 2). Все дифракционные профили использовались для уточнения структур существующих в образцах фаз.

В таблице 1 приведены результаты обработки рентгенодифракционных профилей всех образцов. Параметры ячеек приведены в Å. Точность определения параметров составляла 0.001 Å . В скобках указаны концентрации фаз.

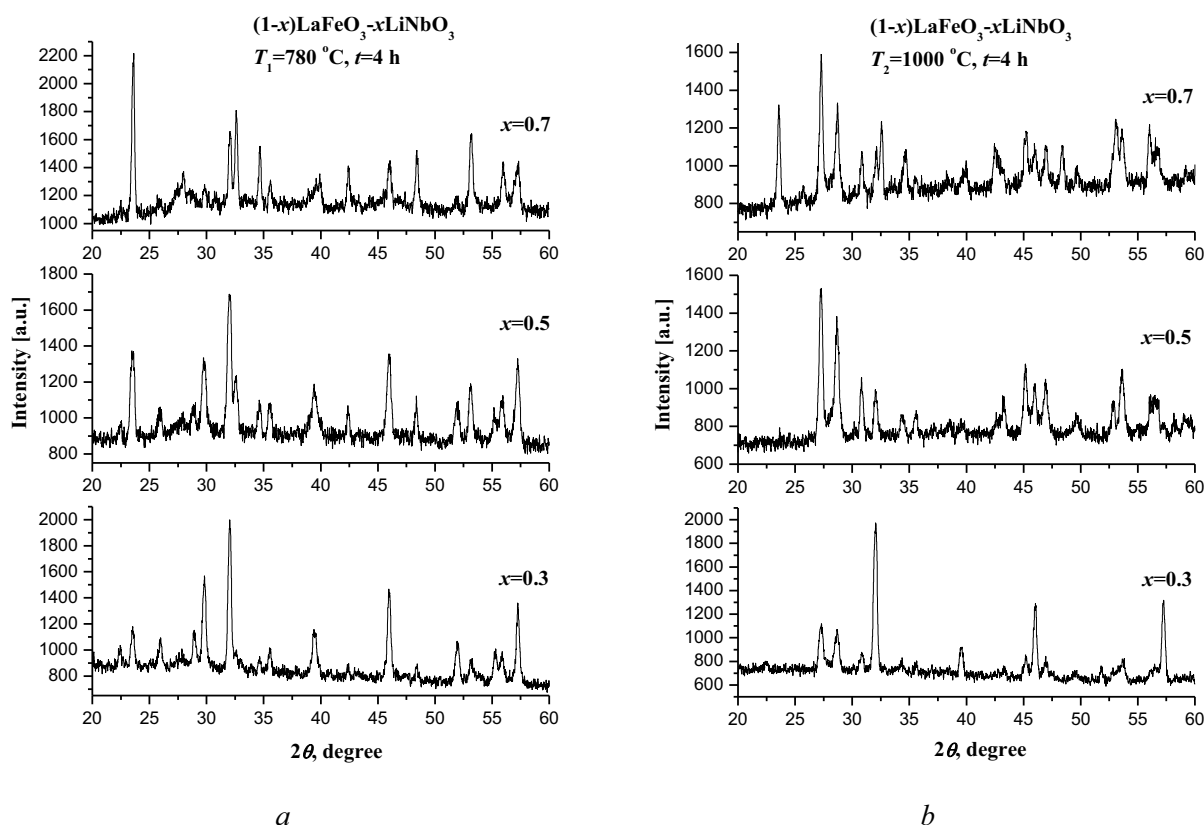


Рисунок 1. – Рентгенодифракционные профили $(1-x)\text{LaFeO}_3-x\text{LiNbO}_3$:
a – после обжига при $T_1 = 780^\circ\text{C}$; b – после обжига при $T_2 = 1000^\circ\text{C}$

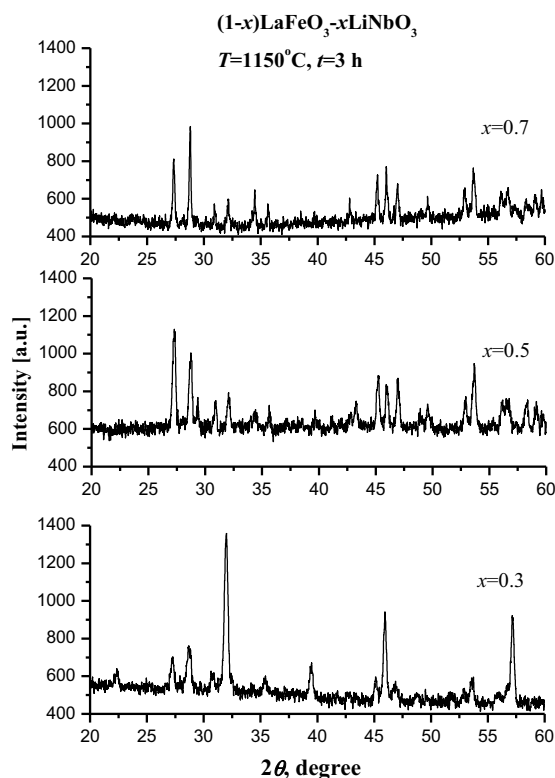


Рисунок 2. – Рентгendifракционные профили $(1-x)\text{LaFeO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ после обжига при $T_3 = 1150^\circ\text{C}$

Можно видеть, что после отжига при $T_1 = 780^\circ\text{C}$ количество фазы типа ильменита (LiNbO_3) увеличивается с увеличением x . А параметры c элементарной ячейки уменьшаются, что может соответствовать уменьшению спонтанной поляризации. Количество перовскитовой фазы уменьшается с увеличением x . Концентрация перовскитовой фазы в составах с $x = 0.3$ увеличивается с увеличением температур отжига. При этом также увеличиваются объемы перовскитовых подъячеек. Вместе с тем, после отжига при T_2 и T_3 в составах с $x = 0.5$ и $x = 0.7$ появляется фаза со структурой типа шеелита, характерная для LaNbO_4 . Можно предположить, что структуры типа ильменита и перовскита переходят после отжигов при T_2 и T_3 в структуру типа шеелита из-за ближнего порядка ионов разного сорта в соответствующих подрешетках.

Выводы

В системе твердых растворов $(1-x)\text{LaFeO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ эффекты замещений ионов Li^{1+} на La^{3+} и ионов Nb^{5+} на Fe^{3+} в ильменитового типа структуре, с одной стороны, и, с другой стороны, эффекты замещений ионов La^{3+} на ионы Li^{1+} и ионов Fe^{3+} на ионы Nb^{5+} в перовскитового типа структуре после синтеза при $T_1 = 780^\circ\text{C}$ проявляются в смешанных фазовых состояниях «перовскит + ильменит». Повышение температур отжига переводит эти фазы в фазы типа шеелита.

Таблица 1. Структурные характеристики составов системы $(1-x)\text{LaFeO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ при комнатной температуре (параметры ячеек приведены в Å)

$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	Фаза	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.7$
780	Типа ильменита LiNbO_3 ($R3c$)	$a = 5.148$ $c = 13.851$ (17 %)	$a = 5.149$ $c = 13.837$ (33 %)	$a = 5.147$ $c = 13.825$ (79 %)
	Типа перовскита LaFeO_3 ($Pbnm$)	$a = 5.566$ $b = 5.552$ $c = 7.841$ (48 %)	$a = 5.559$ $b = 5.566$ $c = 7.835$ (40 %)	$a = 5.568$ $b = 5.553$ $c = 7.838$ (18 %)
	$R_p, \%$	3.18	3.20	3.22
1000	Типа ильменита LiNbO_3 ($R3c$)	–	–	$a = 5.151$ $c = 13.873$ (42 %)
	Типа перовскита LaFeO_3 ($Pbnm$)	$a = 5.572$ $b = 5.553$ $c = 7.844$ (51 %)	–	$a = 5.543$ $b = 5.592$ $c = 7.85$ (4 %)
	Типа шеелита LaNbO_4 ($I112/b$)	$a = 5.562$ $b = 5.214$ $c = 11.523$ $\gamma = 86.01^\circ$ (49 %)	$a = 5.563$ $b = 5.219$ $c = 11.555$ $\gamma = 86.02^\circ$ (94 %)	$a = 5.560$ $b = 5.217$ $c = 11.549$ $\gamma = 85.97^\circ$ (54 %)
	$R_p, \%$	3.51	3.59	3.30
1150	Типа перовскита LaFeO_3 ($Pbnm$)	$a = 5.582$ $b = 5.558$ $c = 7.857$ (67 %)	–	–
	Типа шеелита LaNbO_4 ($I12/a1$)	$a = 5.571$ $b = 11.534$ $c = 5.203$ $\beta = 94.06^\circ$ (33 %)	$a = 5.565$ $b = 11.517$ $c = 5.200$ $\beta = 94.10^\circ$ (68 %)	$a = 5.566$ $b = 11.521$ $c = 5.200$ $\beta = 94.11^\circ$ (100 %)
	$R_p, \%$	4.08	3.68	4.07

Литература

1. Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Куприянов М.Ф. и др. Фазовые переходы в системе твердых растворов $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ // ЖТФ. 1977. Т.47. Вып. 10. С. 2173-2178.
2. Яффе Б., Кук К., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика: Пер. с англ. 1974. 288 с.
3. Kato K., Toyoura K., Nakamura A., Matsunaga K. Proton Channels along Oxygen Octahedral Chains in La_3NbO_7 // J. Phys. Chem. C. 2014. 118. Pp. 9377-9384.
4. Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. Defects, Dopants, and Protons in LaNbO_4 // Chem. Mater. 2010. 22. Pp. 5912-5917.

ЗАВИСИМОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]P_3$ ОТ АМПЛИТУДЫ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

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

Исследованы зависимости обратного пьезомодуля, полужагогов петель электромеханического гистерезиса, поляризованности образцов от амплитуды напряжённости постоянного электрического поля, а также их поляризационных характеристик от концентрации компонентов в твёрдых растворах состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]P_3$. Установлены корреляции поляризационных, деформационных и структурных свойств исследованных твёрдых растворов системы.

DEPENDINGS SOLID SOLUTIONS OF SYSTEM $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]P_3$ ON VOLTAGE AMPLITUDE OF CONSTANT ELECTRIC FIELD

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

The dependence of the inverse piezoelectric, electromechanical hysteresis loops of half cycles, polarization of the samples by the amplitude of the constant electric field, a well as their polarization characteristics of the concentration of components in the composition of the solid solutions were investigated $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]P_3$. Correlations of polarization, deformation and structural properties of the investigated solid solutions were shown.

Введение

В современных условиях набор характеристик пьезоэлектрических материалов должен включать и зависимости их свойств от внешних воздействий, в частности, напряжённости постоянного электрического поля (реверсивная нелинейность, обратный пьезоэффект, электромеханический и диэлектрический гистерезисы). Однако, информация о поведении обратного пьезомодуля d_{33}^{conv} , который является мерой деформации ξ_3 образца в направлении приложенного вдоль полярной оси электрического поля, в сегнетомягких (СМ) материалах с мобильной доменной структурой практически отсутствует, что затрудняет оценку возможности их использования в устройствах позиционирования, где требуются большие величины индуцируемых электрическим полем смещений, и делает актуальным проведение подобных исследований.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили образцы твёрдых растворов (ТР) многокомпонентной системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]P_3$, где $\alpha_1=0.02\div 0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0073\div 0.045$, $x=0.395\div 0.42$, $y=0.412\div 0.437$. ТР получены по ОКТ, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления ($T_{\text{синт.1}}=1140\text{K}$, $\tau=5$ ч.; $T_{\text{синт.2}}=1160\text{K}$, $\tau=5$ ч.; $T_{\text{спек.}}=1570\text{K}$).

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП (FeK_α -излучение, Mn-фильтр; FeK_β -излучение;

схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Определение экспериментальной ($\rho_{\text{exp.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане.

Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{x-ray.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{x-ray.}} = 1.66 \cdot M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V - объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность ($\rho_{\text{rel.}}$) рассчитывали по формуле $((\rho_{\text{exp.}}/\rho_{\text{x-ray.}}) \cdot 100\%)$.

Изучение относительной реверсивной диэлектрической проницаемости $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev}}$ объектов производилось на сконструированной в НИИ физики ЮФУ установке, включающей высоковольтный выпрямитель (источник постоянного напряжения) для плавной подачи на исследуемый образец постоянного напряжения (от 0 до 4 kV), измеритель емкости и проводимости (мост переменного тока Е-8-2, частота 1kHz), рабочую камеру, где располагался измеряемый образец, внутреннее пространство которой было заполнено полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5. Для предотвращения взаимовлияния выпрямителя и измерителя емкости применена симметричная схема развязки, состоящая из предохраняющих выпрямитель от короткого замыкания при пробое образца двух резисторов и двух конденсаторов, защищающих измеритель емкости от воздействия высокого напряжения. Через резисторы, включенные последовательно с измеряемым образцом, подавалось постоянное напряжение. Образец с одной стороны был подключен к источнику постоянного напряжения, а с другой – к измерителю емкости последовательно через конденсаторы. Измерения емкости проводились через 5–10 мин. после каждого изменения напряжения на образце.

Для измерения продольной деформации ξ_3 , индуцированной приложенным к пьезоэлементу электрическим полем, E , использовался специально сконструированный стенд. Стенд включал в себя прецизионную микрометрическую стойку для закрепления пьезоэлемента и измерительного датчика; стабилизированный источник электрического напряжения с плавной и дискретной регулировкой и цифровой индикацией выходного напряжения (диапазон напряжений 0–1500V); гальваномагнитный дилатометр с цифровой индикацией показаний и возможностью их вывода на самописец и компьютер. Для компенсации температурных изменений в процессе измерения использовалась дифференциальная схема подключения индуктивных датчиков. Стенд обеспечивал измерение относительной деформации с точностью до 10^{-5} . Расчёт обратного пьезомодуля производился по следующей формуле $d_{33}^{\text{conv.}} = \xi_3/E$.

Осциллографическим методом изучены петли диэлектрического гистерезиса, характеризующие зависимость поляризованности диэлектрика от приложенного поля, по которым определялись полная (P_f), индуцированная (P_i), реориентационная (P_r) и остаточная (P_o) поляризации, а также зависимость этих величин и коэрцитивной силы от напряженности электрического поля, E .

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

На рис. 1 представлены зависимости $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev}}$ от напряженности, E , постоянного смещающего электрического поля ТР рассматриваемой системы. Как видно, все зависимости имеют форму “бабочки”, характерную для классических сегнетоэлектриков [1]. Выделяются две специфические области изменения $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev}}$: первая простирается от $\alpha_1=0.02$ до $\alpha_1=0.06$ и характеризуется асимметричными петлями, сильно зависящими от α_1 ; второй, локализуемой в интервале $0.06 \leq \alpha_1 \leq 0.12$, свойственны симметричные петли с большими значениями $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev, max}}$. Постепенное возрастание α_1 приводит к сужению петли, то есть постепенному переходу керамики в релаксорное состояние, в котором зависимость $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev}}$ имеет куполообразный вид, и увеличению значений максимумов диэлектрической проницаемости при отрицательном и положительном значениях напряженности электрического поля.

Высокие значения $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\text{rev}}$ и их сильная зависимость от величины E позволяют отнести исследованные керамики к СМ группе. Это подтверждается и концентрационной зависимостью относительной диэлектрической проницаемости. Последняя свидетельствует о её возрастании в изученных керамиках при увеличении концентрации стронция (α_1) от значений

$(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{rev_{max}}$, равных 2500 при $\alpha_1=0.02$, до $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{rev}=6000$ при $\alpha_1=0.12$. Значения $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{rev_{max}}$ возрастают немонотонно со слабым падением при положительных значениях E и сильными падениями в ТР с $\alpha_1=0.04$ и $\alpha_1=0.08$ при отрицательных значениях E .

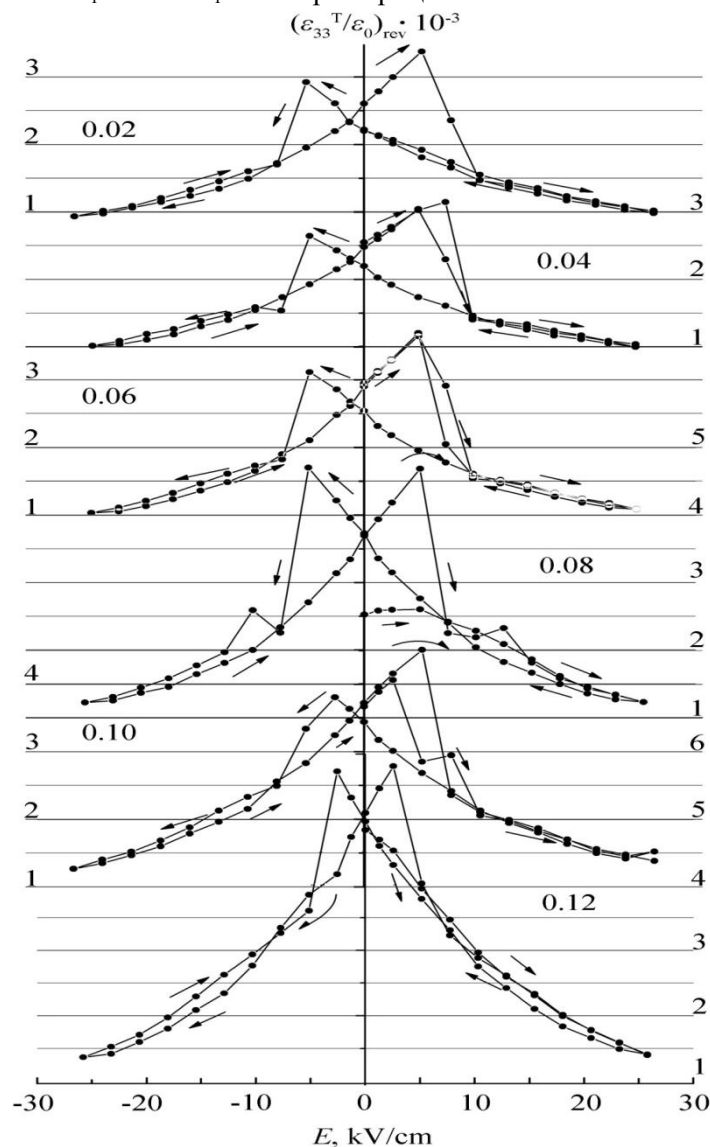


Рис. 1. Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ изученных ТР от напряженности электрического поля (цифры у кривых обозначают концентрацию Sr (α_1) в отн. ед.).

На рис. 2 показаны зависимости обратного пьезомодуля d_{33}^{conv} и полуциклов петель электромеханического гистерезиса от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля исследуемых ТР. Как видно, в исследованной области полей для всех материалов характерны монотонные зависимости $\xi_3(E)$ как на восходящей, так и на нисходящей ветвях полуциклов петель электромеханического гистерезиса. Зависимости $d_{33}^{conv}(E)$ также имеют одинаковый характер: сначала происходит возрастание пьезомодуля с достижением максимума при $E=6$ kV/cm; далее отмечается слабое уменьшение, что характерно для СМ - керамик. В керамиках с $\alpha_1=0.06\div 0.12$ наблюдается более резкий подъем d_{33}^{conv} , что характерно, как отмечалось в [2], для релаксорных материалов. На рис. 3 приведены петли диэлектрического гистерезиса изученных ТР. Полученная керамика, обладает малыми значениями поляризационных характеристик, что также говорит о повышенной сегнетомягкости образцов.

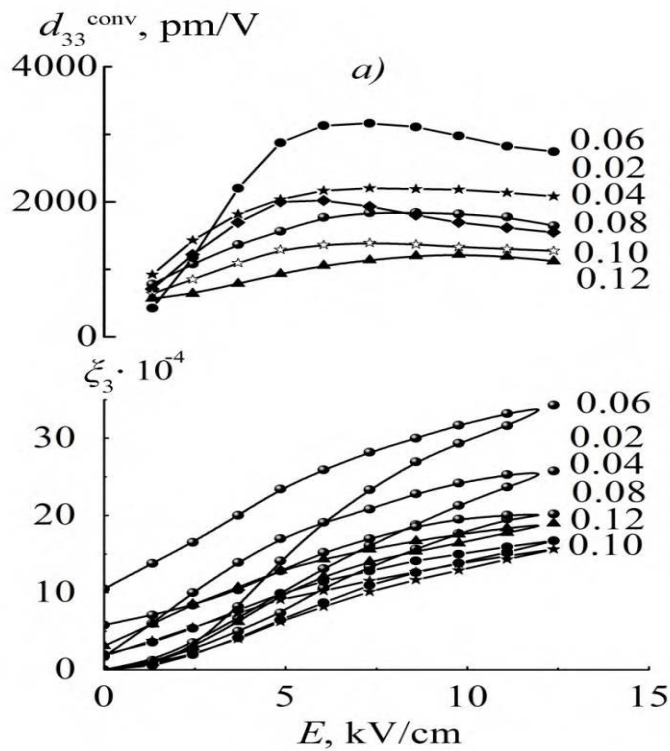


Рис. 2. Зависимости обратного пьезомодуля d_{33}^{conv} и полуциклов петель электромеханического гистерезиса.

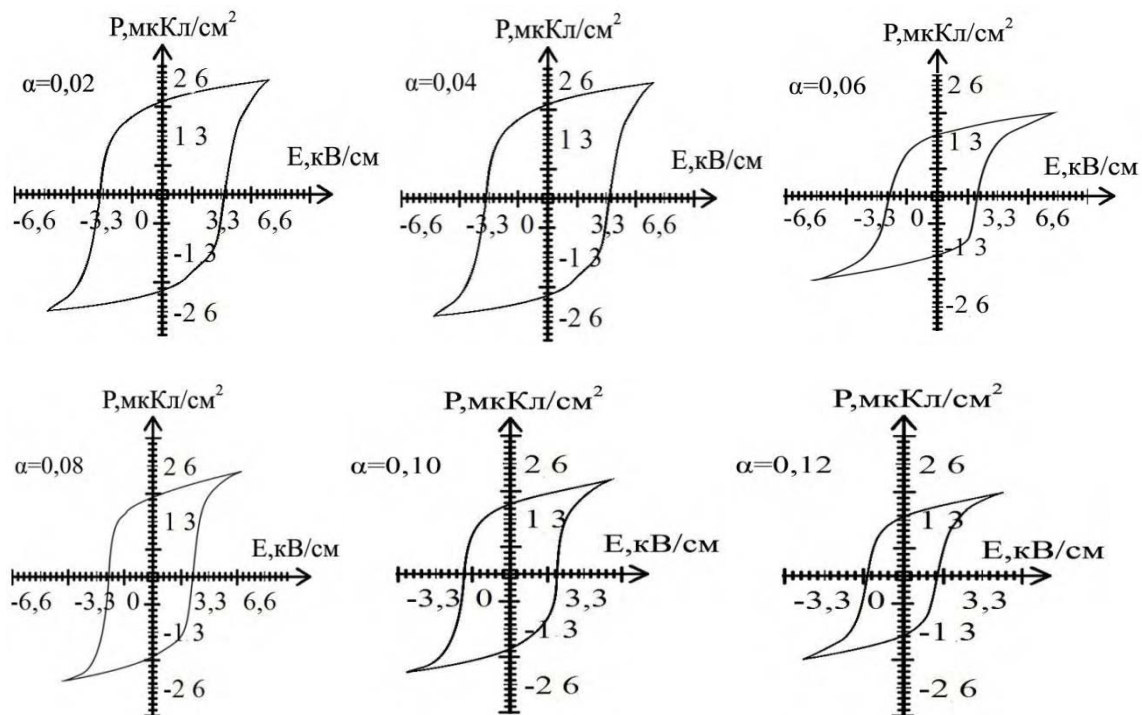


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля изученного ТР.

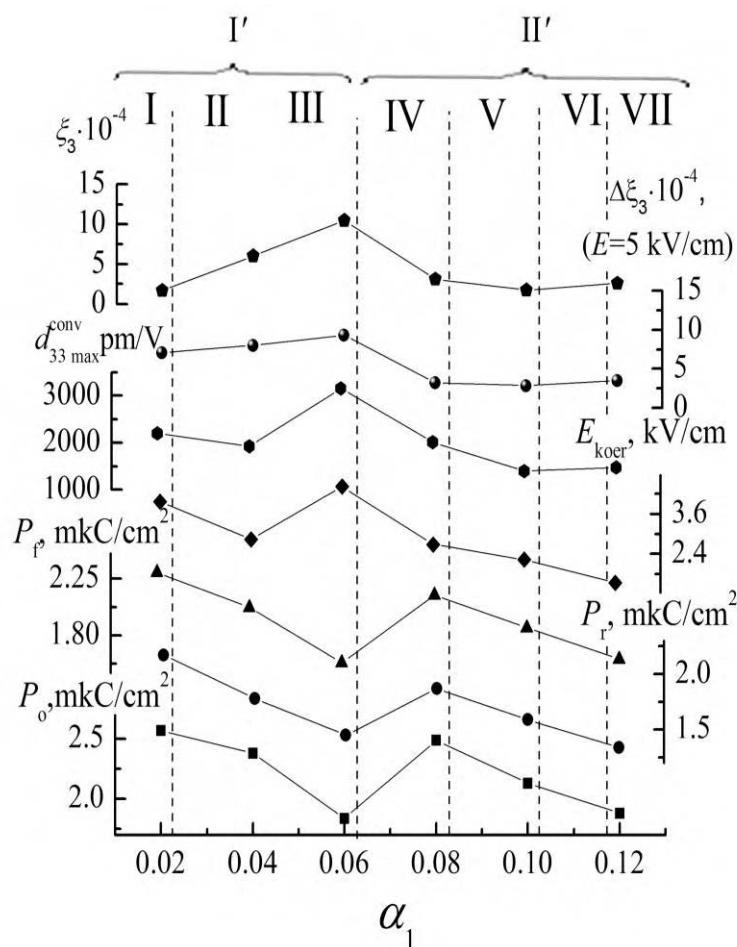


Рис. 4. Зависимости $d_{33\max}^{\text{conv}}$, ширины петли гистерезиса $\Delta\xi_3$ при $E=5\text{ kV/cm}$, остаточной деформации ξ_3 и поляризационных характеристик ТР изученной системы от концентрации компонентов. I' – области сосуществования тетрагональной (Т), ромбоэдрической (Rh) и псевдокубической (Psc) фаз, которые, в зависимости от содержания последних, обозначены римскими цифрами I-III (I-70Т+18Rh+12Psc; II-75Т+15Rh+10Psc; III-75Т+15Rh+10Psc). Арабские числа перед наименованием фаз – их содержание, в %. То же – для области II' с сосуществующими Т и Rh фазами (IV-80Тi+20Rh; V-80Т+20Rh; VI-75Т+25Rh; VII-80Т+20Rh). Ti (i=1, 2) – фазовые состояния внутри одноосимметричного Т поля, отличающийся параметрами ячейки [3].

На рис. 4 представлены зависимости $d_{33\max}$, ширины петли электромеханического гистерезиса $\Delta\xi_3$ при $E=5\text{ kV/cm}$, остаточной деформации ξ_3 и поляризационных характеристик от концентрации компонентов в изученной системе. Анализ рис. 4 свидетельствует о хорошей корреляции поляризационных, деформационных и структурных свойств исследованных ТР системы: максимальные значения d_{33}^{conv} и ξ_3 , а также сниженные поляризационные характеристики соответствуют области перехода из трёхфазного в двухфазное состояние.

Таблица 1.

Электрофизические параметры пьезокерамических материалов изученных ТР

№	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, pC/N	d_{33} , pC/N	d_{33}^{conv} , pm/V ($E=1$ (kV/cm))	$Y_{11}^E \cdot 10^{-11}$, N/m ²	V_1^E $\cdot 10^3$, м/с	$\text{tg}\delta$, % ($E=50$ V/cm)	$ g_{31} $, mV·м/ N	Q_M
1	2700	0.7	235	540	900	0.551	2.681	1.7	9.9	75
2	3020	0.6	238	547	670	0.587	2.792	1.26	8.8	69

Выводы

1. На основе изучения явления электромеханического гистерезиса и обратного пьезоэффекта обнаружено, что максимальные значения d_{33} и остаточной деформации ($\xi_{3\text{ост.}}$) соответствуют концентрации Sr (α_1) = 0,06.

2. Установлена корреляция между деформационными, поляризационными характеристиками материалов и их фазовой картиной: экстремальность свойств достигается при содержании Sr (α_1) = 0,06, что соответствует области с сосуществующими фазами: 80Т(Т₁+Т₂)+20Рэ.

Заключение.

На основе полученных данных выделены материалы с $d_{33}^{\text{conv}}=3000\text{pm/V}$, $0.65\leq K_p\leq 0.70$, $T_c\approx(420-570)\text{K}$ (табл.) перспективные для создания высоковольтных актюаторов, лазерных адаптивных систем, компенсаторов вибрации, приборов точного позиционирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная част гос. задания, темы №№1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К; ФЦП (Соглашение N 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Андрюшин К.П. Фазовые превращения и магнитоэлектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия и феррита висмута //Дисс....к.ф.- м.н. Ростов-на-Дону. ЮФУ. 2011. -229с.
2. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 6. С. 762-768.
3. 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 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твёрдых растворов // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 958-965.

ФАЗОВАЯ КАРТИНА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle]_{1-x-y}O_3$

И.Н. Андриюшина, К.П. Андриюшин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров
О.Н. Разумовская.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
(344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону).
futur6@mail.ru

Исследованы диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики твердых растворов состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle]_{1-x-y}O_3$, где $\alpha_1=0.02\div 0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0073\div 0.045$, $x=0.395\div 0.42$, $y=0.412\div 0.437$ при комнатной температуре. Установлено, что все изученные составы принадлежат области морфотропного перехода с сосуществующими тетрагональной, ромбоэдрической и псевдокубической - фазами. Выявлена корреляция между диэлектрическими, пьезоэлектрическими, упругими и диссипативными характеристиками материалов и их фазовой картиной. Даны рекомендации для практического использования исследованных материалов.

THE PHASE DIAGRAM AND ELECTRO PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle]_{1-x-y}O_3$.

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

The dielectric, piezoelectric and elastic properties of solid solutions $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle]_{1-x-y}O_3$, where $\alpha_1=0.02\div 0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0073\div 0.045$, $x=0.395\div 0.42$, $y=0.412\div 0.437$ at room temperature are investigated. It was found that all compositions belong to the area of morphotropic transition with coexisting tetragonal, rhombohedral and pseudocubic - phases. The correlation between the dielectric, piezoelectric, elastic and dissipative characteristics of the materials and their phase portraits are shown. Recommendations for practical use of the materials studied were presented.

Введение

В последние годы предпринимаются активные попытки разработать новые сегнетомягкие (СМ) материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости, электрострикционными, пьезоэлектрическими и диссипативными свойствами на основе модифицированных щелочноземельными элементами многокомпонентных систем с участием сегнетоэлектриков - релаксоров [1, 2], перспективные для применений в низкочастотной приёмной аппаратуре (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприёмниках), а также в прецизионных перемещающих устройствах [3]. Имеющее место сейчас смещение акцентов в экономике в сторону народнохозяйственных применений изделий пьезотехнической отрасли вынуждает искать пути замены чрезвычайно дорогого метода горячего прессования (ГП) (высокая стоимость технологической оснастки), единственного, обеспечивающего экстремальность свойств подобных материалов и применяемого, в связи с этим, до настоящего времени для их получения, на более доступную и дешёвую технологию.

Однако, попытки перейти от ГП к обычной керамической технологии (ОКТ) при производстве СМ материалов не увенчались успехом: потеря пьезосвойств в них составляла ~ 40%. В связи с этим целью работы явилось создание новых СМ материалов с целевыми характеристиками без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП - образцам.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили образцы твёрдых растворов (ТР) многокомпонентной системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})]_{1-x-y}O_3$, где $\alpha_1=0.02\div0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0073\div0.045$, $x=0.395\div0.42$, $y=0.412\div0.437$. ТР получены по ОКТ, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления ($T_{\text{синт.1}}=1140\text{K}$, $\tau=5$ ч., $T_{\text{синт.2}}=1160\text{K}$, $\tau=5$ ч.; $T_{\text{спек.}}=1570\text{K}$).

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП (FeK $_{\alpha}$ -излучение, Mn-фильтр; FeK $_{\beta}$ -излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Определение экспериментальной ($\rho_{\text{exp.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане.

Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{x-ray.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{x-ray.}}=1.66\cdot M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V - объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность ($\rho_{\text{rel.}}$) рассчитывали по формуле $((\rho_{\text{exp.}}/\rho_{\text{x-ray.}})\cdot 100\%)$. Определение пьезоэлектрических, диэлектрических и сегнетоэластических характеристик (относительных диэлектрических проницаемостей поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, пьезомодулей ($|d_{31}|$, d_{33}), коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механической добротности (Q_M), модуля Юнга (Y_{11}^E), скорости звука (V_{11}^E), температуры Кюри (T_c), тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$), пьезоэлектрических коэффициентов (пьезочувствительностей) ($|g_{31}|$, g_{33}) проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487 [4]. Высокотемпературные диэлектрические спектры (зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ при разных частотах (f) переменного измерительного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300...1000)K (на прямом ходе (нагрев) и обратном ходе (охлаждение)) и в частотном диапазоне (20...10⁶) Hz. Для экспериментального исследования диссипативных свойств изготовленных материалов в диапазоне частот (1.0÷9.0) GHz использовалась установка на основе анализатора цепей E8363B 10 Hz – 40 GHz Series PNA Network Analyzer Agilent Technologies. В качестве основного параметра, характеризующего СВЧ поглощение электромагнитного излучения объектами исследования, выбран элемент матрицы рассеяния (S_{21}) [5].

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

На рис. 1 представлены фрагменты дифрактограмм ТР исследуемой системы с различными значениями α_1 , иллюстрирующие изменение профилей дифракционных отражений (200)_c при различных концентрациях компонентов ТР. Все рассматриваемые ТР расположены в многофазной морфотропной области (MR). Эта область, в свою очередь, разделяется на ряд отличающихся фазовым составом участков с сосуществующими тетрагональной (Т), ромбоэдрической (Rh), псевдокубической (Psc) фазами (рис. 2) (последняя- фаза с нечеткой симметрией). В образцах с $\alpha_1=0.10$ и $\alpha_1=0.12$ присутствие Psc фазы не столь очевидно вследствие малой величины отношения параметров Т-ячейки, c/a , и слабой интенсивности пиков отражения, но значительно большая ширина рентгеновской линии 002 по сравнению с шириной линии 200 Т фазы говорит о присутствии Psc фазы с параметром ячейки, близким параметру c . Замещение атомов свинца атомами стронция и бария в указанных соотношениях приводит к некоторому сдвигу ТР на фазовой диаграмме системы в сторону Rh области, но в пределах MR, аналогично тому, как это происходит при уменьшении концентрации Ti в системе PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (ЦТС) [6]. В табл. 1 приводятся симметрия, количество фаз, параметры Т ячейки (основной фазы), плотности ТР, а также зависимости структурных параметров ТР, а на рис.3 - зависимости их плотностей, структурных, электрофизических и диссипативных характеристик от α_1 .

Видно, что полученные ТР обладают достаточно высокими значениями $\rho_{\text{rel.}}$, соответствующими предельно достижимым по ОКТ (~95%), что свидетельствует о высоком качестве керамик. С увеличением концентрации стронция возрастание параметра ячейки a и уменьшение величин параметров c , c/a происходит монотонно. Объем ячейки сначала

уменьшается, потом (при $\alpha_1=0.06$) возрастает с формированием максимума при $\alpha_1=0.08$; далее снижается.

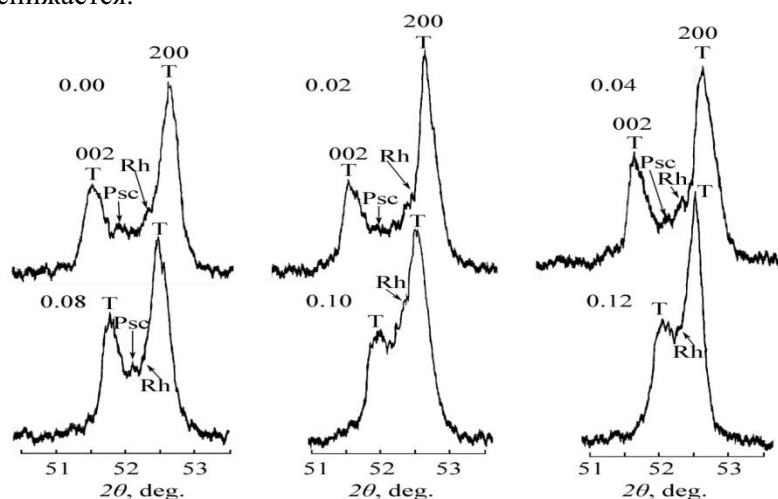


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм ТР изученной системы. Цифры у кривых обозначают концентрацию Sr (α_1) в отн. ед.

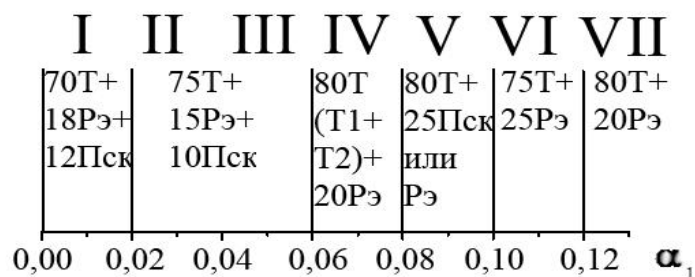
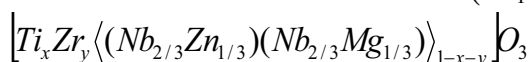


Рис.2 Фазовая диаграмма системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2}) [Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$ (изотермический разрез при $T=25^\circ\text{C}$).

Для $\rho_{\text{exp.}}$ и $\rho_{\text{x-ray}}$ характерно разноскоростное снижение, определяющее некоторое возрастание $\rho_{\text{rel.}}$. Представленные на рис.3, б и в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что составы с содержанием $\alpha_1=0.02\div 0.04$ по основным параметрам занимают промежуточное положение между материалами с высокой диэлектрической проницаемостью (группа 2) [3] (табл. 3) и высокочувствительными материалами (группа 3) [3] (табл. 3).

Таблица.1
Структурные параметры твёрдых растворов системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$



NN состав в	Значения α_1, α_2		Симметрия и количество фаз, %	Параметры тетрагональной ячейки				ρ_{exp} г/см ³	$\rho_{\text{x-ray}}$ г/см ³	ρ_{rel} %
	α_1	α_2		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$(c/a-1) \cdot 10^3$	$V, \text{\AA}^3$			
ПКР-88	0	0	70*Т+18Рэ+12Пск	4,0334	4,1171	20,7	66,97	7,72	8,090	95,43
1	0,02	0,0073	75Т+15Рэ+10Пск	4,0348	4,1096	18,5	66,90	7,67	8,032	95,49
2	0,04	0,015	75Т+15Рэ+10Пск	4,0348	4,1074	18,0	66,85	7,60	7,947	95,63
3	0,06	0,0215	80Т(Т ₁ +Т ₂)*+20Рэ	4,0377	4,1015	15,8	66,86	7,53	7,915	95,13
4	0,08	0,0295	80Т+20 Рэ	4,0434	4,0956	12,9	66,95	7,52	7,840	95,92
5	0,10	0,0365	75Т+25Рэ	4,0455	4,0824	9,1	66,81	7,43	7,787	95,42
6	0,12	0,0445	80Т+20Рэ	4,0491	4,0820	8,1	66,92	7,38	7,707	95,76

*) Арабские числа перед наименованием фаз – их содержание, в %.

**) Ti (i=1, 2) – фазовые состояния внутри односимметричного Т поля, отличающиеся параметрами ячейки.

Величины $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ данных материалов, которые можно назвать средними, благоприятны при использовании их в среднечастотном диапазоне (группа 4) [3] (таб. 3).

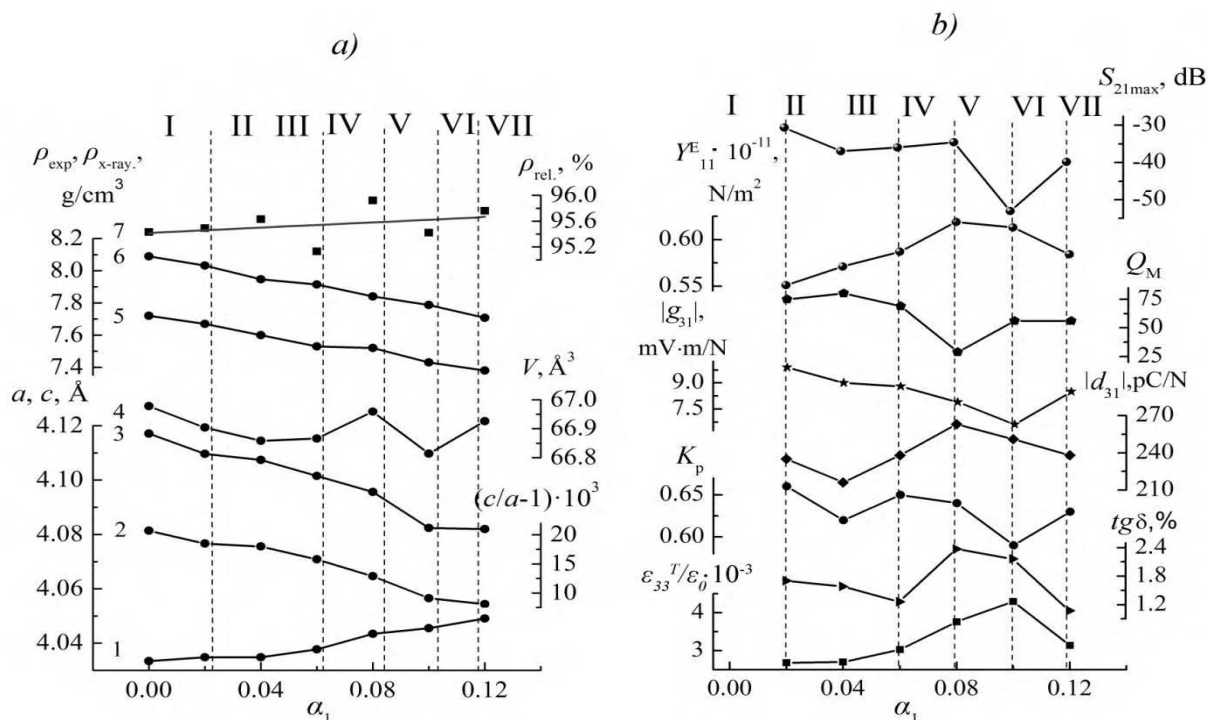


Рис. 3. Зависимости плотностей, структурных (а) и электрофизических (б) параметров изученных ТР от концентрации Sr (α_1): 1- a , 2- c/a , 3- c , 4- V , 5, 6, 7- плотности экспериментальная, рентгеновская, относительная, соответственно.

ТР с содержанием $\alpha_1=0.06 \div 0.12$ обладают достаточно высокой $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, что позволяет отнести их к группе СМ материалов, предназначенных для применения в низкочастотных устройствах. Кроме того, реализация здесь сильного СВЧ- поглощения (ТР с $\alpha_1=0.10$) делает возможным рассматривать эти материалы как основу поглотительных комплексов. Всем материалам свойственна высокая удельная чувствительность, учитывающая внутреннее сопротивление приёмника и пропорциональная величине $d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, что позволяет, кроме работы на низких и средних частотах, использовать эти материалы в приборах медицинской диагностики, работающих на нагрузку с низкоомным входным сопротивлением, которое обеспечивает согласование с ней преобразователя на высоких частотах. Как видно, значения всех электрофизических характеристик наших материалов и известных, в основном, приготовленных ГП, адекватны, что позволяет сделать вывод о возможном создании СМ материалов без использования ГП.

Таблица 2.

Электрофизические параметры некоторых из разработанных пьезокерамических материалов

№№	1	2	3	4	5	6
T_c , K ($f=1\text{MHz}$)	593	563	418	483	463	423
K_p	0.70	0.62	0.65	0.64	0.59	0.63
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	2700	2696	3020	3761	4292	3137
$ d_{31} $, pC/N	235	216	238	263	251	238
d_{33} , pC/N	520	477	525	581	554	526
$ g_{31} $, V·m/N	8.7	8.0	7.8	6.9	5.8	7.5
g_{33} , V·m/N	19.2	17.7	17.4	15.4	12.9	16.7
$d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$ pC/N	9.99	9.19	9.57	9.47	8.46	9.39
$Y_{11}^E \cdot 10^{-11}$, N/m ²	0.551	0.571	0.587	0.619	0.613	0.584
V_1^E , km/c	2.681	2.741	2.792	2.869	2.879	2.813
$\text{tg} \delta$, % · 10 ² ($E=50\text{V/cm}$)	1.70	1.58	1.26	2.37	2.16	1.07
Q_M	75	80	69	29	56	56

На рис. 4 представлены диэлектрические спектры изученных ТР. Видно, что при $\alpha_1=0.02$ зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при разных f от температуры имеют λ -образный вид (прямой ход) с четкими максимумами, не размытыми и не меняющими своего положения при увеличении f ; максимумы $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ высокие (~ 27000); дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует слева от точки Кюри (T_c) и появляется в момент сегнето (СЭ) - параэлектрического перехода, сохраняясь и справа от него в узком температурном диапазоне (590 ÷ 620)К. На обратных ходах картины аналогичны, но видно, что $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ увеличивается до ~ 38000 . При $\alpha_1=0.04$ зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры (прямой ход) подобны наблюдаемым в ТР с $\alpha_1=0.02$, но с небольшими отличиями, связанными с появлением слабой дисперсии в интервале (300÷530)К, отсутствием ее справа от T_c , достижением значительно более высокого максимума $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ (~ 33000). На обратном ходе картина, в целом, повторяется, но в низкотемпературном диапазоне (300÷540)К дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует. Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к классическим сегнетоэлектрикам (СЭ). При $\alpha_1=0.06$ происходит размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля и резкое ее снижение (~ 18000) по сравнению с $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ ТР с $\alpha_1=0.02$ и 0.04; дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует в интервале (300÷360)К и появляется при температуре (360÷420)К. На обратных ходах картина аналогична, но видно, что дисперсия присутствует во всей СЭ области. Для $\alpha_1=0.08$ также характерно размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max} \sim 25000$; дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ присутствует до и после T_c в интервале (300÷520)К. На обратных ходах картина подобна, но с меньшей дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$. Поведение зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ ТР с $\alpha_1=0.10$ аналогично описанному для $\alpha_1=0.06$, но с более сильной дисперсией до и после T_c и более высокими значениями $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ (~ 20000) как на прямых, так и на обратных ходах.

Таблица 3

Электрофизические параметры известных пьезокерамических материалов

Материалы	T_c , К	K_p	$\varepsilon_{33}^r/\varepsilon_0$	$ d_{31} $, пС/Н	d_{33} , пС/Н	$ g_{31} $, мВ·м/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$tg\delta \cdot 10^2$ ($E=50$ В/см)	Q_M	$d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$ пС/Н
Высокочувствительные материалы										
ПКР-1	628	0.62	650	95	220	16.5	38.8	2.0	90	8.6
ПКР-37	618	0.68	1400	170	375	13.7	30.3	1.6	105	10.2
Пьезолан- s	623	0.48	800	92	206	13.0	29.4	2.5	80	7.3
PZT-5A	638	0.60	1700	171	374	11.4	24.8	2.0	75	9.0
ЦТС-19*	563	0.60	1600	150	340	10.6	24.0	2.5	50	8.5
Материалы со средней диэлектрической проницаемостью										
ПКР-88	588	0.65	2200	210	470	10.7	23.6	1.4	70	10.0
ПКР-89	593	0.67	1900	205	460	12.1	26.7	1.6	75	10.5
ЦТСНВ-1	413	0.54	2200	205	445	10.5	23.2	1.9	70	9.5
Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью										
ПКР-66	553	0.68	2800	245	535	8.7	19.3	1.20	70	10.2
ПКР-7	493	0.68	3500	280	610	8.0	17.7	1.50	80	10.3
PZT-5H	466	0.65	3400	274	593	8.0	17.8	2.0	65	10.2
PCM-33A	-	0.66	3200	262	572	8.2	18.1	1.7	80	10.1

В ТР с $\alpha_1=0.12$ поведение зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ практически аналогично ТР с $\alpha_1=0.06$, но отличается наличием дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ во всей СЭ области как на прямых, так и на обратных ходах.

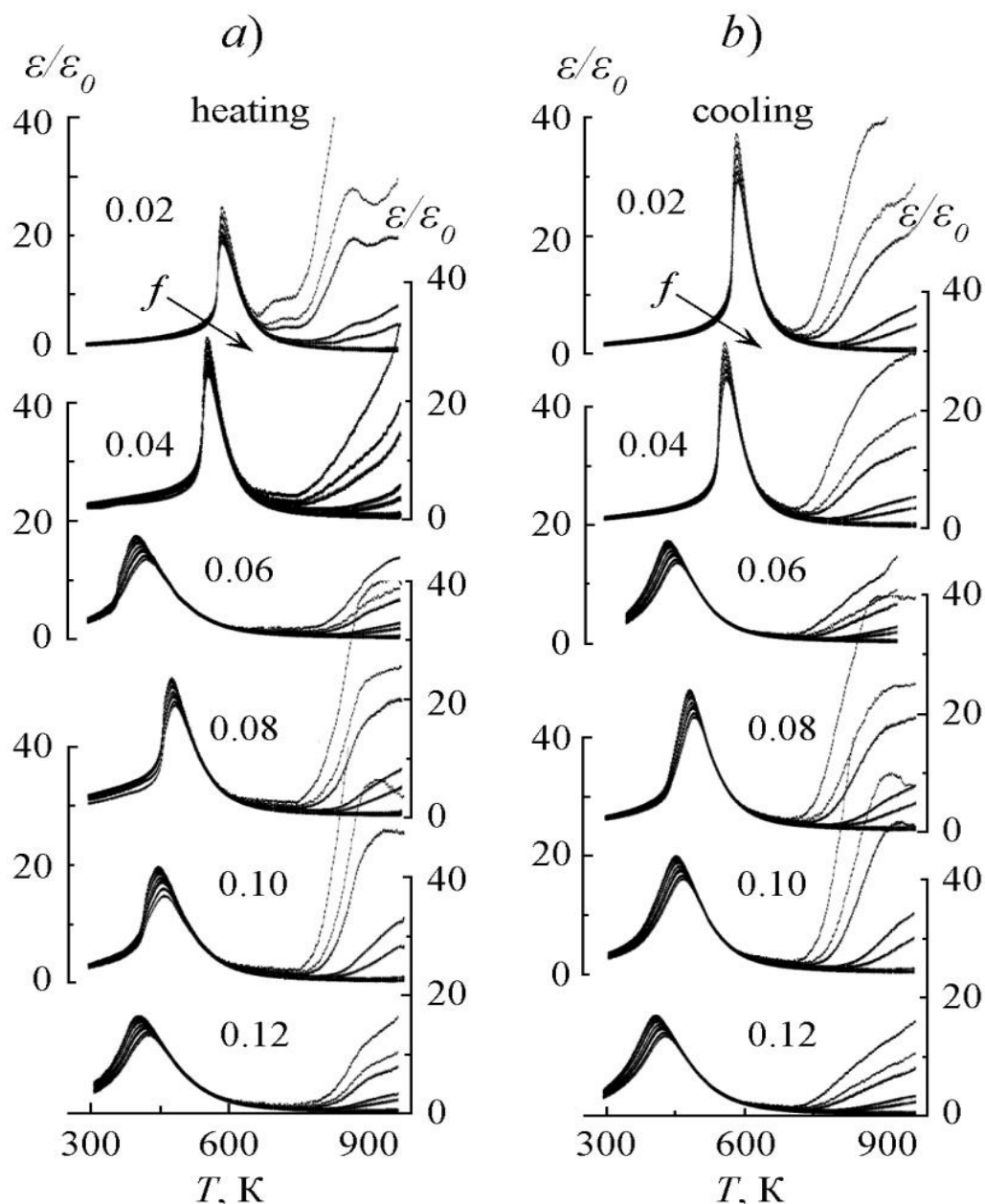


Рис. 4. Диэлектрические спектры ТР изученной системы в режимах нагрева (а), охлаждения (б). Цифры у кривых обозначают концентрацию Sr (α_1) в отн. ед.

Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к СЭ- релаксорам, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных основ материалов для прецизионных перемещающих устройств. Обращает на себя внимание факт появления аномалии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в области высоких температур ($\sim 670\div 770$)К: стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ~ 670 К на низких f (25, 60, 100)Hz без формирования максимума и с его образованием на более высоких частотах ((60, 100)Hz) ($\alpha_1=0.02, 0.08, 0.10$). В ТР с $\alpha_1=0.04, 0.06, 0.12$ при $T\sim 770$ К видно только начало этих процессов. Наблюдаемое связывается с изменением валентного состояния ионов титана $\text{Ti}^{4+}\rightarrow\text{Ti}^{3+}$ и $\text{Nb}^{5+}\rightarrow\text{Nb}^{4+}$ [7, 8], сопровождающимся образованием кислородных вакансий, других нарушений структуры и, как следствие, развитием процессов Максвелл - Вагнеровской релаксации.

Выводы.

1. Установлено, что все изученные составы принадлежат области морфотропного перехода с сосуществующими Т, Рэ, ПСК- фазами.

2. Выявлена корреляция между диэлектрическими, пьезоэлектрическими, упругими характеристиками материалов и их фазовой картиной: экстремальность свойств достигается в области при содержании $\text{Sr} (\alpha_1) = 0.06$, что соответствует области с сосуществующими фазами: $80\text{T}(\text{T}_1 + \text{T}_2) + 20\text{Рэ}$.

3. Показана возможность практического использования разработанных материалов в различных устройствах, определяемых химическим составом ТР.

Заключение.

Разработанные материалы с $\text{Sr}(\alpha_1) \leq 0,06$ могут быть использованы в преобразователях, работающих в режиме приема; с $\text{Sr}(\alpha_1) > 0,06$ перспективны для применений в низкочастотных приемных устройствах- гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках, а также, в силу своей релаксорной природы, применимы в прецизионных перемещающих устройствах, многослойных конденсаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная част гос. задания, темы №№1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К; ФЦП (Соглашение N 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. *Reznichenko L.A., Alyoshin V.A., Shilkina L.A., Talanov M.V., Dudkina S.I.* Variations in the microstructure and properties of multicomponent ferroelectric ceramics as a result of its modification by barium // *Ceramics International*. 2014. V. 40. P. 15089-15095.
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 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. P. 838-847.
3. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринева Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунова Н.В., Клевцов А.Н. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". 1994. – 31 с.
4. ОСТ 11 0444- 87. Материалы пьезокерамические. Технические условия, Введен 01.01.88. Группа Э10. – 141 с.
5. Абубакаров А.Г., Садыков Х.А., Павленко А.В., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Резниченко Л.А. 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.
6. *Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I.* The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. N 3. P. 2889–2901.
7. Суханек Г. Физико-химические основы осаждения сегнетоэлектрических тонких слоев цирконата – титаната свинца// Сб. тез. докл. XVIII Всеросс. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVIII). 2008. Санкт-Петербург. С.25-26.
8. *Vezzoli G.C.* Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon/ *G.C. Vezzoli* // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. № 7. P. 3954-3957.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТИТАНАТ СВИНЦА КАК ОСНОВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ

И.Н. Андрияшина, К.П. Андрияшин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

(344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону)

futur6@mail.ru

В работе прослежено влияние изменения содержания щелочноземельных элементов на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твёрдых растворов на основе титаната свинца. Обнаружено, что все изученные твёрдые растворы обладают высокой степенью пьезоанизотропии, что делает их перспективными для практических применений. Выделены две концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений. Показано, что по мере обогащения композиций вводимыми модификаторами происходит стабилизация их структуры с постепенным снижением температуры фазового перехода. Установлено влияние термодинамической предыстории (условий получения) и процессов, связанных с временным «старением» образцов на диэлектрические свойства модифицированных щелочноземельными элементами керамик титаната свинца.

MODIFIED LEAD TITANATE AS THE BASIS OF NEW MATERIALS FOR ULTRASONIC FLAW

I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya

Research Institute of Physics, Southern Federal University

(344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don)

The paper traced the impact of changes in the content of alkaline-earth elements on the dielectric and piezoelectric properties of solid solutions based on lead titanate. It was found that all studied solid solutions has highly piezo anisotropy, which makes them promising for practical applications. Identify two concentration areas with sharply differing nature of manifestations of dispersion phenomena. It is shown that as the concentration of the compositions administered modifiers, there is a stabilization of their structure with a gradual decrease in the transition temperature. The influence of thermodynamic history (preparation conditions) and processes associated with time "aging" of the samples in the dielectric properties of the alkaline-earth elements modified lead titanate ceramics were established.

Введение

Сегнетопьезоэлектрические материалы, СПМ, обладающие высокой анизотропией пьезосвойств, K_r/K_t более 5, (K_r , K_t - коэффициенты электромеханической связи радиальной и толщиной, соответственно, мод колебаний) представляют большой интерес для применений в различных областях современной техники (ультразвуковая дефектоскопия, толщинометрия, акселерометрия, медицинская диагностика и пр.). Основой таких материалов, чаще всего, является титанат свинца, $PbTiO_3$, пьезоэлектрические свойства которого и композиций с его участием изучены довольно детально. О диэлектрическом же «поведении» их в широком интервале внешних воздействий известны довольно скудные сведения. Это сужает границы возможных применений подобных сред и делает актуальным подробные исследования их диэлектрических спектров при существенной вариации химического состава, температуры и частоты измерительного переменного электрического поля. Это и стало целью настоящей работы, продолжающей и развивающей предпринятые ранее исследования функциональных материалов различного назначения.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выступили образцы твёрдых растворов, ТР, состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ (где A , B – щелочноземельные элементы, ЦЗЭ, и их композиции; $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$). Синтезированные дисперснокристаллические порошки

исследуемых ТР были разделены на серии проб, каждую из которых спекали при температурах, $T_{\text{сп.}}$, равных 1200°C, 1220°C, 1240°C.

Характеризация полученных керамик производилась на основе данных об экспериментальной плотности, $\rho_{\text{эксп.}}$, образцов и результатов рентгенографического (методом порошковой дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 отфильтрованное $Co_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Для аттестации электрофизических свойств исследуемых ТР измеряли их диэлектрические, пьезоэлектрические и электроупругие параметры при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444-87. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, пьезомодули ($|d_{31}|$, d_{33}), коэффициенты электромеханической связи радиальной (K_p) и толщинной (K_t) мод колебаний, пьезочувствительности к механическому напряжению ($|g_{31}|$, g_{33}), температуру Кюри (T_c), тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), механическую добротность (Q_M). Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ, с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (25...600)°C и в частотном диапазоне (f) (20...10⁶) Гц.

Экспериментальные результаты. Обсуждение.

На рис. 1. приведены зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик ТР исследованной системы, полученных при разных $T_{\text{сп.}}$, от концентрации α_1 . Как видно, всем приведенным характеристикам свойственно монотонное изменение без формирования экстремумов даже при изменении фазового наполнения. Все ТР обладают бесконечной пьезоанизотропией ($K_t/K_p \rightarrow \infty$, $d_{33}/|d_{31}| \rightarrow \infty$, так как $K_p=0$, $|d_{31}|=0$).

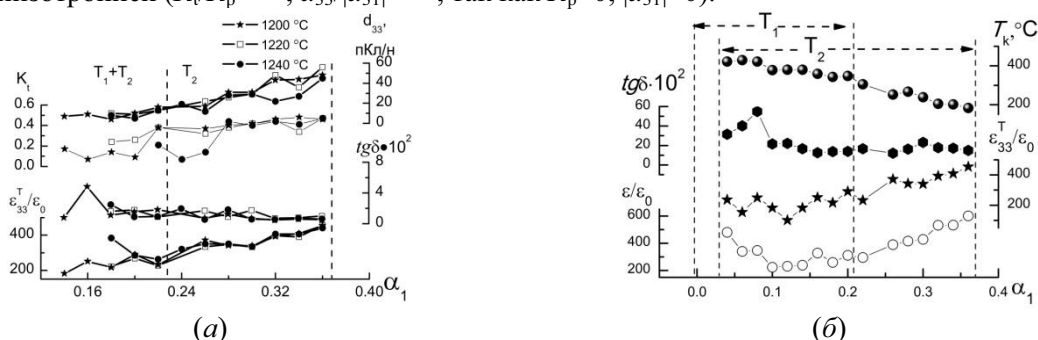


Рис. 1. Зависимости электрофизических параметров изученных ТР от концентрации Sr (а – при разных $T_{\text{сп.}}$, б – при $T_{\text{сп.}} = 1200$ °C).

На рис. 2 представлены зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ в широком диапазоне частот (а-л) и на фиксированной частоте $f=10^6$ Гц (м) ТР с различными α_1 . Всем объектам свойственна характерная для сегнетоэлектриков зависимость $\epsilon/\epsilon_0(T)$ с ярко выраженным максимумом при $T=T_c$. Выше T_c после резкого спада ϵ/ϵ_0 материалов стремительно растёт, начиная с температур T_i тем больших, чем выше f , при этом зависимость $T_i(\lg f)$ практически линейна (врезки на рис. 2), а в области $f > 10^6$ Гц эффект повышения ϵ/ϵ_0 в исследуемом температурном диапазоне вообще отсутствует.

Наблюдаемое связано, как ранее нами отмечено в [1], с увеличением электропроводности ТР и, как следствие, с усилением вклада в регистрируемый диэлектрический отклик механизмов, обусловленных миграцией подвижных носителей заряда. Последнее, во многом, обусловлено изменением валентного состояния $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ и возникновением, в результате, кислородных вакансий по схеме $PbTi_{1-x}Ti_x^{3+}O_{3-x/2}\square_{x/2}$ ($\square$ - вакансия).

Как видно из рис. 2, выделяются две концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений. Первой ($0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.24$) свойственна сильная дисперсия ϵ/ϵ_0 во всём температурном интервале исследований, не позволяющая сформироваться максимуму ϵ/ϵ_0 при $T=T_c$ на низких частотах, второй ($0.24 \leq \alpha_1 \leq 0.36$) – резкое уменьшение $\Delta\epsilon$ в сегнетоэлектрической фазе и полное исчезновение её здесь в ТР с $\alpha_1 = 0.36$,

что свидетельствует о стабилизации структуры ТР при введении ЦЗЭ.

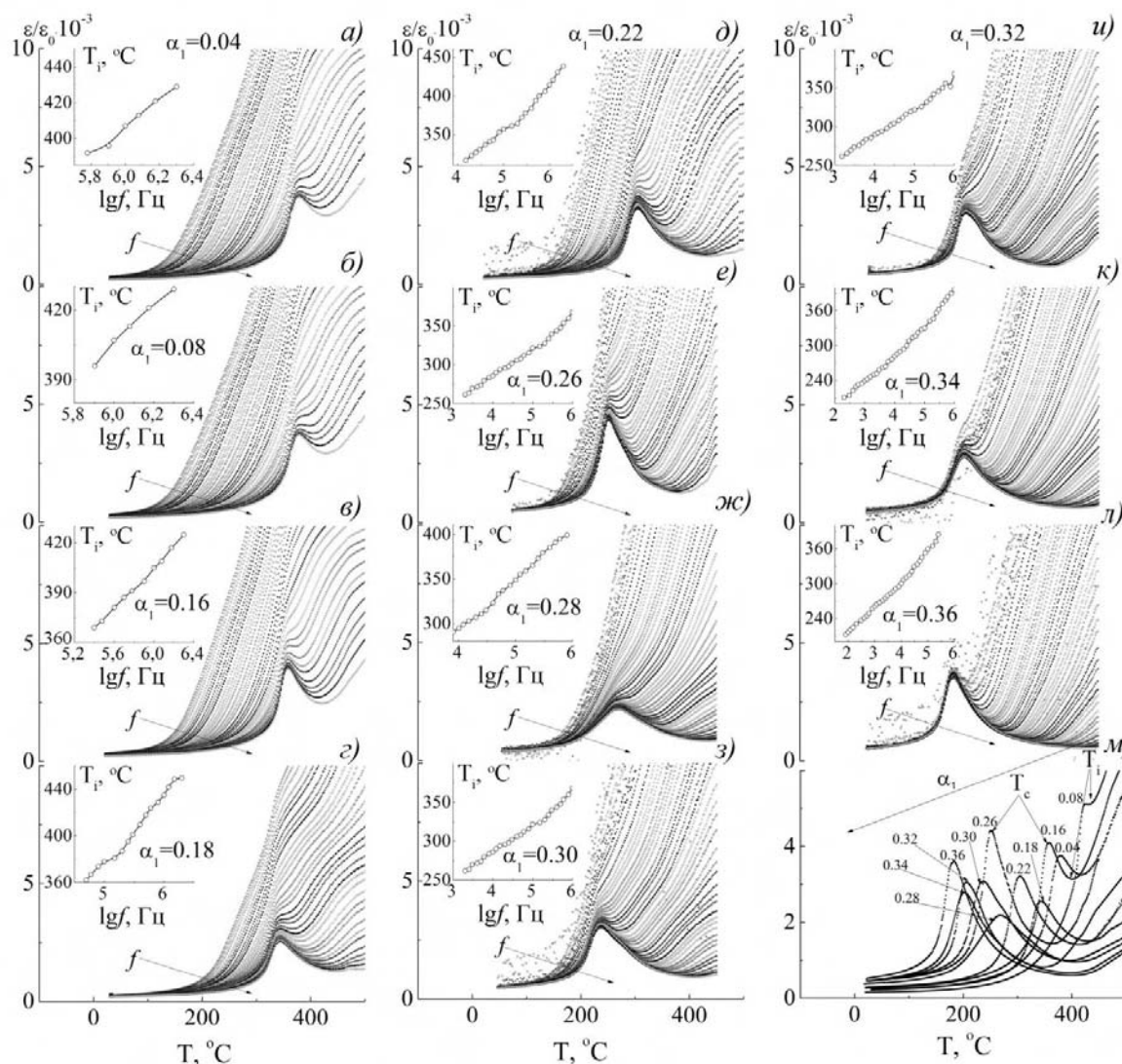


Рис.2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ керамик с $\alpha_1=0.04-0.36$ в интервале $T=(20\div 500)^\circ\text{C}$ и в диапазоне $f=(25\div 10^6)\text{Гц}$ (а-л), м – зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $f=10^6\text{Гц}$.

Снижение T_c и повышение $(\varepsilon/\varepsilon_0)_k$ при введении модификаторов связано с уменьшением электроотрицательности и поляризующего действия А- катионов и, как следствие, ослаблением степени ковалентности А-О связей, влекущим за собой усиление «сегнетомягкости» ТР, характеризующейся, в том, числе, вышеуказанным поведением T_c и $(\varepsilon/\varepsilon_0)_k$ [2-3]. Формирование двух концентрационных областей изменения макросвойств ТР, несомненно, является следствием их корреляционной связи с фазовой картиной изученной системы ТР, которая испытывает трансформацию в окрестности $\alpha_1\sim 0.24$, обусловленную переходом из двухфазного в однофазное состояние. Заметим, что гетерогенность ТР с $\alpha_1<0.24$ является дополнительным фактором, дестабилизирующим их структуру.

На рис. 3 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ на разных частотах керамик с $\alpha_1=0.04$ (а); 0.08 (б); 0.18(в); 0.22(г); 0.36(д), полученных при разных $T_{\text{сп}}$, и диэлектрические спектры ТР с $\alpha_1=0.04$, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года и апреле 2015 года (е). Анализ полученных данных говорит о большей диэлектрической стабильности ТР с большим содержанием ЦЗЭ (практическая независимость T_c от $T_{\text{сп}}$). В пользу этого свидетельствует и факт воспроизведения характера диэлектрических спектров ТР с $\alpha_1\geq 0.22$ в отличие от изменившегося профиля кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ ТР с $\alpha_1=0.04$ (рис. 1 е). Раздвоение максимумов кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$, полученных на тех же образцах спустя 7 месяцев (апрель 2015г.) после первоначальных измерений (сентябрь 2014г.) является результатом деградации ТР, близких по составу PbTiO_3 , вероятно, за счёт начавшихся процессов

саморазрушения керамик [4].

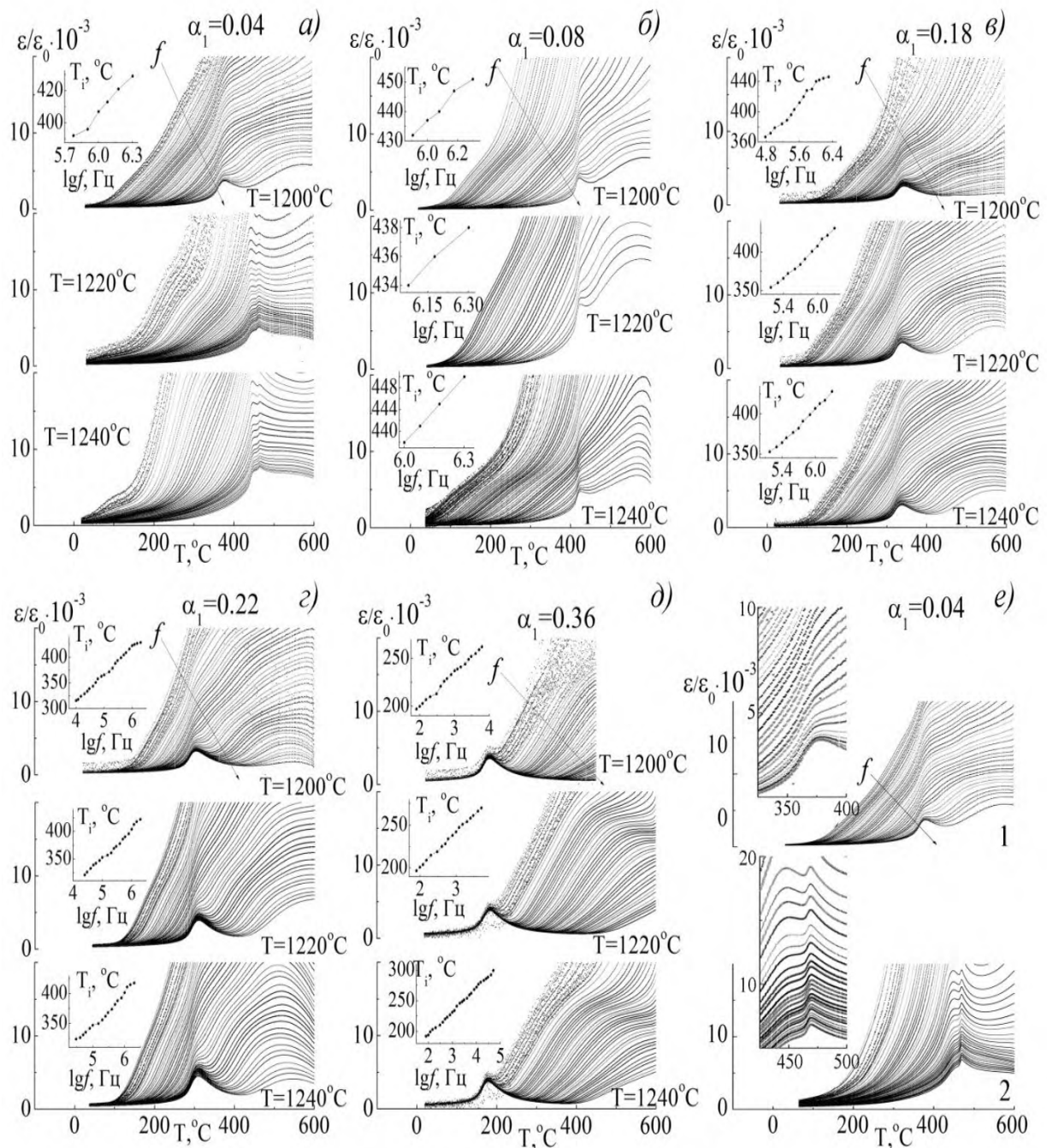


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ керамик с $\alpha_1=0.04$ (а); 0.08 (б); 0.18 (в); 0.22 (з); 0.36 (д), полученных при разных $T_{сп}$, и диэлектрические спектры ТР с $\alpha_1=0.04$, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года (1) и апреле 2015 года (2) (е). На врезках представлены зависимости $T_i(lgf)$.

На рис. 4. видно, что ТР с $\alpha_1=0.04$ очень неоднородный, ширина рентгеновской линии 002 составляет 1° , на профиле линии выделяются несколько максимумов, свидетельствующих о большом разбросе параметра ячейки c . После хранения образца в течение 7 месяцев при неизменной ширине линии ее профиль изменился, четко проявились два, близко расположенных максимума, что свидетельствует о выделении двух ТР, с одинаковым параметром ячейки a и разными параметрами c (табл.). Этот результат свидетельствует в пользу высказанного ранее предположения о деградации ТР, близких по составу $PbTiO_3$.

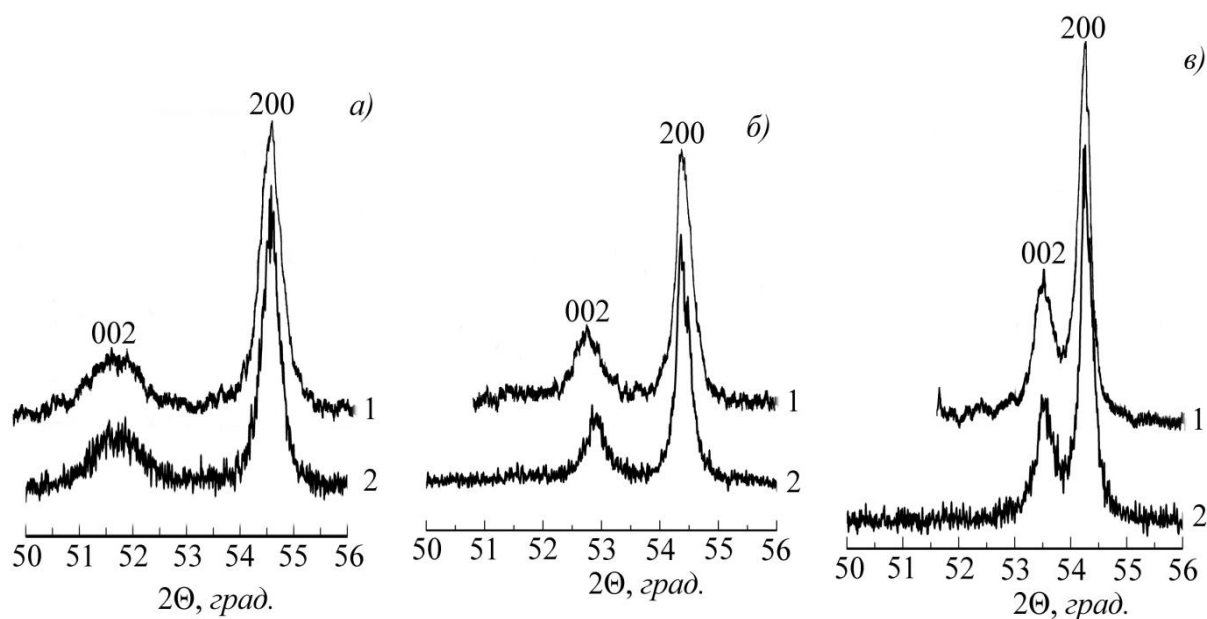


Рис. 4. Профили дифракционных линий (002) и (200) ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ с $\alpha_1=0.04$ (а), $\alpha_1=0.22$ (б), $\alpha_1=0.36$ (в) измеренные в сентябре 2014 года (1) и в апреле 2015 года (2).

Таблица
Параметры тетрагональной ячейки твердых растворов, исследованных с интервалом 7 месяцев.

α_1		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
0.04	Начальные	3.908	4.106	1.050	62.72
	Через 7 мес.	3.909	1) 4.113 2) 4.094	1.052 1.047	62.86 62.56
0.22	Начальные	3.920	4.024	1.026	61.86
	Через 7 мес.	3.917	4.016	1.025	61.60
0.36	Начальные	3.928	3.977	1.012	61.37
	Через 7 мес.	3.924	3.974	1.013	61.19

Выводы.

Выделены две концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений. Установлено, что по мере обогащения композиций вводимыми модификаторами происходит стабилизация их структуры с постепенным снижением температуры фазового перехода.

В работе установлено влияние термодинамической предыстории (условий получения) и процессов, связанных с временным «старением» образцов на диэлектрические свойства модифицированных щелочноземельными элементами керамик титаната свинца.

Заключение.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке высокотемпературных ($\alpha_1 < 0.24$) и высокостабильных ($\alpha_1 > 0.24$) анизотропных СПМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная част гос. задания, темы №№1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К; ФЦП (Соглашение N 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Кравченко О.Ю., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Каллаев С.Н., Разумовская О.Н., Омаров З.М., Дудкина С.И. Свойства керамики $\text{Na}_{0,875}\text{Li}_{0,125}\text{NbO}_3$ // Неорг. Матер. 2008. Т. 44. №10. С.1265-1281.
2. Резниченко Л.А., Алёшин В.А., Шилкина Л.А., Таланов М.В., Дудкина С.И. Модифицирование барием как способ изменения микроструктуры многокомпонентных сегнетокерамик// Сб-к трудов Второго Международного междисциплинарного молодёжного симпозиума («LFFC-2013»). 2013. В.2. Т. 2. С. 150-157.
3. Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Влияние модифицирования барием на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства твёрдых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_n\text{Ti}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1. С.57-61.
4. Бондаренко Е.И., Комаров В.Д., Резниченко Л.А., Чернышков В.А. Саморазрушение сегнетокерамики // ЖТФ. 1988. Т.58. №9. С.1771-1774.

QD-InAs/GaAs ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛИЖНЕГО И СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНОВ

Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (Новочеркасский политехнический институт)» 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

E-mail: holele@mail.ru

В работе представлены исследования гетероструктуры с InAs квантовыми точками (QD) для фотодетекторов ближнего (1 – 3 мкм) и среднего (3 – 5 мкм) ИК – диапазона. Структура изготовлена методом ионно-лучевого осаждения (ИЛО), что позволяет получать более однородные слои при создании фотодетекторов (однородность эпитаксии порядка 10^{-4} см⁻¹ [1]), и работать с широкозонными материалами благодаря чему, возможно уменьшения темнового тока фотодетектора. Приведены результаты исследования роста массива квантовых точек и спектральная характеристика структуры.

QD-InAs/GaAs HETEROSTRUCTURES FOR HIGH EFFICIENT INFRARED (NIR, SWIR, MWIR) PHOTODETECTORS

E.E. Blokhin, D.A. Arustamyan

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)
346428 Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshenny street 132*

E-mail: holele@mail.ru

The paper presents the study of the heterostructure with InAs quantum dots for small and medium photodetectors IR - range. The structure is made by ion beam deposition, which provides more uniform layers to create photodetectors (homogeneity epitaxy about 10^{-4} cm⁻¹ [1], and work with a wide-materials thus may reduce the dark current of the photodetector. The results of the study of growth array of quantum dots and the spectral characteristics of the structure.

В настоящее время фотодетекторы и светодиоды находят все более широкое применение в научных исследованиях, в частности, в исследовании биологических объектов, в исследовании космоса, а также в бытовых приборах и электронной аппаратуре. Быстродействующие фотодетекторы также находят широкое применение в волоконно-оптических системах связи (ВОСС), для увеличения скорости приема и передачи информации. Фотодетекторы, предназначенные для таких систем, должны обладать высокой чувствительностью в рабочем диапазоне длин волн, высоким быстродействием и низким уровнем шумов. Поэтому, актуальной становится задача создания ультрабыстрого фотодетектора с низким уровнем внутреннего шума.

В качестве метода получения гетероструктуры был выбран метод ионно-лучевого осаждения с применением индуцированных магнитных и электрических барьеров для разделения ионных потоков [1] на основе стандартной ростовой камерой с двухуровневой системой вакуума, системой блока питания и источника ионов. Использование метода ионно-лучевого осаждения позволяет получать более однородные слои при создании фотодетекторов (однородность эпитаксии порядка 10^{-4} см⁻¹), что приводит к снижению уровня теплового шума. Одним из преимуществ метода ИЛО является обеспечение высокой однородности ионного потока, что позволяет выращивать однородные слои без потери дорогостоящего материала, следовательно, метод ИЛО является экономически выгодным. Ионно-лучевая эпитаксия позволяет также работать с широкозонными материалами благодаря чему, возможно уменьшения темнового тока фотодетектора и, следовательно, снижение дробного шума [2-5].

Экспериментальная подложка GaAs (100) предварительно очищалась при температуре 500⁰С. Время очистки подложки составило 30 мин при давлении остаточных газов в ростовой камере 10⁻³ Па. Далее на подложку наносился буферный слой GaAs при температуре 600⁰С с толщиной порядка 200 нм. После, температура подложки снижалась до 480⁰С и проводился

процесс ионно-лучевого осаждения слоя InAs. Рост квантовых точек происходил по механизму Странского — Крастанова (самосборка QD), толщина смачивающего слоя составила порядка 3 Монослоев (ML). Далее матрицу с массивом квантовых точек закрывали закрывающим слоем GaAs толщиной 30 нм и спейсером аналогичного материала толщиной 200 нм. На рисунке 1 схематично представлена экспериментальная гетероструктура.

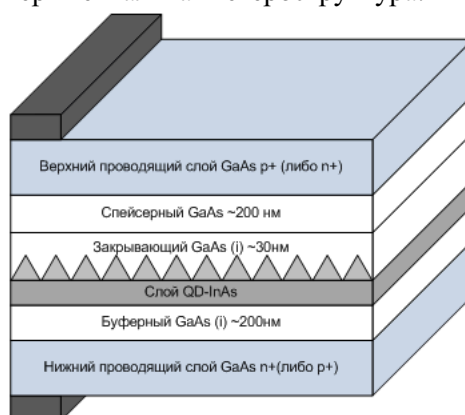


Рисунок 1. Экспериментальная гетероструктура с массивом InAs-QD

Исследование поверхности образца проводилось поэтапно после осаждения арсенида индия на подложку основного материала, при помощи атомно-силового микроскопа Solver HV и методов дифракции быстрых электронов. Ниже на рисунке 2 приведено 3D АСМ изображение поверхности структуры, обработка результатов проводилась стандартным программным интерфейсом микроскопа.

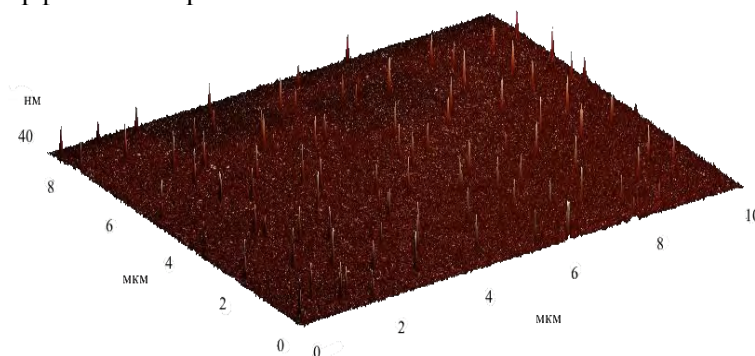


Рисунок 2. 3D (участок поверхности 10×10 мкм) АСМ изображение поверхности экспериментальной гетероструктуры после нанесения арсенида индия.

На снимке видны появившиеся трехмерные островки квантовых точек InAs полученных по механизму Странского — Крастанова. Латеральные размеры большинства полученных квантовых точек достигали от 10 до 25 нм, при высоте до 10 нм. На основании полученного АСМ изображения и СЭМ изображения поверхности с квантовыми точками (рисунок 3) были рассчитаны плотность и распределение квантовых точек. На участке образца 10 на 10 мкм образовалось порядка 250 квантовых точек с приемлемыми латеральными размерами (порядка 35 нм). Также наблюдалась небольшая неоднородность в виде нескольких десятков квантовых точек с размерами до 80 нм. Обработав результаты микроскопов удалось рассчитать плотность квантовых точек арсенида индия (10^5 шт/мм²) на участке экспериментального образца.

Фотолюминесценция измерялась при температуре 300К. Источником оптического излучения служил инжекционный лазер с длиной волны 402 нм. Полученный спектр приведен на рисунке 4 и содержит явно выраженные два пика фотолюминесценции. Ширина спектра связана с дисперсией размеров квантовых точек. При однородном латеральном размере возможно добиться максимально узкого спектрального пика.

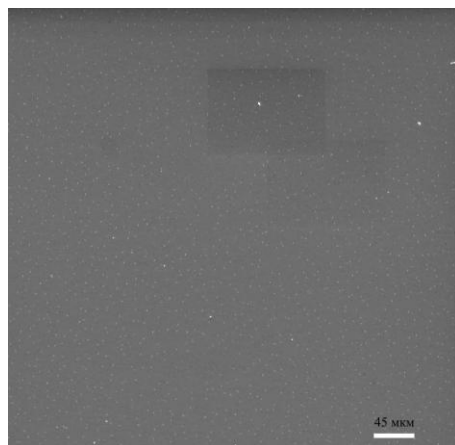


Рисунок 3. СЭМ изображение поверхности с распределением квантовых точек

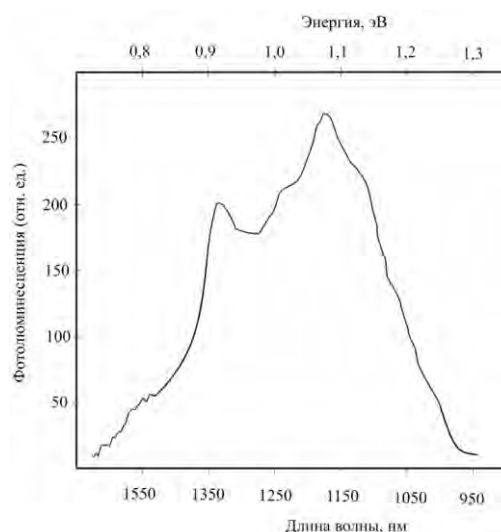


Рисунок 4. Характерный спектр фотолуминесценции экспериментальной гетероструктуры QD-InAs/GaAs

Максимальный спектральный пик на длине волны 1200 нм соответствует дискретным уровням квантовых точек в матрице GaAs/InAs. Данный пик укладывается в коротковолновый ИК – диапазон. Ширина пика зависит от размеров и плотности квантовых точек. Пик в длинноволновой части спектра (1400 нм) связан с рекомбинацией в смачивающем слое InAs. Данный пик лежит в области 0.9 эВ, что хорошо согласуется с другими экспериментальными работами в данной области. Стоит отметить, что использование при ростовом процессе барьерного слоя из широкозонного материала (например AlGaAs) позволит добиться смещения спектра в среднюю ИК область за счет формирования структуры типа «точка в яме» (DWELL).

Список цитируемой литературы

1. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко. Формирование квантовых точек InAs на подложках GaAs методом ионно-лучевого осаждения // Вестник ЮНЦ РАН. 2010 Т. 6. № 4. стр. 46–49.
2. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотозергетики // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937–948.
3. Rajeev V. Shenoi. Multispectral Plasmon Enhanced Quantum Dots in a Well Infrared Photodetectors/ Master of Technology. 2005. Indian Institute of Technology Madras. Chennai. India.
4. L. Chu, A. Zrenner, G. Bohm, and G. Abstreiter. Normal-incident intersubband photocurrent spectroscopy on InAs/GaAs quantum dots // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N. 23. PP.2245 – 2249.
5. Доронин В.Т. Методы ионно-лучевой эпитаксии в нанотехнологиях //Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. 157 с.

СИЛЬНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ – НОВЫЙ УРОВЕНЬ ПОНИМАНИЯ

А.С. Богатин, А.В. Турик, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, Ю.А. Игнатова, В.Н. Богатина,

А.Л. Буланова, И.В. Лисица, И.О. Носачев

Физический факультет Южного федерального университета

344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5

asbbogatin@sfedu.ru

При развитии сильных релаксационных поляризаций в веществе имеются особенности в частотных зависимостях, используемых для описания электропереноса характеристик: в частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь с ростом электропроводности экстремумы не исчезают; в частотных зависимостях мнимых частей комплексной электропроводности имеются экстремумы; в частотных зависимостях мнимых частей импеданса при отсутствии сквозной электропроводности имеются экстремумы. Предложено использовать переход к сильной релаксационной поляризации как количественный критерий относительной интенсивности релаксационной поляризации.

STRENGTHS RELAXATION POLARIZATION: THE NEW LEVEL OF UNDERSTANDING

A.S.Bogatin, A.V.Turik, E.V.Andreev, S.A.Kovrigina, Yu.A.Ignatova, V.N.Bogatina,

A.L.Bulanova, I.V.Lisiza, I.O.Nosatchev

Faculty of Physics, Southern Federal University

344090, Rostov-na-Donu, ul. Sorge 5

Strengths relaxation polarization: the new level of understanding .With the development of strong polarization relaxation in substance, there are features in the frequency dependence used to describe electromigration characteristics:extremes do not disappear in the frequency dependence of the dielectric loss tangent conductivity with increasing; there are extremes in the frequency dependence of imaginary parts of the complex conductivity; there are extremes in the frequency dependence of the imaginary parts of the impedance in the absence of electrical conductivity through. It is proposed to use a strong relaxation polarization as a quantitative measure of the relative intensity of the polarization relaxation.

Процессы электропереноса в веществе следует делить на три вида: сквозная электропроводность (под действием электрического поля заряды проходят через весь образец вещества и выходят на электроды), быстрые поляризационные процессы (заряды смещаются на микроскопические расстояния, обычно соизмеримые с размером постоянной решетки, причем практически мгновенно вслед за наложением поля; по крайней мере, не позже, чем через 10^{-8} - 10^{-9} с) и релаксационные поляризации. В последнем случае тоже происходит смещение зарядов внутри образца вещества, но это смещение может варьироваться от величин порядка размера постоянной решетки до размера образца, но, что является определяющим, смещение зарядов запаздывает по отношению к моменту наложения электрического поля. Время запаздывания может составлять от 10^{-7} с до нескольких часов, а иногда и более длительные промежутки времени. Для характеристик поляризационных процессов обычно используют комплексную диэлектрическую проницаемость вещества ϵ^* . Ее высокочастотная часть ϵ_∞ количественно характеризует быстрые поляризационные процессы. Низкочастотная часть $\epsilon'(\omega)$ характеризует релаксационную поляризацию вещества, сквозная электропроводность характеризуется σ_{st} –удельной электропроводностью вещества. На величину σ_{st} поляризационные процессы никоим образом не влияют, с другой стороны на величину ϵ' не влияет величина сквозной электропроводности. Между тем имеется характеристика электропереноса, на величину и частотное поведение которой оказывают влияние все три эти процесса – это тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$.

$$tg \delta = \frac{\frac{\sigma_{st}}{\omega \varepsilon_0} + F''(\omega)}{F'(\omega) + \varepsilon_\infty} \quad (1)$$

В формуле (1) ε_0 – электрическая постоянная, $F''(\omega)$ и $F'(\omega)$ соответственно мнимая и действительная части вклада в комплексную диэлектрическую проницаемость вещества ε^* релаксационной поляризации. При этом из (1) видно, что выражение для $tg \delta$ аддитивно состоит из двух слагаемых

$$tg \delta_A = \frac{\frac{\sigma_{st}}{\omega \varepsilon_0}}{F'(\omega) + \varepsilon_\infty} \quad \text{и} \quad (2)$$

$$tg \delta_B = \frac{F''(\omega)}{F'(\omega) + \varepsilon_\infty} \quad (3)$$

Первое из них описывает вклад в величину тангенса угла диэлектрических потерь сквозной электропроводности, а второе – собственно процесса релаксационной поляризации.

Если исследовать каждый из процессов электропереноса в отдельности, то можно вслед за несколькими поколениями исследователей релаксационной поляризации решить, что сквозная электропроводность препятствует исследованию релаксационной поляризации. В самом деле, основную характеристику релаксационной поляризации – характеристическое время релаксации определяют по определению положения максимума в частотной зависимости мнимых частей ε'' комплексной диэлектрической проницаемости. Однако при наличии сквозной электропроводности с ростом σ_{st} относительная высота экстремумов в $\varepsilon''(\omega)$ уменьшается, а затем они и вовсе исчезают. Аналогичная ситуация складывается и с $tg \delta(\omega)$. Только, как показано в [1] для исчезновения экстремумов в этих зависимостях нужны несколько большие значения σ_{st} чем для их исчезновения в $\varepsilon''(\omega)$.

Взгляд на влияние σ_{st} на вид зависимостей $tg \delta(\omega)$ изменился после появления нашей статьи [2], в которой было показано, что возможен и другой характер влияния σ_{st} на вид зависимости $tg \delta(\omega)$. При определенных условиях (они были выяснены в статье) экстремумы в $tg \delta(\omega)$ не исчезают. Позже [3] было установлено, что в этих ситуациях σ_{st} не только не способствует выполаживанию экстремумов в описываемой зависимости, а наоборот, увеличивает разности значений $tg \delta$ в минимумах и максимумах, т.е. делает пик в зависимости $tg \delta(\omega)$ более острым (рис.1). При этом частотные положения экстремумов в $tg \delta(\omega)$ не изменяется. Последнее очень важное, так как большая электропроводность позволяет выявить экстремумы, но их частотное положение по-прежнему, определяется поляризационными процессами. Релаксационные поляризации, чья частотная зависимость $tg \delta$ ведет себя подобным образом, получили название сильные, а за теми релаксационными поляризациями, для которых экстремумы в $tg \delta(\omega)$ подавляются при увеличении σ_{st} , оставлен термин слабые. Мы попытались установить причины различного частотного поведения $tg \delta$ для сильных и слабых релаксационных поляризаций. Как видно из формулы (1) выражение для $tg \delta$ состоит из двух слагаемых. $tg \delta_A$ описывает вклад в это выражение сквозной электропроводности, а $tg \delta_B$ собственно релаксационного процесса. С увеличением σ_{st} вклад $tg \delta$ увеличивается и, в конце концов, становится определяющим. Различие между частотным поведением $tg \delta$ для сильных и слабых поляризаций проявляется при больших электропроводностях, это означает, что различие это определяется видом именно $tg \delta_A$.

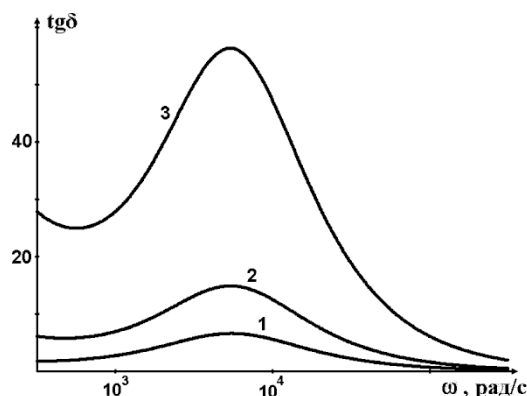


Рисунок 1. Частотные зависимости тангенса углов диэлектрических потерь для диэлектрика с распределением релаксаторов Фрелиха [4]. Сильная релаксационная поляризация. С увеличением сквозной электропроводности увеличивается номер кривой

Описание сильных и слабых релаксационных поляризации не ограничивается различным влиянием σ_{st} на вид зависимостей $tg \delta(\omega)$. Нами установлено, что для сильных релаксационных поляризаций частотная зависимость мнимой части комплексной проводимости G'' имеет два экстремума – максимум и минимум. Для слабых релаксационных поляризаций эта кривая гладкая. Следует отметить, что поведение G'' не зависит от величины σ_{st} . Наконец, для мнимой части импеданса Z'' при отсутствии сквозной электропроводности в ее частотной зависимости имеются экстремумы. Для слабых поляризаций их нет. Для всех изученных распределений релаксаторов при развитии сильных поляризаций экстремумы в частотных зависимостях $tg \delta_A$ и G'' совпадают (рис.2).

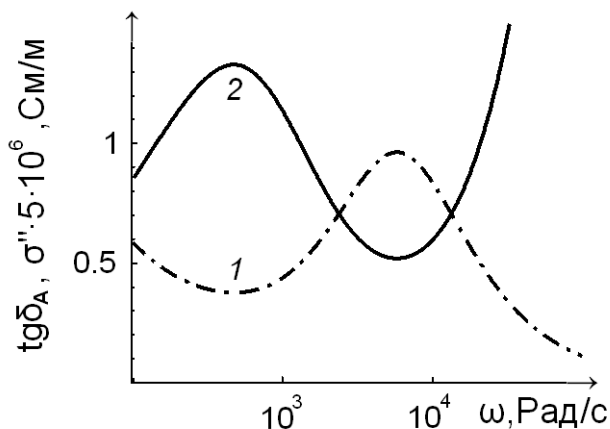


Рисунок 2. - Частотные зависимости $tg \delta_A(1)$ и $\sigma''(2)$ для случая распределения Хигаси. $\Delta\epsilon=10^3$; $\tau_1=10^{-3}$; $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty=10^3$. Сильная релаксационная поляризация.

В общем виде выражение для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\epsilon, \tau) \quad (4)$$

В выражении (4) функция $F'(\omega, \Delta\epsilon, \tau)$ дает вклад в диэлектрическую проницаемость релаксационного процесса (τ – его время релаксации). Явный вид этой функции зависит от выбранного распределения релаксаторов. В случае сильных релаксационных процессов в частотных зависимостях мнимых частей комплексной проводимости σ'' также имеются экстремумы (максимум и минимум), а в случае слабых процессов частотная зависимость $\sigma''(\omega)$ является монотонной. Выражение для $\sigma''(\omega)$ имеет вид

$$\sigma'' = \omega(\varepsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)) \quad (5)$$

Это означает, что выражения (4) и (5) с точностью до константы являются взаимно обратными функциями. Экстремумы в этих двух выражениях совпадают по частоте. Причину разделения релаксационных процессов на сильные и слабые можно найти, исследуя выражение (5) [5], что проще, чем исследования выражения (1). Выражение (5) представляет произведение двух функций $y=\omega$; и $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$. Таким образом, наличие или отсутствие экстремумов в указанных зависимостях (1), (5) зависит от соотношения ε_∞ и $\Delta\varepsilon$ и их функциональной связи, определяемой используемым распределением релаксаторов [5]. Априори ясно, что необходима отсутствовавшая до сих пор классификация релаксационных процессов по величине их вклада в диэлектрическую проницаемость диэлектрика. Найденные критерии перехода от сильных процессов к слабым являются неким математическим выражением сравнения вкладов процессов релаксационных поляризаций и быстрых поляризационных процессов, что и позволяет осуществить такую классификацию. В самой функции ε' граница разделения процессов не видна, но при ее умножении на ω эта граница выявляется, что проявляется в частотном поведении таких характеристик, как σ'' и $\operatorname{tg} \delta$ при большой сквозной электропроводности.

На целесообразность проведения границы между двумя видами релаксационных процессов именно при выбранных соотношениях между $\Delta\varepsilon$ и ε_∞ указывает еще одно обстоятельство. Функции $F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$ имеет быстроту спадания при увеличении частоты, не зависящую от $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$. А вот быстрота нарастания обратной ей функции $z = 1/\varepsilon'$ является функцией $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$. Частота, на которую приходится максимальная быстрота изменения функции $z(\omega)$, находится из соотношения

$$F''(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)(\varepsilon_\infty + F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)) - 2F'^2(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) = 0 \quad (6)$$

частоты нахождения экстремумов в функции $\sigma''(\omega)$ определяются соотношением

$$\varepsilon_\infty + F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) + \omega F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) = 0. \quad (7)$$

Граничная частота, на которой сливаются экстремумы в функции $\sigma''(\omega)$, находится из уравнения

$$2F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) + \omega F''(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) = 0. \quad (8)$$

В выражениях (6) – (8) F' и F'' соответственно первая и вторая производные по частоте от функции $F(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$. Подстановка соотношения (7) в выражение (6) приводит к получению выражения (8). Таким образом, при граничном между сильными и слабыми релаксациями значении отношения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty$ частота, на которую приходится максимальная быстрота изменения функции z , совпадает с частотой слияния экстремумов в $\sigma''(\omega)$. Последнее обсужденное обстоятельство иллюстрируется графиками зависимостей, приведенных на рис.3.

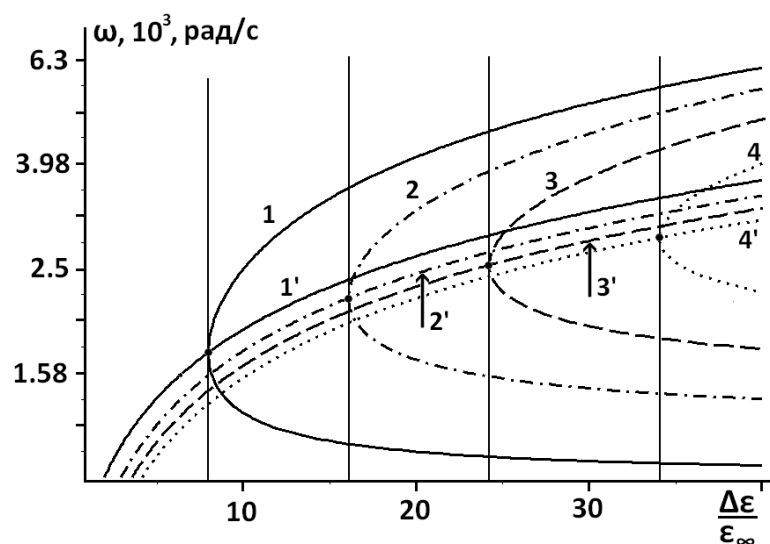


Рисунок 3. Положение частот экстремумов в зависимостях $\omega \epsilon'$ (1,2,3,4) и частоты максимальной скорости изменения $1/\epsilon'(\omega)$ (1',2',3',4'). Распределение Коула-Коула. $\Delta\epsilon=1000$; $\tau=10^{-3}$ с. 1,1' – $\alpha=0$; 2,2' – $\alpha=0.07$; 3,3' – $\alpha=0.1$; 4,4' – $\alpha=0.12$. Вертикальные отрезки - граничные значения $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$.

Список цитируемой литературы

1. А.С.Богатин, А.В.Турик, С.А.Ковригина, Е.В.Андреев, Изв.РАН, сер.физ, 74, 1266 (2010).
2. А.С.Богатин, И.В.Лисица, С.А.Богатина, Письма в ЖТФ, 28, 18, 61(2002).
3. А.С.Богатин, А.В.Турик, С.А.Ковригина, Е.В.Андреев, Изв.РАН, сер.физ, 74, 1115 (2010).
4. A.S.Bogatin, A.V.Turik, S.A.Kovrigina, V.N.Bogatina, E.V.Andreev, Ferroelectrics, 413, 266 (2011).
5. А.С.Богатин, ФТТ, 54, 59 (2012).

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ

О.А. Бунина¹, Ю.А. Куприна¹, Я.С. Князева¹, С.И. Раевская¹, Н. Chen², С.-С. Chou³,
И.П. Раевский¹, Е.И. Ситало¹

¹НИИ физики и физический факультет ЮФУ, г. Ростов-на-Дону
344090 пр. Стачки, 194, Россия

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

³National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, 106, Taiwan
obunina@gmail.com

Представлены результаты рентгеноструктурных и электрофизических исследований поликристаллических образцов $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, полученных горячим прессованием, в температурном интервале 25-230 °С. Проведенное уточнение структуры указывает на частичное упорядочение катионов в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах.

Горячее прессование приводит к текстурированию керамики и анизотропии диэлектрических свойств

Работа выполнена при частичной поддержке ЮФУ (грант 213.01-2014/011-ВГ) и Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

X-RAY AND DIELECTRIC STUDIES OF $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ HOT-PRESSED CERAMICS WITH THE TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE –TYPE STRUCTURE

Bunina O.A.¹, Kuprina Yu.A.¹, Knyazeva Ya.S.¹, Raevskaya S.I.¹, Chen H.², Chou C.-C.³,
Raevski I.P.¹, Sitalo E.I.¹

¹Physics Research Institute and Faculty of Physics, South State University, Rostov-on-Don,
Russia

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

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

X-ray powder diffraction and dielectric studies of the polycrystalline samples of $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ are presented. Rietveld refinement confirms the partially ordered structure at room temperature and in the paraelectric phase. Hot pressing leads to the texturing of $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ ceramics and appearing of the anisotropy of its dielectric permittivity values.

This work was partially supported by Southern Federal University (grant 213.01-2014/011-VG) and Research Committee of the University of Macau under Research & Development Grant for Chair Professor No RDG007/FST-CHD/2012.

Неослабевающий интерес, проявляемый к изучению структурных особенностей оксидов типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), обусловлен наличием в этой структуре нескольких различных межконтраэдрических позиций (каналов). Позиции A1 и A2 в четырех – и пятиугольных каналах могут быть частично или полностью заняты щелочными или щелочноземельными катионами или ионами свинца; позиции в треугольных каналах как правило вакантны, либо частично или полностью заняты ионами лития, ниобия или тантала [1]. Характер распределения катионов по четырех- и пятиугольным каналам определяет степень структурного порядка соединения, и имеющиеся литературные данные не дают однозначного ответа об определяющем его факторе. В работе [2] было показано, что таким фактором является различие ионных радиусов элементов, занимающих А- позиции, независимо от их валентности. В случае, если А- позиции заняты без вакансий ионами только щелочных или щелочноземельных элементов, возможны три варианта структурного упорядочения:

– полностью разупорядоченная структура ($\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$), в которой близкие по размеру ионы статистически заполняют все шесть межконтраэдрических позиций;

– частично упорядоченная структура ($\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$), в которой меньшие по размеру ионы Sr^{+2} заполняют две позиции в четырехугольных каналах, а 4 позиции в пятиугольных каналах статистически заполнены ионами K^+ и Sr^{+2} ;

– полностью упорядоченная структура ($\text{K}_4\text{Bi}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$), в которой меньший по размеру ион Bi^{+3} заполняет четырехугольные каналы, а позиции в пятиугольных каналах заполнены ионами K^+ .

При этом вопрос о характере распределения катионов при наличии в А- позициях вакансий или ионов свинца остается открытым.

Авторами большинства работ по уточнению структуры оксидов ТВБ, показано, что, действительно, больший ион, как правило, помещается в пятиугольный канал, однако есть и другие предположения. Например, авторами работы [3] приведены результаты уточнения структуры $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, проведенного в предположении о частичном упорядочении. В работе [4] приводятся результаты уточнения структуры $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ в предположении о частичном упорядочении, однако такое же низкое значение факторов сходимости получено в [5] с учетом расщепления позиций в пятиугольном канале на две независимые позиции для K^+ и Sr^{+2} . Основанием к введению такой модели для авторов явилось высокое значение теплового фактора ионов K^+ и Sr^{+2} в пятиугольном канале, которое введением расщепления позиции удалось уменьшить и минимизировать взвешенный фактор сходимости R_w до значения порядка 10%.

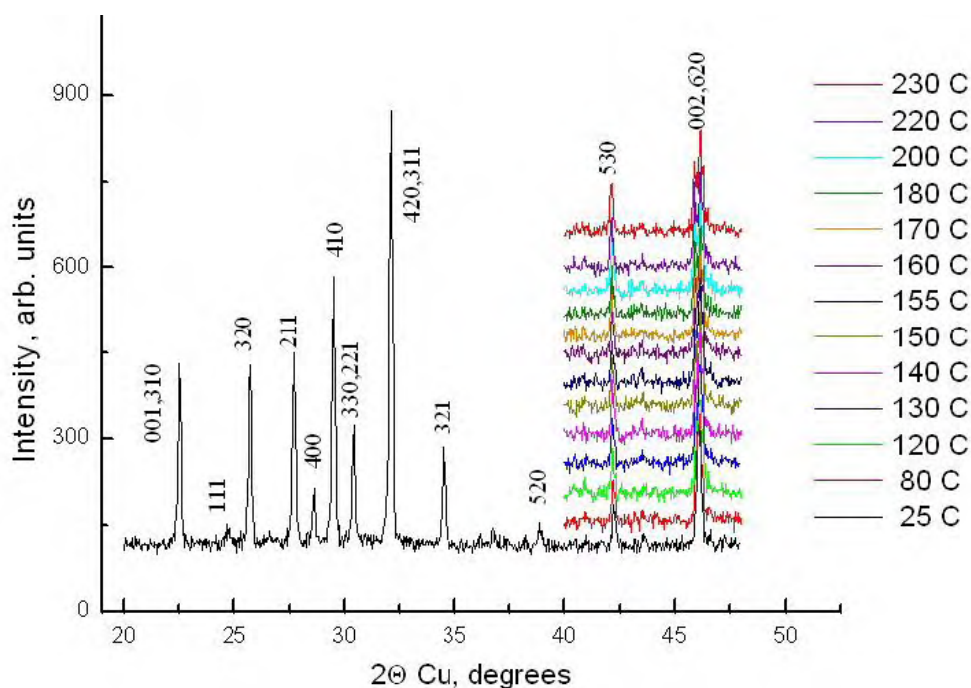


Рис 1. Фрагменты порошковой рентгенограммы $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ в температурном диапазоне 25-230 °C.

В настоящей работе проведено уточнение структуры $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (KSN) методом Ритвелда и анализируется наиболее корректный алгоритм такого уточнения для соединений данного структурного типа. Образцы приготовлены методом твердофазных реакций двухстадийным отжигом. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием отфильтрованного Cu-K α излучения. Обзорное сканирование в угловом интервале [10-120] градусов при комнатной температуре подтверждает формирование структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы; примесные фазы отсутствуют. Рентгенограмма полностью индицируется в предположении тетрагональной ячейки с параметрами $a = 12.448(3) \text{ \AA}$; $c = 3.931(1) \text{ \AA}$ (Рис.1). На

температурной зависимости параметров элементарной ячейки обнаруживается аномалия, свидетельствующая о фазовом переходе при $T \approx 130-160$ °C (Рис. 2). На основе наблюдаемых систематических погасаний и полученных данных о сегнетоэлектрическом характере фазового перехода для фазы при комнатной температуре выбрана пространственная группа C_{4v}^{2-} .

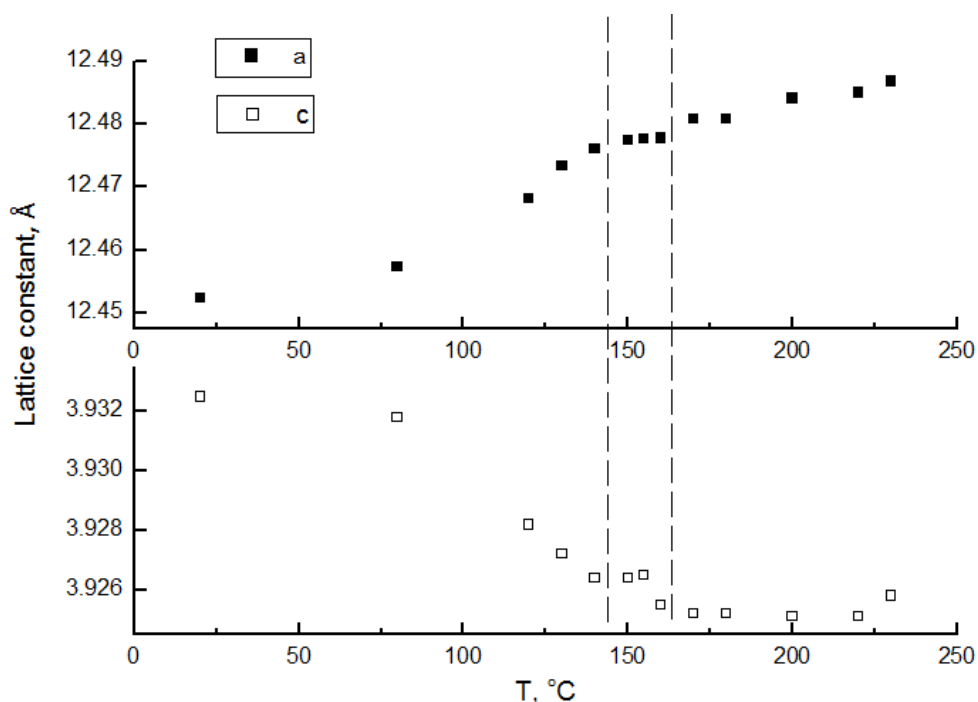


Рис 2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$

Ритвелдовское уточнение структуры проведено для параэлектрической (D_{4h}^{5-}) и сегнетоэлектрической (C_{4v}^{2-}) фаз. Для этого рентгенодифракционные данные получены на специально приготовленном безтекстурном образце при 25 °C и 220 °C. В процессе уточнения проанализированы все три различных варианта распределения катионов K^+ , Sr^{+2} по позициям в пяти- и четырехугольных каналах: статистическое распределение, частичное упорядочение и полное упорядочение. В результате проведенных стандартных циклов уточнения структуры с точки зрения каждой из этих трех моделей получены приблизительно одинаково низкие значения взвешенного фактора сходимости R_w , не превышающие 8% - меньше, чем результат расщепления позиций в [5]. Наиболее чувствительными к изменению структурного порядка для данного соединения оказываются слабые линии (111), (200), (201) и (521), сходимость которых мало влияет на значение R -фактора, рассчитанное по полной рентгенограмме. Дополнительно проведенный анализ интенсивностей этих структурно-чувствительных рефлексов позволил однозначно выбрать модель частичного упорядочения и уже в этой модели провести окончательный полнопрофильный анализ данных.

Найденные значения тепловых параметров атомов не дают основания предполагать наличия расщепления позиций в пятиугольных каналах. Полученные полные наборы уточненных параметров соответствуют значениям взвешенного фактора сходимости $R_w < 6\%$.

Диэлектрические измерения проводились с помощью анализатора импеданса Novocontrol (Alpha-A) на полученных методом горячего прессования керамических образцах с воженными серебряными электродами. Использовались образцы в виде дисков, нормаль к поверхности которых ориентирована параллельно и перпендикулярно оси давления при горячем прессовании ($N||P$ и $N \perp P$, соответственно). Рентгенодифракционные данные указывают на наличие текстуры, при которой оси c кристаллитов ориентированы преимущественно в плоскости, перпендикулярной оси давления. Степень преимущественной ориентации осей c кристаллитов, оцененная из сравнения интегральных интенсивностей рефлексов текстурированного и изотропного образцов, составляет приблизительно 20%.

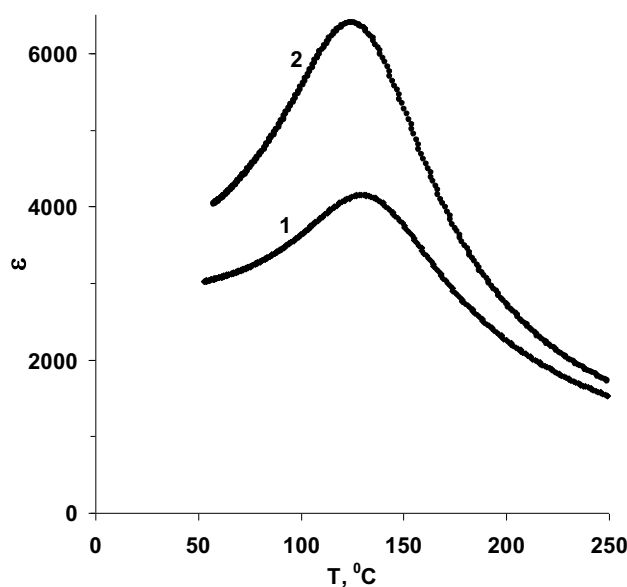


Рис 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости горячепрессованной керамики $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, измеренная на частоте 1 кГц параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси приложения давления при горячем прессовании.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ имеет размытый максимум в той же области температур, где наблюдается аномалия параметров элементарной ячейки (Рис. 3). Значение параметра δ размытия максимума $\epsilon(T)$, оцененное с использованием квадратичной формулы [5], составляет примерно 50 К. Несмотря на значительное размытие, ни высота ни температура максимума $\epsilon(T)$ практически не изменяются при изменении частоты в пределах 10^2 - 10^6 Гц. В соответствии с рентгеноструктурными данными о наличии текстуры, значения ϵ характеризуются значительной анизотропией во всем исследованном интервале температур (20-250 °C).

Наибольшие значения анизотропии наблюдаются в области максимума $\epsilon(T)$, где они достигают 50% (Рис.3).

Список цитируемой литературы

1. Awadalla A.A., Gatehouse B.M. //Journ. Solid State Chem. 1978.V.23.P.349.
2. Бунина О.А., Филиппов В.С., Аржановская Л.С. //Кристаллография. 1988.Т.33. С.1526.
3. Lanfredi S. et al // Journ. Solid State Chem. 2011.V.184.P.990.
4. Belghiti H. et al //Solid State Sciences. 2002.V.4.P.993.
5. Lanfredi S. et al //Dalton Trans.2014.V.43.P.10983.
6. Bokov A.A. et al // Phys. Rev. B. 2003.V.68.P.052102.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Э.Ф. Вайнштейн¹, Л.А. Жарких², Е.И. Андреева²

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН 117977, Москва, ул. Косыгина, 4;
e-mail:ibcp@sky.chph. ras.ru*

²*Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации 125993,
Москва, Волоколамское ш., 77;
e-mail:izdanie@vimi.ru*

Рассмотрены процессы, протекающие при деформировании образцов полимеров и композиционных материалов с постоянной скоростью или постоянной нагрузкой. Определено место расположения процессов в равновесной термодинамике. Показано, что при деформировании наблюдаются два типа процессов: преимущественно энергетические (энтальпийные) и преимущественно энтропийные, которые задаются основным уравнением равновесной термодинамики ($\Delta H = T\Delta S$). Предполагается, что процессы протекают в условиях, описанных Гиббсом. Отмечено, что термодинамическими параметрами процессов являются изменение энтальпии ΔH и изменение энтропии при заданной абсолютной температуре $T\Delta S$. Выявлено, что пространственное расположение химических элементов (групп атомов) в образцах может изменяться вследствие изменения энтальпии, наблюдаемого в ближайших к месту реакции атомах, и изменения энтропии, наблюдаемого в более удаленных от места реакции атомах.

EVALUATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF PROCESSES PROCEEDING UNDER STRAINING OF POLYMERIC AND COMPOSITE MATERIALS

E.F. Vainstein¹, L.A. Zharkikh², E.I. Andreeva²

¹*Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel of RAS, Moscow, Russia 117977,
Moscow, Kosygin st., 4;
e-mail:ibcp@sky.chph. ras.ru*

²*All-Russian Research Institute for Inter-industry Information, Moscow, Russia 125993,
Moscow, Volokolamsk hw., 77;
e-mail:izdanie@vimi.ru*

Processes proceeding under straining of samples of polymeric and composite materials with constant rate or by constant load are considered. Processes cite in equilibrium thermodynamics is defined. It is shown that two type of processes: mainly energetic (enthalpy) and mainly entropy are observed. Processes are defined by basic equation of equilibrium thermodynamics ($\Delta H = T\Delta S$). It is supposed that processes proceed in conditions described by Gibbs. It is marked that thermodynamical parameters of processes are enthalpy change ΔH and entropy change under defined absolute temperature $T\Delta S$. It is exposed that spatial location of chemical elements (group of atoms) in samples can change owing to enthalpy change observed in nearest to reaction site atoms and entropy change observed in more remote from reaction site atoms.

Известно, что физико-химические, в том числе механические свойства полимерных и композиционных материалов можно определить по деформированию образцов с постоянной скоростью или постоянной нагрузкой. Поскольку процессы задаются различными усилиями (растягивающими, сжимающими, изгибающими и др.), то описания процессов дополняют друг друга [1-3]. Из литературы известно основное уравнение равновесной термодинамики

$$\Delta H = T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔH – изменение энтальпии, $T\Delta S$ – изменение энтропии ΔS при заданной абсолютной температуре T . В первом приближении уравнение (1) может быть получено из

условия, что число состояний тел, позволяющих определить энтропию систем, всегда целая положительная величина, а изменения энтропии могут быть как положительными, так и отрицательными величинами [4,5]. Значения термодинамических параметров (ΔH и $T\Delta S$) могут быть получены двумя методами: как по числу состояний тел, так и по изменению их энтропии [6].

Процессы, протекание которых описывается левой частью уравнения (1), являются преимущественно энергетическими (энтальпийными), а описываемые правой частью – преимущественно энтропийными. Поскольку константы равновесия в конкретных процессах обычно определяются уравнением (1), то для изучения процессов, протекающих в условиях, описываемых Гиббсом, целесообразно определить их термодинамические параметры [7].

Для определения термодинамических параметров химических реакций, возникающих в процессе деформирования, обычно используется температурная зависимость константы равновесия K

$$K = -\Delta GRT, \quad (2)$$

где T - абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная; ΔG –изменение свободной энергии процесса в случае, если химическая реакция протекает в условиях, описываемых Гиббсом. Изменение свободной энергии процесса состоит из изменения равноценных по вкладу параметров (численные значения параметров в работе не рассматриваются): изменения энтальпии ΔH и изменения энтропии при заданной абсолютной температуре $T\Delta S$. В химическом процессе могут наблюдаться изменения как одного параметра процесса, так и обоих. В случае изменения условий проведения процессов могут изменяться их типы. Например, преимущественно энергетические процессы могут переходить в преимущественно энтропийные и наоборот. Отметим, что поскольку изменения энергий связей между различными элементами относительно невелики, то даже в начале процесса деформирования наблюдается перестройка структуры образцов [8].

Уравнение (2), которое может быть использовано для всего диапазона температурной зависимости константы равновесия процесса, указывает на одинаковые по вкладу, но не по численному значению параметры ΔH и $T\Delta S$. Оно позволяет определить энергетические и энтропийные параметры процессов. Температура проведения эксперимента обычно известна или заранее определена. Приняв правую часть уравнения (2) за неизвестное, преобразуем его в прямую линию. Для этого исходное уравнение разделим на RT . Полученная прямая линия позволяет определить требуемые неизвестные.

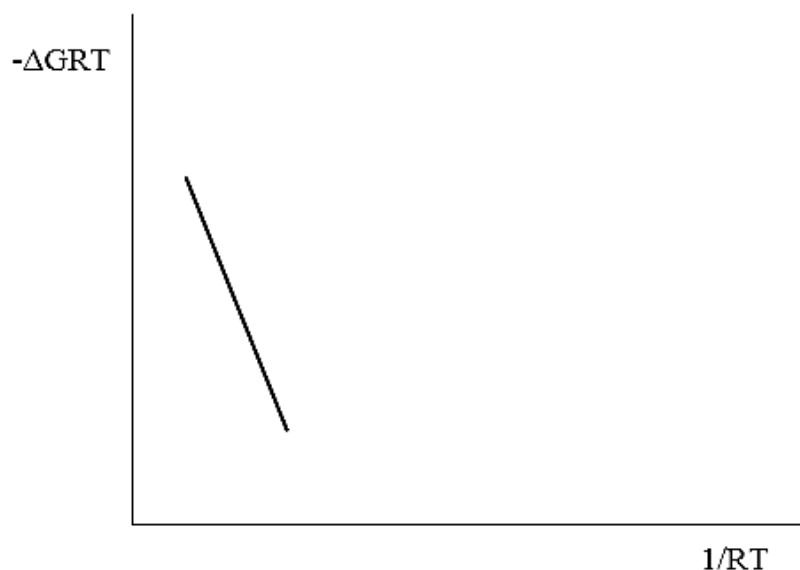


Рис. 1. Зависимость величины $-\Delta GRT$ от обратной абсолютной температуры

На рис. 1. представлена типичная зависимость величины $-\Delta GRT$ от обратной абсолютной температуры. Наклон прямой задается знаком теплоты процесса Q , а отсечение прямой характеризуется значением изменения энтропии, деленным на R .

В соответствии с равновесной термодинамикой теплота процесса Q равняется изменению энтальпии, взятому с обратным знаком ($Q = -\Delta H$). Это равенство возникает вследствие наличия локальных изменений длин связей в исходном и конечном состояниях системы. Поэтому целесообразно проверить методом калориметрии знак и численное значение теплоты процесса, а также оценить долю изменения энтропии в изменении энтальпии [9]. Если изменение энтропии ниже ошибки эксперимента, то его можно не учитывать. В этом случае ΔH и $T\Delta S$ должны быть представлены постоянными величинами, а экспериментальные данные должны вычисляться по прямым линиям. Очевидно, что наклонов прямых, характеризующих теплоты процесса, может быть много, а знаков теплоты – всего два (плюс и минус). Значения ΔH и $T\Delta S$ определяются по экспериментальным данным в соответствии с математическими справочниками [10]. В случае необходимости можно определить значения T и ΔS по отдельности. Поскольку во всех вышеизложенных процессах значение ΔH преобладает над значением $T\Delta S$, то такие процессы обычно называются преимущественно энергетическими. Однако они наблюдаются крайне редко.

В случае, если новые химические связи образуются при изменениях одних и тех же химических связей (изменений других, не участвующих в реакции химических связей не наблюдается), то теплота процесса, отнесенная к одному химическому акту или к молю таких же химических актов, является постоянной величиной [11]. На рис. 2 представлены зависимости теплоты реакции от места и времени её протекания. Значение теплоты определяется конкретным видом протекающей реакции. Аналогичная картина наблюдается при построении зависимости изменения энтропии от места и времени протекания реакции.

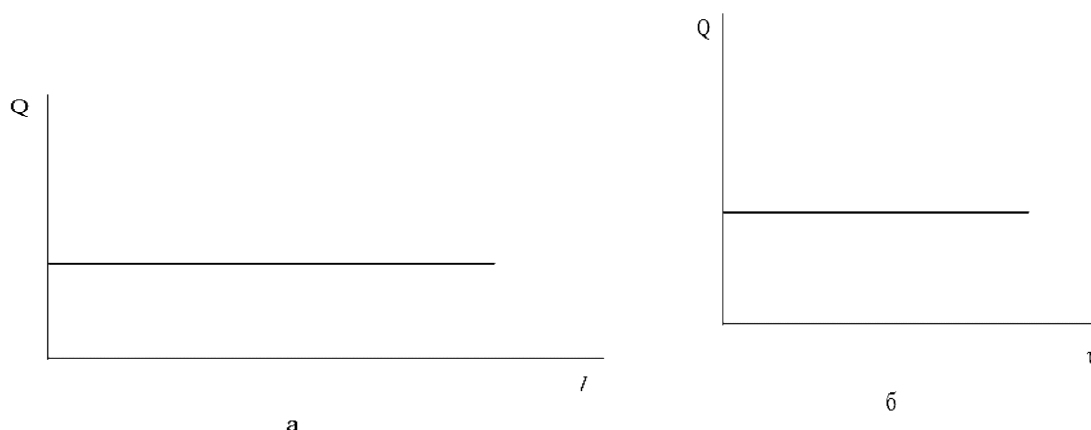


Рис.2. Зависимости теплоты реакции Q от места l (а) и времени τ (б) ее протекания

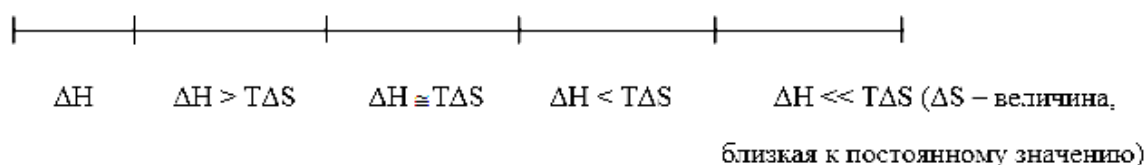
Из рис. 2 видно, что теплота химического акта практически не зависит от места и времени протекания реакции. В то же время любая пространственная перестройка атомов или группы атомов приводит к изменению энтропии. Если теплота одного химического акта не зависит от времени и места протекания реакции, то и изменение энтропии тоже будет постоянной величиной. Таким образом, любую энергетическую реакцию можно рассматривать как преимущественно энергетическую, так как при ее протекании изменяется положение только близко расположенных атомов. Следовательно, теплота реакции, характеризующая перестройку близко расположенных друг к другу атомов или группы атомов, слабо зависит от места и времени протекания процесса. Очевидно, что и изменение энтропии также определяется перестройкой только близко расположенных атомов и практически не зависит от места и времени протекания реакции [11].

Изменение свободной энергии процесса может быть обусловлено изменением любого из двух параметров (изменения энтальпии и изменения энтропии при заданной абсолютной

температуре), поскольку изменения обоих параметров без учета численных значений сопоставимы.

Рассмотрим процессы, в которых наблюдается более быстрое возрастание параметра $T\Delta S$ по сравнению с параметром ΔH . В этом случае вначале наблюдается переход от преимущественно энергетических процессов к процессам, в которых значения обоих параметров приближаются друг к другу, затем параметры становятся сопоставимыми ($\Delta H = T\Delta S$). При последующем более быстром росте $T\Delta S$ процессы все в большей степени становятся преимущественно энтропийными. Расчеты в этом случае усложняются, так как значение энтропии или ее изменений достаточно трудно определить экспериментальными методами. Поэтому изменение энтропии, в отличие от теплоты процесса, обычно оценивается по косвенным данным, чаще всего по расчетным.

Ниже приведена схема протекания химических процессов, которые условно разделены на преимущественно энергетические, преимущественно энтропийные и те, в которых вклады обоих параметров изменения свободной энергии процесса сопоставимы.



Граница между преимущественно энергетическими и преимущественно энтропийными процессами задается основным уравнением равновесной термодинамики (1). Отметим, что о рассмотрении этих процессов по отдельности в химии и химической технологии авторам не известно. Авторы полагают, что целесообразно рассмотреть более подробно роль преимущественно энергетических и преимущественно энтропийных процессов, возникающих вследствие изменения строения атомов (групп атомов), ближайших к месту реакции и более удаленных от него, а также возможности определения и применения процессов в различных областях техники.

Энтропийный параметр или его изменение можно оценить из уравнения (2). Поскольку изменения значений энтальпии и энтропии вычисляются различными методами, то на практике в равновесной термодинамике наблюдается более широкий диапазон соотношений между указанными параметрами.

Поскольку изменение энтропии связано с положением частиц в занимаемом пространстве, то, по мнению авторов, в природе преимущественно энтропийные процессы имеют большее значение по сравнению с энтальпийными. Сложность в изучении преимущественно энтропийных процессов вызвана также трудностями экспериментального измерения энтропии или ее изменений. Поэтому эти значения обычно вычисляются расчетными методами на основе косвенных данных.

Отметим, что энтропийные процессы возникают, например, в реакциях, в которых реагируют частицы ограниченного размера (олигомеры и другие родственные соединения) [12]. Большую роль для понимания преимущественно энтропийных процессов оказывает изучение систем, в которых протекают биологические и некоторые полимерные реакции [13].

Для получения преимущественно энтропийных процессов преобразуем уравнение температурной зависимости константы равновесия к виду $\Delta GRT(T\Delta S - \Delta H)$.

Поскольку рассматриваются преимущественно энтропийные процессы, то в первом приближении пренебрегаем параметром ΔH . Тогда константы равновесия процесса практически не будут зависеть от обратной абсолютной температуры. Следовательно, отношение $\Delta S/R$ будет постоянной величиной, а значение параметра $T\Delta S$ будет больше по сравнению со значением параметра ΔH . На рис. 3 представлена зависимость величины ΔGRT от обратной абсолютной температуры.



Рис. 3. Зависимость величины ΔGRT от обратной абсолютной температуры

При начальном рассмотрении случая, при котором значение ΔH значительно меньше значения $T\Delta S$, параметром ΔH можно пренебречь, поскольку в первом приближении перестройка структуры образца, обусловленная изменением параметра ΔH , происходит, вероятно, значительно быстрее, чем перестройка, обусловленная изменением параметра ΔS . Заметим, что перестройка, обусловленная изменением ΔH , наблюдается в ближайших к месту реакции атомах, а перестройка, обусловленная изменением ΔS , - в более удаленных от места реакции атомах. Кроме того, при изменении ΔS обычно наблюдается изменение большего по размеру участка, чем при изменении ΔH . Отсутствие тепловыделения или теплопоглощения в процессе можно проверить с помощью калориметрического метода. Если параметром ΔH нельзя пренебречь, то должна существовать его зависимость от обратной абсолютной температуры, имеющая очень небольшой наклон [9].

Из преимущественно энтропийных процессов рассмотрим диссоциацию низкомолекулярных соединений в присутствии полимеров, олигомеров и твердых поверхностей. При диссоциации низкомолекулярных соединений в преимущественно энтропийном процессе сохраняется энергия диссоциации (возрастает энергия, приходящаяся на одну частицу (молекулу)) и резко снижается объем частиц, что приводит к увеличению подвижности образованных частиц и их способности к комплексообразованию, если последнее не препятствует процессу диссоциации [14].

Поскольку вода в живых организмах практически всегда присутствует в окружении твердых поверхностей или биологических полимеров, то необходимо учитывать особенности ее строения и свойства в данных условиях.

Список цитируемой литературы

1. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. - М.: Наука. 1970. 481 с.
2. Вайнштейн Э.Ф., Криволуцкая И.И., Жарких Л.А., Андреева Е.И. Возможности получения полимерных и композиционных материалов с новой пространственной структурой при их деформировании. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3
3. Вайнштейн Э.Ф., Солодышева Е.С. Кинетический подход к оценке стадий ползучести сшитых полимеров. //МНТС «Технология». Сер. Конструкции из композиционных материалов. 1996. № 2. С. 46-54
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.:Высш.шк.,1999. - 527 с.
5. Жуховицкий А.А. Шварцман Л.А. Физическая химия. - М.: Металлургия. 1987. - 687 с.
6. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск. Наука. 1966. - 509 с.
7. Гиббс Дж. Термодинамика.- М.: Мир, 1982. - 516 с.
8. Вайнштейн Э.Ф., Солодышева Е.С., Криволуцкая И.И., Жарких Л.А. Оценка постоянных коэффициентов в уравнениях, описывающих деформации, протекающие в

- полимерных и композиционных материалах при постоянных скорости или нагрузке. // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 2. С. 50 - 54
9. Бойко Б.Н. Прикладная микрокалориметрия: отечественные приборы и методы. – М.: Наука, 2006. – 119 с.
10. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. – С. - Петербург: Лань, 2009. – 608 с.
11. Вайнштейн Э.Ф. Изучение особенностей комплексообразования цепных молекул в разбавленных растворах. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М.: ИХФ АН СССР, 1981. – 49 с.
12. Вайнштейн Э.Ф. Олигомеры как интеллектуальные материалы. // МНТС Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. 1995. № 2. С. 21- 29
3. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. – М.: Наука, 1974, - 417 с.
14. Vainstein E.F., Artemov A.V. The Influence of the Polymer Chain on Catalysis by variable Valency Metal Complexes//Inter. J. Polymer Matter. 1998. V.3. № 1. P.1-19

ПРИРОДА ЭФФЕКТИВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ИНДУЦИРУЮЩИХ СВЕРХПРОВОДЯЩУЮ ФАЗУ С КИРАЛЬНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА В КОБАЛЬТИТАХ НАТРИЯ

В.В.Вальков¹, Т.А.Валькова², В.А.Мицкан^{1,3}

¹*Институт физики СО РАН, 660036, Красноярск*

²*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск*

³*Сибирский государственный аэрокосмический университет, 660014, Красноярск
vzv@iph.krasn.ru*

На основе анализа электронной структуры Na_xCoO_2 при учете сильных корреляций методом операторной формы теории возмущений получен эффективный гамильтониан, описывающий антиферромагнитный тип связи между локализованными состояниями ионов кобальта на треугольной решетке и перескоки электронов в верхней хаббардовской подзоне. Существенно, что учет всех процессов второго порядка по параметру перескока в режиме большого хаббардовского отталкивания электронов с противоположными проекциями спина на одном центре приводит к трехцентровым слагаемым эффективного гамильтониана, описывающим коррелированные перескоки. Эти слагаемые существенно влияют как на характер разрушения трехподрешеточной структуры антиферромагнитного упорядочения при допировании, так и на условия реализации сверхпроводящей фазы с киральным параметром порядка.

NATURE OF THE EFFECTIVE INTERACTIONS INDUCES SUPERCONDUCTING PHASE WITH A CHIRAL ORDER PARAMETER IN THE SODIUM COBALTITES

V.V. Val'kov¹, T.A. Val'kova², V.A. Mitskan^{1,3}

¹*L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS, 660036 Krasnoyarsk, Russia*

²*Siberian Federal University, 660041 Krasnoyarsk, Russia*

³*Siberian State Aerospace University, 660014 Krasnoyarsk, Russia
e-mail: vzv@iph.krasn.ru*

In the framework of the operator form of perturbation theory an effective Hamiltonian, describing the antiferromagnetic type of the coupling between localized states of the cobalt ions on the triangular lattice and electron hoppings in the upper Hubbard subband, is derived basing on the analysis of the electronic structure of Na_xCoO_2 and at the accounting the strong correlation. It is essential that account for all the processes of the second order in the hopping parameter at the high Hubbard repulsion of electrons located on one site and possessing the opposite spin projections leads to three-center terms in the effective Hamiltonian, which describe the correlated hoppings. These terms affect substantially the nature of the destruction of the three-sublattice structure of antiferromagnetic ordering with doping and impact on the conditions for the implementation of the superconducting phase with a chiral order parameter

Кобальтиты натрия Na_xCoO_2 относятся к классу слоистых материалов, в которых электронные свойства определяются двумерными плоскостями ионов кобальта, упорядоченных в треугольную решетку. Интерес к изучению свойств Na_xCoO_2 значительно возрос после того, как было установлено, что в окрестности $x=0.3$ кобальтиты натрия становятся сверхпроводниками при температуре $T_c=5\text{K}$ [1].

При $x=0$ ионы кобальта в CoO_2 - плоскостях находятся в четырехвалентном состоянии Co^{4+} с электронной конфигурацией $3d^5$. Электронные $3d$ - состояния расщеплены на e_g - t_{2g} -состояния. В поле тригонального искажения t_{2g} - уровень испытывает дальнейшее расщепление на двукратно вырожденный нижний уровень и на верхний орбитальный синглет. Поэтому для $x=0$ пять электронов распределяются по этим состояниям так, что четыре электрона находятся на нижнем орбитальном дублете, а пятый электрон заполняет орбитальный синглет.

В случае легирования ионами Na^+ в CoO_2 - плоскостях появляются дополнительные электроны, которые заполняют орбитальный синглет.

Природа куперовской неустойчивости в Na_xCoO_2 остается загадочной, однако данные по скорости спин-решеточной релаксации при $T = T_c$ говорит в пользу нетрадиционной природы сверхпроводящего спаривания [2].

Исследования, проведенные на высококачественных монокристаллах показали, что спиновый вклад в сдвиг Найта уменьшается ниже T_c , что говорит о синглетном характере куперовских пар. Установлено также, что в кобальтите натрия существенную роль играют антиферромагнитные корреляции.

Происхождение отмеченных особенностей может быть связано с эффектами сильных электронных корреляций. В литературе отмечалось, что внутриатомное хаббардовское отталкивание электронов для верхних состояний в конфигурации $3d^6$ составляет величину $U \sim 5\text{эВ}$, тогда как параметры перескока электронов $t \sim 0.2\text{эВ}$. В этих условиях естественно принять в качестве минимальной модели электронного строения CoO_2 - плоскости одноорбитальную модель Хаббарда

$$H = \sum_{f\sigma} (\varepsilon - \mu) d_{f\sigma}^+ d_{f\sigma} + \sum_{fm\sigma} t_{fm} d_{f\sigma}^+ d_{m\sigma} + U \sum_{f\sigma} d_{f\uparrow}^+ d_{f\downarrow}^+ d_{f\downarrow} d_{f\uparrow}.$$

Здесь $d_{f\sigma}^+ (d_{f\sigma}^-)$ - оператор уничтожения (рождения) электрона на верхнем орбитальном сингlette в узле f с проекцией спина σ ; ε - одноэлектронная энергия; μ - химпотенциал электронного ансамбля; t_{fm} - интеграл перескока электрона с узла m на узел f ; U - энергия хаббардовского отталкивания.

В режиме, когда $U \gg |t_{fm}|$ целесообразно перейти к атомному представлению, позволяющему учесть сильные электронные корреляции. Для реализации такой программы введем базисные состояния (индекс узла для краткости записи временно опускаем)

$$|0\rangle; |\sigma\rangle = d_{\sigma}^+ |0\rangle, \sigma = \uparrow, \downarrow; |2\rangle = d_{\uparrow}^+ d_{\downarrow}^+ |0\rangle,$$

с помощью которых построим операторы Хаббарда

$$X^{nm} = |n\rangle\langle m|; d_{\sigma} = X^{0\sigma} + \eta_{\sigma} X^{\bar{\sigma}2},$$

здесь $\eta_{\sigma} = 1(-1)$ при $\sigma = \uparrow(\downarrow)$ соответственно.

В атомном представлении гамильтониан принимает вид: $H = H_0 + V$, где диагональный оператор H_0 описывается выражением

$$H_0 = \sum_{f\sigma} (\varepsilon - \mu) X_f^{\sigma\sigma} + \sum_f (2\varepsilon + U - 2\mu) X_f^{22},$$

а оператор, соответствующий кинетической энергии определяется слагаемыми:

$$V = \sum_{fm\sigma} t_{fm} \left\{ X_f^{\sigma 0} X_m^{0\sigma} + X_f^{2\bar{\sigma}} X_m^{\bar{\sigma}2} + \eta_{\sigma} \left(X_f^{2\bar{\sigma}} X_m^{0\sigma} + X_f^{\sigma 0} X_m^{\bar{\sigma}2} \right) \right\}.$$

Для Na_xCoO_2 увеличение x сопровождается заполнением верхней хаббардовской подзоны. При этом актуальное гильбертово подпространство формируется на базе однократно заполненных электронных состояний $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, а также двоичных состояний $|2\rangle$. Действующий в этом усеченном пространстве эффективный гамильтониан может быть получен по операторной форме теории возмущений [3]:

$$H_{eff} = PH_0P + PVP + PV \left(\frac{1}{H_0 - E_0} \right) (PVP - VP) + \dots,$$

где проекционный оператор в атомном представлении имеет вид

$$P = \prod_f (X_f^{\uparrow\uparrow} + X_f^{\downarrow\downarrow} + X_f^{22}).$$

Проводя вычисления, находим структуру эффективного гамильтониана с точностью до членов второго порядка малости по параметру $|t_{fm}|/U$ включительно:

$$H_{eff} = H_0 + \hat{T} + H_J + H_{(3)},$$

где нулевой гамильтониан определен выше, а оператор кинетической энергии приобретает более простой вид

$$\hat{T} = \sum_{fm\sigma} t_{fm} X_f^{2\bar{\sigma}} X_m^{\bar{\sigma}2}.$$

Слагаемое эффективного гамильтониана H_J описывает обменную связь между спиновыми моментами ионов кобальта

$$H_J = \frac{1}{2} \sum_{fm\sigma} J_{fm} (X_f^{\bar{\sigma}\sigma} X_m^{\sigma\bar{\sigma}} - X_f^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} X_m^{\sigma\sigma}), \quad J_{fm} = 2 \frac{t_{fm} t_{mf}}{U}.$$

Оператор $H_{(3)}$ является трехцентровым оператором и описывает коррелированные перескоки

$$H_{(3)} = - \sum_{\substack{fm\sigma \\ (f \neq g)}} \frac{t_{fm} t_{mg}}{U} (X_f^{2\bar{\sigma}} X_m^{\bar{\sigma}\sigma} X_g^{\sigma2} - X_f^{2\bar{\sigma}} X_m^{\sigma\sigma} X_g^{\bar{\sigma}2}).$$

Если в H_{eff} пренебречь этим слагаемым, то получится так называемая $t-J$ модель, являющаяся одной из базовых моделей теории высокотемпературной сверхпроводимости. Основные исследования в рамках этой модели были выполнены на квадратной решетке. В рассматриваемых материалах Na_xCoO_2 решетка – треугольная и это приводит к ряду специфических особенностей. Главная из них связана с тем, что антиферромагнитный тип обменного взаимодействия на треугольной решетке характеризуется сильной фрустрацией. В результате при $x=0$ реализуется трехподрешеточная 120-ти градусная структура магнитного упорядочения, которая при допировании разрушается, а в окрестности $x=0.3$ основным состоянием системы становится сверхпроводящая фаза. При этом треугольный тип упорядочения ионов кобальта проявляется в том, что сверхпроводящий параметр порядка становится киральным.

Изучению сверхпроводящей фазы на треугольной решетке в рамках $t-J$ модели были посвящены работы [4-6]. В них эффекты сильных электронных корреляций описывались на основе идеологии резонирующих валентных связей, а также при использовании приближения Гутцвиллера. При этом, трехцентровые слагаемые гамильтониана не рассматривались. Между тем из вида эффективного гамильтониана, в котором явно содержатся матричные элементы эффективных взаимодействий следует, интенсивность спин-коррелированных перескоков, определяемых $H_{(3)}$, имеет тот же, второй порядок малости, что и обменное слагаемое, входящее в $t-J$ модель. Поэтому последовательная теория сверхпроводящей фазы сильно коррелированных систем на треугольной решетке должна строиться при учете вкладов от $H_{(3)}$. Главная особенность этих вкладов связана с тем, что интенсивность перескоков электронов становится зависящей от состояния ионов кобальта, находящихся в непосредственной близости от тех ионов кобальта, между которыми происходит перенос электронов. Отмеченные особенности определяют актуальность полученной выше модели для изучения сверхпроводящей фазы с киральным параметром порядка на треугольной решетке. При этом большое значение будут иметь процессы спин-флуктуационного рассеяния, влияющие на спин-корреляционные характеристики системы и на условия реализации сверхпроводящей фазы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Актуальные проблемы физики низких температур» и РФФИ (проекты №13-02-00523 и №14-02-31237)

Список цитируемой литературы

- [1] K.Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki // Nature. 2003. V. 422. P. 53.
- [2] S.Zhou, Z.Wang // Phys.Rev.Lett. 2008. V. 100. P. 217002.
- [3] Н.Н.Боголюбов Избранные труды в трех томах. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1970. 520с.
- [4] G.Baskaran // Phys.Rev.Lett. 2003 V. 91. P. 097003.
- [5] B.Kumar, B.WS.Shastry // Phys.Rev.B 2003. V. 68. P. 104508.
- [6] M.Ogata // JPSJ 2003. V. 72. P. 1839.

СПИН-ВОЛНОВЫЕ РЕНОРМИРОВКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА В ФАЗУ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.В. Вальков, А.О. Злотников

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Академгородок 50-38, Россия
vvv@iph.krasn.ru*

В рамках диаграммной техники для операторов Хаббарда исследовано влияние спин-волновых ренормировок, обусловленных гибридизацией между локализованными и коллективизированными электронами, на свойства антиферромагнитной фазы и фазы сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма в квазидвумерных тяжелофермионных интерметаллидах с церием. Показано, что гибридизационные процессы перенормируют параметры порядка в фазе сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма, которая реализуется под действием приложенного давления.

SPIN-WAVE RENORMALIZATIONS OF TRANSITION TEMPERATURE OF THE COEXISTENCE PHASE OF SUPERCONDUCTIVITY AND ANTIFERROMAGNETISM UNDER PRESSURE

V.V. Val'kov, A.O. Zlotnikov

*L.V. Kirensky Institute of Physics,
660036 Krasnoyarsk, Akademgorodok 50-38, Russia*

In the framework of the diagram technique for Hubbard operators the effect of the spin-wave renormalizations, which are caused by hybridization between localized and itinerant electrons, on the properties of the antiferromagnetic phase and coexistence phase of superconductivity and antiferromagnetism in quasi-two-dimensional heavy-fermion intermetallic compounds with cerium is studied. It is shown that hybridization processes renormalize the order parameters in the coexistence phase of superconductivity and antiferromagnetism which is implemented under the applied pressure.

В последнее время значительный интерес привлекают соединения на основе редкоземельных интерметаллидов (например, CeIn_3 , CeRhIn_5 , CePt_2In_7 из группы $\text{Ce}_n\text{T}_m\text{In}_{3n+2m}$), в которых при низких температурах и внешнем давлении наблюдается микроскопически однородная фаза сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма [1, 2]. Существует несколько причин, определяющих актуальность изучения сверхпроводимости в условиях нарушенной магнитным упорядочением симметрии относительно инверсии времени. Во-первых, близость сверхпроводящей фазы к антиферромагнитной (АФМ) фазе на фазовой диаграмме и реализация в ряде материалов фазы сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма являются одними из важных свойств высокотемпературных сверхпроводников. Во-вторых, связь между двумя типами упорядочений способствует тому, что внешнее воздействие, например, на магнитную подсистему таких материалов позволяет управлять их сверхпроводящими свойствами.

Механизм сверхпроводимости в цериевых тяжелофермионных системах до сих пор остается предметом интенсивных дискуссий. Одним из вероятных нефононных механизмов является магнитный механизм, обусловленный наличием взаимодействия магнитной природы, а также спиновых флуктуаций [3, 4]. Альтернативные нефононные механизмы сверхпроводимости напрямую связаны с возможными флуктуациями немагнитной природы в окрестности квантовой критической точки тяжелофермионных металлов [5, 6]. Однако недавно было показано, что основной вклад в возникновение сверхпроводимости d-типа соединений Ce-115 (CeRhIn_5 , CeCoIn_5) вносят АФМ спиновые флуктуации [7].

Существенной особенностью цериевых соединений типа CeRhIn_5 является их квазидвумерная структура. Для соединения CeRhIn_5 на основе данных экспериментов по

нейтронной спектроскопии и с использованием модели Гейзенберга были оценены параметры обмена $J = 0.74$ мэВ, $K = 0.1$ мэВ, где J — параметр обмена между ближайшими ионами в плоскости (xy), K — обмен вдоль оси z [8]. Учет гибридизации может перенормировать данные параметры.

В настоящей работе в рамках периодической модели Андерсона на основе диаграммной техники в атомном представлении для квазидвумерных цериевых интерметаллидов построена спин-волновая теория при учете гибридизации между локализованными и коллективизированными электронами. Показано, что учет спин-волновых ренормировок перенормирует как температуру перехода в АФМ фазу, так и температуру возникновения куперовской неустойчивости, которая для данных систем соответствует температуре перехода в фазу сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма.

Запишем гамильтониан эффективной периодической модели Андерсона, в которой учитывается обменное взаимодействие в подсистеме квазилокализованных f -электронов:

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_{\text{mix}} + H_{\text{exch}}. \quad (1)$$

Слагаемое гамильтониана

$$H_0 = \sum_{j=1,2} \left\{ \sum_{k\sigma} \xi_{\alpha k} \alpha_{jk\sigma}^\dagger \alpha_{jk\sigma} + \sum_{k\sigma} \xi_{\beta k} \beta_{jk\sigma}^\dagger \beta_{jk\sigma} + \sum_{f\sigma} \xi_{\sigma}^F X_{jf}^{\sigma\sigma} + \sum_{g\sigma} \xi_{\sigma}^G Y_{jg}^{\sigma\sigma} \right\} \quad (2)$$

описывает невзаимодействующие f -электроны и коллективизированные s -электроны в решетке с двумя АФМ подрешетками F и G . Для описания квазидвумерности введено суммирование по индексу $j = 1, 2$, который нумерует плоскости вдоль оси z в элементарной ячейке. Затрапочные энергии боголюбовских квазичастиц при наличии двух АФМ подрешеток определяются выражениями $\xi_{\alpha k} = \xi_k + \Gamma_k$ и $\xi_{\beta k} = \xi_k - \Gamma_k$. Используются обозначения: $\xi_k = \varepsilon_0 + t_k - \mu$, ε_0 — одноузловая энергия s -электрона, μ — химпотенциал, функции t_k и Γ_k — фурье-образы внутриподрешеточных и межподрешеточных интегралов перескока. Предполагается, что перескоки возможны только в плоскости (xy).

Состояния f -электронов описываются в атомном представлении с использованием операторов Хаббарда X_m^{nm} . Узлы, обозначаемые индексом f , относятся к F -подрешетке, для которой $\langle S_f^z \rangle = R > 0$. Узлы G -подрешетки нумеруются индексом g и $\langle S_g^z \rangle = -R$. Энергии локализованных уровней для F - и G -подрешеток определяются в виде $\xi_{\sigma}^F = E_0 - \mu - (2J + K)(n_L / 2 + \eta_{\sigma} R)$, $\xi_{\sigma}^G = \xi_{\sigma}^F$, где n_L — концентрация f -электронов, $\eta_{\sigma} = 1$, если $\sigma = \uparrow$, и $\eta_{\sigma} = -1$, если $\sigma = \downarrow$.

Оператор гибридизационного взаимодействия после разложения по квазиимпульсам удобно представить в виде:

$$H_{\text{mix}} = \sum_{j=1,2} \sum_{k\sigma} C_{jk\sigma}^\dagger A_k C_{jk\sigma}, \quad (3)$$

где $C_{jk\sigma}^\dagger = (\alpha_{jk\sigma}^\dagger, \beta_{jk\sigma}^\dagger, X_{jk\sigma}^\dagger, Y_{jk\sigma}^\dagger)$, A_k — блочная матрица,

$$A_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} O & B_k \\ B_k^\dagger & O \end{bmatrix}, B_k = \begin{bmatrix} V_k + W_k & V_k + W_k \\ W_k - V_k & V_k - W_k \end{bmatrix}. \quad (4)$$

В определении (4) O — нулевая матрица, V_k , W_k — фурье-образы внутриподрешеточного и межподрешеточного интегралов гибридизации в плоскости (xy), соответственно.

Эффективная АФМ связь между f -электронами описывается третьим слагаемым гамильтониана, которое можно записать в виде:

$$H_{\text{exch}} = \sum_{j=1,2} \sum_{\langle fg \rangle} J_{fg} \left(\Delta S_{jf} \Delta S_{jg} - \frac{1}{4} \Delta N_{jf} \Delta N_{jg} \right) + \sum_{i \neq j} \sum_{\langle fg \rangle} K_{fg} \left(\Delta S_{if} \Delta S_{jg} - \frac{1}{4} \Delta N_{if} \Delta N_{jg} \right). \quad (5)$$

В приведенном выражении каждый из операторов описывает отклонения от своего среднего значения. S_{jf} — квазиспиновый векторный оператор f -подсистемы, N_{jf} — оператор числа f -электронов на узле f .

Будем использовать аппарат мацубаровских функций Грина в атомном представлении. Задача о нахождении температурной зависимости АФМ параметра порядка сводится к определению фурье-образа функции $D_{\perp}(f_j\tau; f_j'\tau) = -\left\langle T_{\tau} X_{f_j}^{\uparrow\downarrow}(\tau) X_{f_j'}^{\downarrow\uparrow}(\tau) S(\beta) \right\rangle_{0c}$. Для квазидвумерного антиферромагнетика с двумя подрешетками удобно ввести матричную функцию Грина $D_{\perp}$. Известно, что функция Грина распадается на произведение: $D_{\perp} = G_{\perp} P$, где P — матрица для компонент силового оператора. Уравнение для нахождения функции $G_{\perp}$ можно представить в виде:

$$G_{\perp} = G_{\perp}^{(0)} + G_{\perp}^{(0)} \Sigma G_{\perp}, \quad (6)$$

$$G_{\perp}^{(0)} = G^{(0)} + G^{(0)} P I G_{\perp}^{(0)}, \quad (7)$$

где Σ — матрица для компонент массового оператора, $G^{(0)}$ — матрица для затравочных функций Грина, I — матрица обменного взаимодействия. В развитом подходе гибридизационные поправки содержатся в массовом и силовом операторах.

Приведем аналитическое выражение для компоненты FF массового оператора:

$$\Sigma^{FF}(q) = \frac{-T}{2N} \sum_{p\sigma} G_{\sigma}^{FF}(p + \eta_{\sigma} q) \left[(V_p + W_p)^2 G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(p) + (V_p - W_p)^2 G_{\sigma}^{\beta\beta}(p) + (W_p^2 - V_p^2) (G_{\sigma}^{\alpha\beta}(p) + G_{\sigma}^{\beta\alpha}(p)) \right], \quad (8)$$

включающее пропагаторы f- и c-электронов в приближении Хаббард-I.

Выражение для АФМ параметра порядка задается в виде:

$$R = n_L / 2 + \frac{T}{N} \sum_q e^{-i\omega_n \delta} D_{\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow}^{F_1 F_1}(q), \quad (9)$$

где $q = (q, i\omega_n)$, ω_n — четные мацубаровские частоты.

Куперовская неустойчивость индуцируется за счет обменного взаимодействия (5) в подсистеме f-электронов. Приведем уравнение для амплитуды Δ_d сверхпроводящего параметра порядка d-типа симметрии, полученное в приближении Хаббард-I, в фазе сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма [9]:

$$\begin{aligned} \Delta_d = & 2J\Delta_d \sum_k \left[\sin\left(\frac{k_x b}{2}\right) \sin\left(\frac{k_y b}{2}\right) \right]^2 \sum_{j=1,\dots,4} \frac{Q_k(E_{jk}) \text{th}(E_{jk}/2T)}{2E_{jk} \prod_{i \neq j} (E_{jk}^2 - E_{ik}^2)} - \\ & - 8J\Delta_d^3 \sum_k \left[\sin\left(\frac{k_x b}{2}\right) \sin\left(\frac{k_y b}{2}\right) \right]^4 \sum_{j=1,\dots,4} \frac{S_k(E_{jk}) \text{th}(E_{jk}/2T)}{2E_{jk} \prod_{i \neq j} (E_{jk}^2 - E_{ik}^2)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Определение из уравнения (9) зависимости $R(T)$ позволяет найти спин-волновые ренормировки для сверхпроводящего параметра порядка и критической температуры куперовской неустойчивости, которые проявляются в тяжелофермионных антиферромагнетиках.

На рис. 1 приведены зависимости АФМ параметра порядка R (штрих-пунктирная и штриховая линии) от температуры и соответствующие температурные зависимости амплитуды куперовских спариваний Δ_d , приводящих к сверхпроводимости d-типа симметрии (пунктирная и сплошная линии). Выбраны параметры: $n_e = 1.2$ (полная концентрация электронов), $E_0 = 1.5t_1$, $V = 0.3|t_1|$, $J = 0.03|t_1|$, $K = J/10$, где t_1 — амплитуда перескоков c-электронов между ближайшими узлами. Штрих-пунктирная кривая $R(T)$ получена без учета спин-волновых ренормировок, вызванных гибридизационным взаимодействием, для полностью локализованных f-электронов. Соответствующая зависимость $\Delta_d(T)$ имеет вид, представленный пунктирной линией. Штриховая линия демонстрирует зависимость $R(T)$ в рамках развитого подхода при учете низкоэнергетических гибридизационных процессов между f- и c-электронами. Видно, что учет гибридизации приводит к значительному росту температуры Нееля и АФМ параметра порядка. Это связано с тем, что в подсистеме f-электронов индуцируется дополнительное обменное взаимодействие, способствующее АФМ упорядочению, за счет гибридизации с c-электронами. При учете таких ренормировок АФМ параметра порядка зависимость $\Delta_d(T)$ становится такой, как показано сплошной линией. Видно, что спин-волновые ренормировки приводят к

значительному подавлению температуры возникновения сверхпроводимости, которая соответствует температуре перехода в фазу сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма.

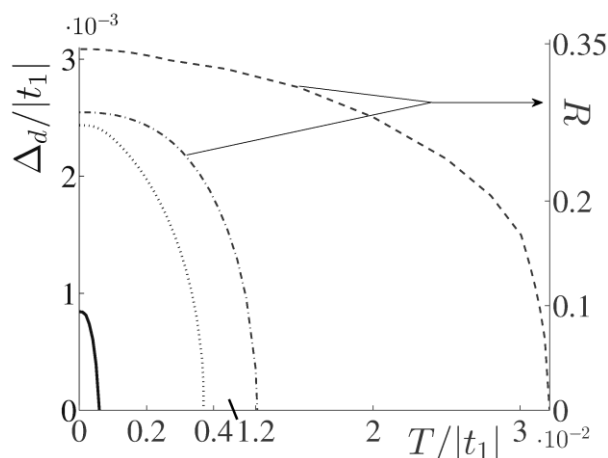


Рис. 1 Зависимость антиферромагнитного параметра порядка (правая шкала) и сверхпроводящего параметра порядка d-типа симметрии (левая шкала) от температуры при учете спин-волновых ренормировок (штриховая и сплошная линии, соответственно) и без их учета (штрих-пунктирная и пунктирная линии).

В рассмотренном случае возникновение антиферромагнетизма приводит к подавлению куперовских спариваний. Такое поведение объясняется тем, что при наличии АФМ упорядочения химпотенциал попадает в локальный минимум плотности состояний, обусловленный снятием вырождения для энергии f-электронов в F- и G-подрешетках. Данный механизм позволяет объяснить уменьшение критической температуры сверхпроводимости, вызванное увеличением намагниченности АФМ подрешетки за счет гибридационных ренормировок, как представлено на рис. 1.

При уменьшении величины обменного расщепления между энергиями f-уровней, соответствующих F- и G-подрешеткам, может реализоваться обратная ситуация, когда возникновение антиферромагнетизма приводит к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми. В этом случае следует ожидать увеличение сверхпроводящего параметра порядка при наличии АФМ упорядочения. Действительно, такой режим реализуется, если положить $J \leq 0.02|t_1|$. Для таких параметров увеличение намагниченности R за счет спин-волновых ренормировок будет приводить к увеличению температуры перехода в фазу сосуществования сверхпроводимости и антиферромагнетизма.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант #13-02-00523 и региональный грант Сибирь #15-42-04372). Один из авторов (А.О.З.) также благодарит за поддержку в рамках стипендии Президента РФ СП-1370.2015.5.

Список цитируемой литературы

1. Pfleiderer C. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 1551.
2. Thompson J.D., Fisk Z. // J. Phys. Soc. Jpn. 2012. V. 81. P. 011002.
3. Miyake K., Schmitt-Rink S., Varma C. M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 6554.
4. Monthoux P., Lonzarich G.G. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 054529.
5. Gegenwart P., Si Q., Steglich F. // Nature Physics. 2008. V. 4. P. 186.
6. Miyake K., Watanabe Sh. // J. Phys. Soc. Jpn. 2014. V. 83. P. 061006.
7. Wu W., Tremblay A.-M.-S. // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. P. 011019.
8. Das P., Lin S.-Z., Ghimire N.J., Huang K., Ronning F., Bauer E. D., Thompson J. D., Batista C. D., Ehlers G., Janoschek M. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 246403.
9. Вальков В.В., Злотников А.О. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 390.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ ВОЗДУХА С УЧЕТОМ ВКЛАДА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

**В.П. Васильев¹, В.К. Кубрина¹, Е.А. Бураева², В.С. Нефедов², Е.В. Дергачева²,
В.В. Стасов², А.М. Давыденко¹, С.Р. Аветисян¹, Г.Г. Петрова¹**

¹Физический факультет Южного федерального университета, 3344090, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д.5, e-mail: my-username@ya.ru

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru

В работе представлены данные по радиоактивности территорий ряда регионов Северного Кавказа. Плотность ионизации приземного слоя воздуха (интенсивность ионообразования) линейно возрастает в зависимости от содержания естественных и искусственных радионуклидов в почве. Доля радионуклидов земного происхождения и искусственного радиоцезия в суммарной плотности ионизации атмосферы может составлять от 20 до 50% и существенно зависит от радиоактивности почв территорий исследования. Значимый вклад в плотность ионизации приземного воздуха дает радиоактивный газ радон.

THE STUDY OF IONIZATION OF SURFACE AIR WITH THE CONTRIBUTION OF NATURAL RADIONUCLIDES

**V.P. Vasilyev¹, V.K. Kubrina¹, E.A. Buraeva², V.S. Nefedov², E.V. Dergacheva², V.V. Stasov²,
A.M. Davydenko¹, S.R. Avetisyan¹, G.G. Petrova¹**

¹Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: my-username@ya.ru

²Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru

This work presents the data on the radioactivity in a few regions of North Caucasus. There is a linear increase in the ionization density surface air as a function of the content of natural and artificial soil radionuclides. A fraction of radionuclides of the terrestrial origin and artificial radioactive cesium in the overall density of the ionization of the atmosphere can be from 20 to 50% and essentially depends on the radioactive soils in studied areas. A considerable contribution in to the density of the surface air ionization stems from a radioactive gas of radon.

Атмосферно-электрические характеристики системы почва-атмосфера определяются множеством процессов: скоростью перемешивания атмосферы, интенсивностью ионизации, загрязненностью и увлажненностью воздуха, температурой и давлением воздуха, наличием таких явлений, как туман, дождь, снег, и так далее, - а также меняются в течение суток и на протяжении года. Но основными ионизаторами приземной атмосферы в рамках всего земного пространства являются радиоактивные излучения естественных и искусственных радионуклидов, содержащихся в литосфере и атмосфере, солнечная радиация и космическое излучение. Причем, в зависимости от геолого-географической характеристики региона, вклады земной и космогенной составляющей в процессы ионизации атмосферы могут существенно варьировать.

Данная работа посвящена оценке вклада природных радионуклидов, содержащихся в почвах, в ионизацию приземного слоя воздуха.

Пробы почв отбирали на территории Северного Кавказа, преимущественно в горных районах в экспедициях 2013-2014 годов. Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения определяли дозиметрами-радиометрами СРП-88п, ДРБП-03, ДКС-96. Объемную активность радона в приземном слое воздуха оценивали радиометром радона РРА-01м-03 с пробоотборным устройством ПОУ-04. Радионуклидный состав почв определяли гамма-спектрометрическим методом с использованием сцинтилляционного спектрометра «Прогресс-гамма».

С увеличением высоты над уровнем моря возрастает МЭД практически в два раза – от 0,14 мкЗв/ч в Ростовской области до 0,26 мкЗв/ч в высокогорьях Республики Кабардино-Балкария. Это может быть обусловлено большим влиянием космических лучей в высокогорных районах. Ниже, в табл. 1 приведены средние удельные активности естественных радионуклидов и искусственного ^{137}Cs в верхнем (0-5 см) слое почвы на различных территориях Северного Кавказа.

Таблица 1. Средние удельные активности радионуклидов в 0-5 см почвенном слое

Район	Средняя удельная активность $\pm$ Погрешность, Бк/кг			
	^{137}Cs	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Ростовская область	34,9 $\pm$ 3,5	22,3 $\pm$ 2,4	25,1 $\pm$ 2,6	380,4 $\pm$ 40,1
Адыгея (горные районы)	42,0 $\pm$ 3,8	29,8 $\pm$ 2,7	30,8 $\pm$ 3,1	447,3 $\pm$ 45,5
Северная Осетия – Алания (Дигория)	230,2 $\pm$ 24,2	41,1 $\pm$ 3,9	38,7 $\pm$ 3,5	667,3 $\pm$ 63,2
Кабардино-Балкария (пики Чегет и Терскол)	53,6 $\pm$ 5,4	39,8 $\pm$ 4,1	58,2 $\pm$ 5,4	681,0 $\pm$ 70,5

Содержание естественных радионуклидов ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K в высокогорных районах Северной Осетии и Кабардино-Балкарии почти в два раза выше, чем в степях Ростовской области. Это, в первую очередь, может быть обусловлено влиянием радионуклидного состава почвообразующих пород на радиоактивность почв. На высокое содержание ^{226}Ra в почвах может оказывать влияние повышенное содержание урана в почвообразующих породах, характерное для территорий с тектоническими нарушениями. Значимые вариации искусственного ^{137}Cs связаны как с неравномерностью выпадений данного радионуклида после аварии на Чернобыльской АЭС и испытаний ядерного оружия, так и с влиянием особенностей рельефа и процессов почвообразования в регионах исследования.

Для оценки зависимостей плотности ионизации атмосферы от удельной активности почвенных радионуклидов и плотности ионизации от высоты над поверхностью земли была использована модель [1-3]. Вертикальные распределения плотности ионизации атмосферы за счет почвенных радионуклидов были аппроксимированы функцией: $q(z) = B e^{Cz + Dz^E}$, где B - переменный коэффициент, зависящий от типа i -го радионуклида и его удельной активности A_i , Бк/кг; C , D и E – постоянные коэффициенты, зависящие от типа i -го радионуклида, приведенные в работе [3].

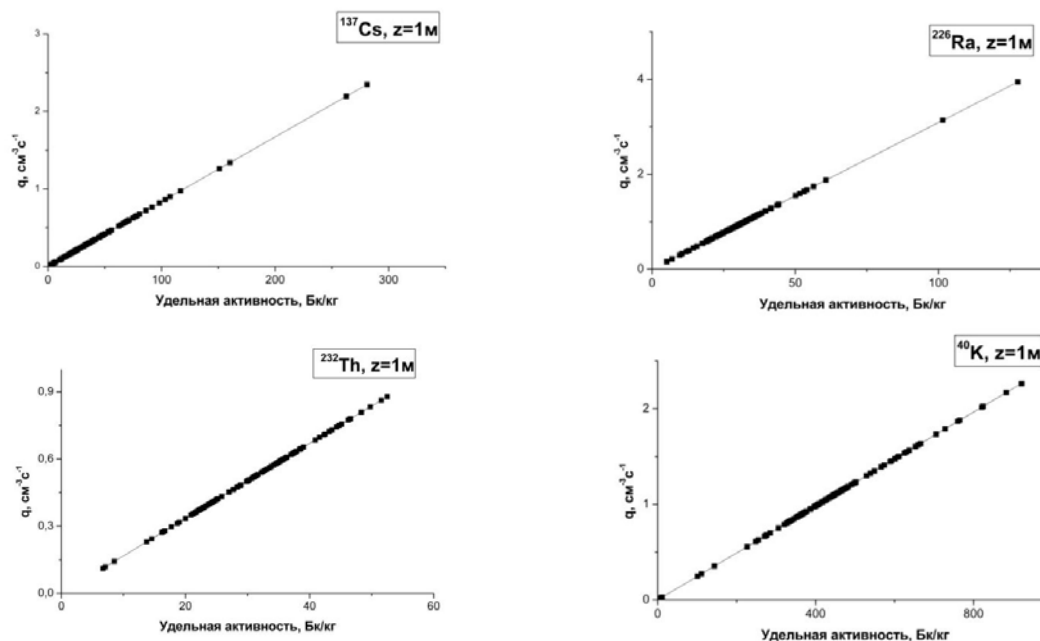


Рис. 1. Графики зависимости функции плотности ионизации от удельной активности почвенных радионуклидов

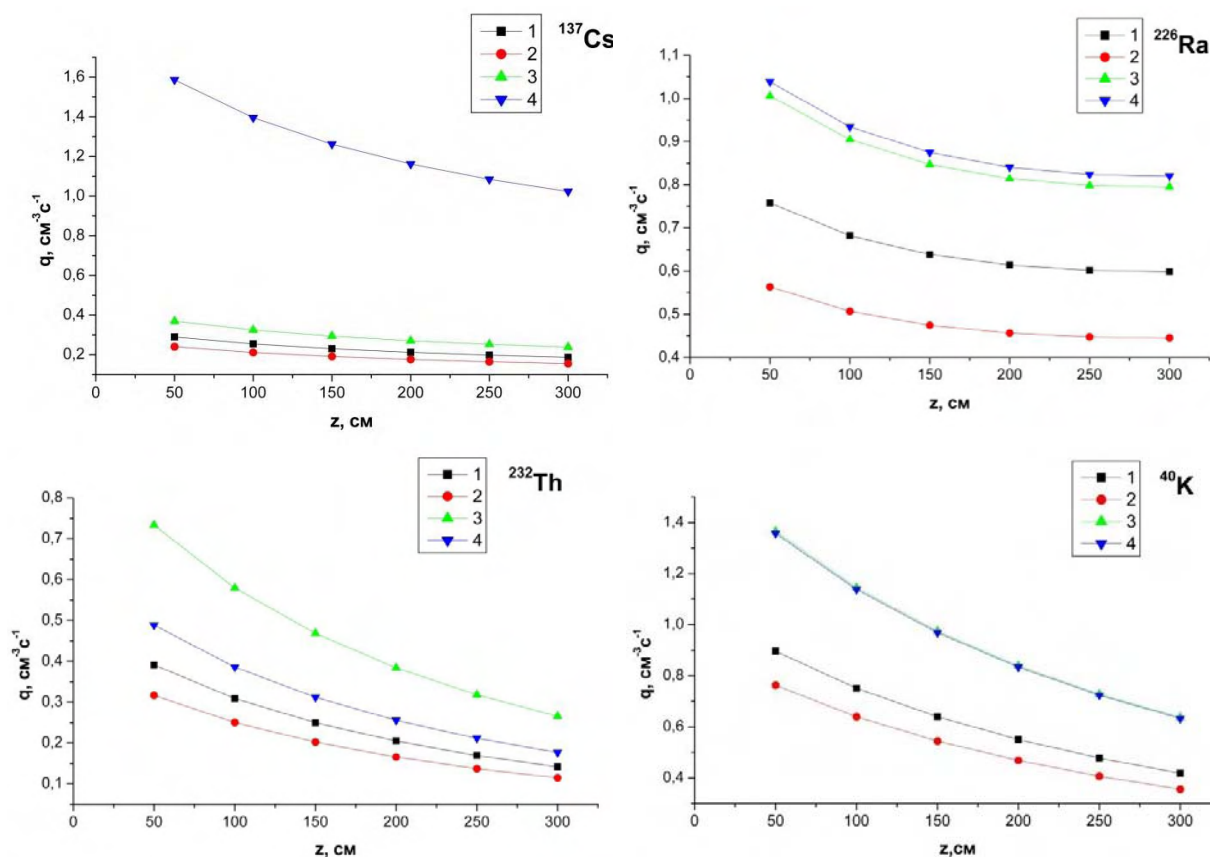


Рис. 2. Графики зависимости плотности ионизации от природных радионуклидов и ^{137}Cs от высоты над земной поверхностью. На графиках 1 – Адыгея, 2 – Ростовская область, 3 – Кабардино-Балкария, 4 – Северная Осетия - Алания

Показано (рис. 1), что плотность ионизации линейно возрастает в зависимости от удельной активности естественных радионуклидов. Максимальное влияние на ионизацию оказывают земные радионуклиды ^{226}Ra и ^{40}K . Значение плотности ионизации, обусловленной радионуклидами ^{232}Th и ^{137}Cs примерно в два раза меньше. На рис. 2 приведены особенности высотного распределения плотности ионизации, обусловленной разными радионуклидами на различных территориях.

Функция плотности ионизации приземного слоя воздуха от почвенных радионуклидов (рис. 2) уменьшается с высотой над поверхностью почвы. Это может быть обусловлено длиной пробега ионизирующих частиц в приземном слое атмосферы.

Для оценки плотности ионизации (интенсивности ионообразования) от природного радиоактивного газа радона использовали соотношение $q_{\text{Rn}} = kRn$, где Rn - концентрация ^{222}Rn , Бк/м³, k - коэффициент, показывающий, сколько пар ионов образуется в 1 см³ за 1 с при одном α -распаде, то есть при $Rn = 1 \text{ Бк/м}^3$ (1 Бк = 1 распад/с) [1]. Коэффициент $k = \frac{E}{\omega\tau} \approx 0,2$ пар ионов/с·Бк, где E – энергия α -частиц (3 МэВ), $\omega \approx 33 \text{ эВ}$ - средняя энергия ионообразования, $\tau \approx 3,8 \text{ дней}$ - период полураспада ^{222}Rn [2].

Таблица 2. Интенсивность ионообразования в приземном слое воздуха от ^{222}Rn на различных территориях

Район	Объемная активность ^{222}Rn , Бк/м ³	Интенсивность ионообразования, см ⁻³ с ⁻¹
Ростов-на-Дону	10-15	2-3
Адыгея	50-110	10-22
Кабардино-Балкария	10-20	2-4

В целом интенсивность ионообразования в приземном слое воздуха (на высоте 1 метр от поверхности земли) максимальна на территориях с высоким содержанием радона). По литературным данным [1] вклад в ионизацию приземного слоя воздуха от почвенных радионуклидов составляет 35-45%. В данной работе были оценены доли от почвенных радионуклидов (естественного и искусственного происхождения) в плотность ионизации приземного слоя воздуха. Использовали средние арифметические удельные активности радионуклидов в 0-5 см почвенном слое без учета их вариаций по площади.

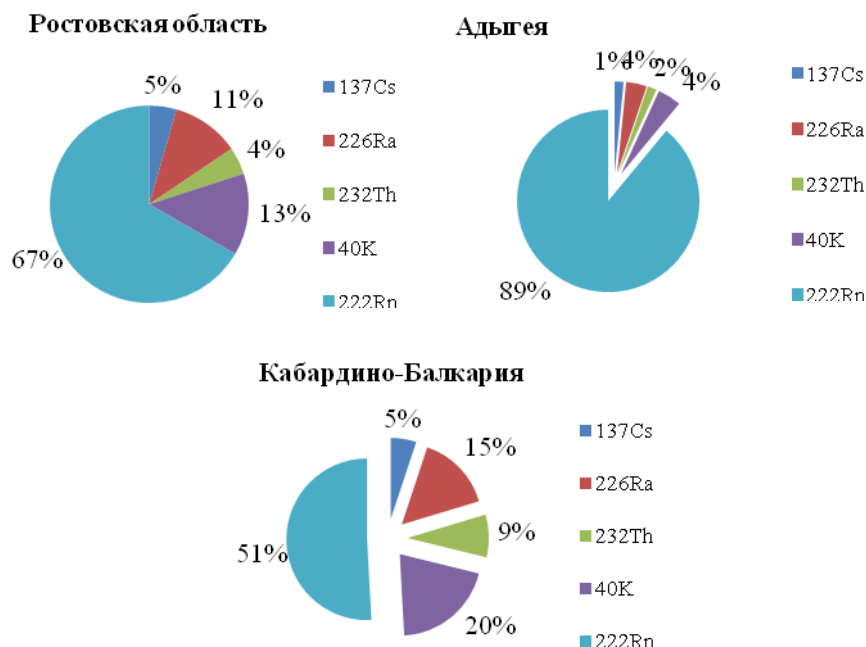


Рис. 3. Вклад почвенных радионуклидов в плотность ионизации приземного слоя воздуха

Как видно из рис. 3 вклад естественных радионуклидов ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K и искусственного ^{137}Cs в плотность ионизации приземного слоя воздуха на уровне земли в зависимости от удельной активности радионуклидов в верхнем почвенном слое может достигать от 20-25 % (для республики Адыгея) до 50% (для республики Кабардино-Балкария).

Причем значимую роль в ионизации приземной атмосферы могут играть альфа-излучающий радионуклид ^{226}Ra и бета-излучающий ^{40}K . Так как плотность ионизации практически линейно возрастает в зависимости от содержания радионуклидов в почве, вклады данных элементов в ионизацию приземного слоя воздуха могут существенно варьировать.

В целом, в почвах Северного Кавказа удельная активность ^{226}Ra может достигать нескольких сотен Бк/кг, а ^{40}K – нескольких тысяч Бк/кг. Необходимо учитывать и альфа-излучающий радионуклид земного происхождения ^{232}Th на территориях с ториевыми аномалиями. А в регионах со значительными загрязнениями искусственным радионуклидом ^{137}Cs наземных экосистем при фоновом содержании земных радионуклидов, вклад радиоцезия в плотность ионизации приземного слоя воздуха может оказаться существенным.

Также в работе не учитывался вклад в ионизацию приземного слоя воздуха от остальных радионуклидов, входящих в семейства урана (^{238}U), актиноурана (^{235}U) и тория (^{232}Th) – ^{234}Th , ^{224}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ac , ^{225}Ac , ^{210}Po , ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{212}Bi , ^{214}Bi , ^{208}Tl и др., а также радиоактивных газов торона и актинона (^{220}Rn , ^{219}Rn).

Исследование выполнено в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Список цитируемой литературы

1. Березинский Н.А. и др. // Геология и геофизика Юга России. 2011. № 2. С. 14-21.
2. Клово А.Г. и др. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. №8. Т. 121. С. 153-159.
3. Редин А.А. и др. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. №8. С. 111-121.

НИОБАТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

**И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина,
В.А. Алешин, И.Н. Андриюшина, К.П. Андриюшин**

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090
Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: ilich001@yandex.ru*

Исследованы твердые растворы систем на основе ниобата натрия, как «чистые» так и модифицированные стеклами различного состава. Стекла вводились в исходные составы в количествах 0.75–5.0 вес.% и разными способами.

На основании проведенных исследований была разработана серия пьезокерамических ниобатных стеклокерамик, содержащих Na_2O , Li_2O , Nb_2O_5 , с резко (на 100–200 град) сниженными температурами спекания, повышенной механической прочностью, однородной мелкозернистой микроструктурой, в некоторых случаях, заметной анизотропией электрических свойств.

GLASS-CERAMICS OF NIOBATE

**I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina,
V.A. Alyoshin, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin**

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

Investigated solid solutions of systems based on sodium niobate as a "clean" and modified glasses of different composition. The glass was introduced into the original compositions in amounts of 0.75–5.0 wt. % and by different methods.

On the basis of studies, they developed a series of piezoelectric glass-ceramics based on niobate, containing oxides Na_2O , Li_2O , Nb_2O_5 , with sharply reduced of the sintering temperature (on 100-200 deg), of high mechanical quality factor, of the homogeneous fine-grained microstructure, in some cases, with marked anisotropy of electrical properties.

Введение

Одним из способов направленного изменения физических свойств функциональных (интеллектуальных) материалов является метод легирования их стеклами или стеклообразующими добавками. При этом возможно значительное снижение температуры и расширение температурного интервала спекания, повышение механической прочности и получение тонкозернистой однородной беспористой структуры матричных основ. Преимуществом стеклокерамической технологии является интенсификация процессов образования керамики в условиях жидкофазного спекания [1-3], обеспечивающая, прежде всего, улучшение ее керамических свойств. Результаты многих исследований стеклокерамик, СК, показали также, что вводимые стеклодобавки не являются инертными и по отношению к электрическим параметрам материалов, оказывая, таким образом, влияние на весь комплекс физических свойств исходных систем. При этом во многих случаях отмечалось улучшение диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик [4, 5], что позволяло практически использовать стеклокерамики в технике [6].

Но, несмотря на перечисленные достоинства, невозможность широкого управления параметрами СК технологическими приемами (в подавляющем большинстве случаев СК получали по обычной керамической технологии) ограничивало их области применений. В связи с этим в [7, 8] были предприняты попытки исследования влияния небольших добавок стекол на спекание и свойства сегнетопьезокерамических, СПК, материалов, получаемых горячим прессованием, ГП. Объектами исследования явились твердые растворы, ТР, на основе системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, ЦТС. Экспериментальные результаты свидетельствовали о получении более плотных горячепрессованных СК (по сравнению с обычными СК) с повышенными значениями

пьезоэлектрических параметров, а также улучшенной стабильностью последних при воздействии сильных электрических полей [8].

В связи с переходом к «зеленым» технологиям представлялась целесообразной попытка получения горячепрессованной СК на основе бессвинцовых композиций с целью улучшения их керамических ($T_{\text{сп}}$, $\Delta T_{\text{сп}}$, ρ , $\bar{D}$, σ) и электрических характеристик. При этом в качестве основы перспективен выбор ТР системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$, характеризующихся уникальными свойствами (низкой $\varepsilon/\varepsilon_0$, высокой V_1^E , широким диапазоном значений Q_m), определяющими их приоритетное использование в СВЧ-технике.

Следует заметить, что если результаты совместного действия введения стекол и ГП в случае ЦТС-составов в какой-то мере можно предвидеть, в силу того, что каждая операция в отдельности приводит к одинаковым эффектам (снижению $T_{\text{сп}}$, $\bar{D}$, расширению $\Delta T_{\text{сп}}$, повышению σ , улучшению электрических параметров), результат использования ГП при получении ниобатных СК не является очевидным, так как ГП не приводит к снижению $T_{\text{сп}}$ и $\bar{D}$ ниобатных материалов, а сведения о получении СК в системе $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ единичны и противоречивы [9]. Невозможность предсказания эффектов действия модифицирующих стекол в ГП керамиках на основе ниобатов натрия-лития обусловлена также спецификой фазовых превращений в бинарных окисных системах, составляющих исходный ТР, которые могут осложнить процессы взаимодействия между стеклом и основой, и, как следствие, затруднить развитие рекристаллизации при спекании. Получение ниобатных стеклокерамик ГП повышает также требования к выбору состава, количеству и способу введения стеклодобавок, так как кроме проявляющихся и при обычном обжиге нежелательных эффектов появления неконтролируемых метастабильных соединений (продуктов взаимодействия спекаемого материала с веществом межкристаллитной жидкой фазы), затрудняющих процесс образования пьезокерамики, появляется опасность сильной деформации заготовок, содержащих стекло, под действием давления при ГП.

Методы получения и исследования образцов

В качестве объектов исследования выбраны ТР «чистой» и модифицированной системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$: $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$ (А), $\text{Na}_{0.850}\text{Li}_{0.122}\text{W}_{0.028}\text{NbO}_3$ (В), $\text{Na}_{0.86625}\text{Li}_{0.12375}\text{Sr}_{0.01}\text{Nb}_{0.998}\text{O}_3$ (С), в которые вводились стекла состава (в вес. %): $\text{Na}_2\text{O} - 7.97$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 34.1$; $\text{WO}_3 - 44.7$; $\text{SiO}_2 - 3.9$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 9.0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.33$ (α); $\text{Na}_2\text{O} - 9.9$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 53.0$; $\text{SrO} - 20.6$; $\text{SiO}_2 - 5.0$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 11.1$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4$ (β); $\text{Na}_2\text{O} - 9.1$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 48.6$; $\text{SrO} - 18.9$; $\text{SiO}_2 - 4.6$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 18.4$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4$ (γ) в количестве 0.75–5.0 вес. % сверх стехиометрии основного состава. При этом А-основа модифицирована всеми стеклами (α , β , γ); В-основа – β -стеклом, С-основа – α -стеклом. В табл. 1 приведен состав стекол и их содержание в исходных ТР. Стекла готовили следующим образом. Навески смеси окислов стекол перемешивали в фарфоровой ступке, загружали в фарфоровые тигли и нагревали вместе с печью. Сплавление осуществляли в течение 1 часа при 1250 °С. Образовавшееся в результате сплавления стекло выливали на стальную плиту, затем тщательно измельчали и в виде порошка в указанных количествах вводили в предварительно синтезированный и измельченный порошок состава А, В или С. Поскольку немаловажным фактором при жидкостном спекании является гранулометрический состав кристаллической фазы [10], введению добавок стекол предшествовало тщательное измельчение синтезированного продукта до прохождения через сито 10000 отв/см². Большое внимание уделяли также гомогенизации смеси после введения стекол. Полученный порошок подвергали перемешиванию в яшмовых ступках в течение 2 часов в среде этилового спирта, высушивали и подвергали ГП.

Определение плотности образцов ($\rho_{\text{изм}}$) осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан. Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг}}$) проводили по формуле: $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \cdot M/V$, где M – вес формульной единицы в граммах, приходящийся на одну ячейку, V – объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность рассчитывали по формуле: $\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{изм}} / \rho_{\text{рентг}}$.

Исследования зеренной структуры керамик и определение среднего размера зерна $\bar{D}$ проводили на оптическом микроскопе Neophot 21 с увеличением 1500×. Визуализация межкристаллитных границ сегнетокерамик осуществляли методом химического травления.

Времена травления, как и концентрации травителя, подбирали для каждого состава в интервале 0.5 – 10 мин по характеру реализуемой картины.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ – излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Параметры перовскитной ячейки, однородный параметр деформации, δ , характеризующий величину спонтанной деформации оксидов со структурой перовскита, рассчитывали по стандартной методике [11].

Относительную диэлектрическую проницаемость до и после поляризации образцов (ϵ/ϵ_0) и ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), соответственно, тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), пьезомодуль ($|d_{31}|$), коэффициенты электромеханической связи планарной (K_p) и толщинной (K_t) мод колебаний, механическую добротность (Q_m), скорость звука (V_{E1}), удельное сопротивление (ρ_v), механическую прочность (σ) определяли в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенографически установлено образование в СК-системах однофазных ТР со структурой типа перовскита. Дополнительные примесные фазы, связанные с введением в исходные ТР стекол, не обнаружены ни при одной указанной концентрации модифицирующих стекол. При этом во всем интервале концентраций стеклодобавок все СК сохраняют структуру, характерную для исходного ТР (рис. 1-3). Исключение составляет С- α – система, в которой при введении стекол происходит сдвиг ТР в область со смесью Р- и Р β -фаз (рис. 4а). Электронномикроскопическими исследованиями образцов не обнаружено также присутствие сколько-нибудь заметного количества рентгеноаморфной фазы ни в виде утолщенных межкристаллитных прослоек, ни в виде каких-либо включений (рис. 5б-г), как это имело место, например, в СК на основе ЦТС- систем [8, 12, 13]. Но увеличение содержания стекла в некоторых системах (В- β) сверх указанных пределов приводит к выпадению побочных кристаллических фаз (крупные зерна четырехгранной формы на рис. 5д).

Сравним влияние α -, β -, γ - стекол на $T_{\text{сп}}$, $\bar{D}$ и σ ТР состава $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$. В А- α – системе (рис. 1а) наблюдается снижение $T_{\text{сп}}$ во всем интервале концентраций вводимого стекла, при этом наиболее существенные изменения температуры (на 100°C) отмечены в области с малым, содержанием (до 1.5 вес. %) модификатора. В интервале 1.5–3.0 вес.% стекла $T_{\text{сп}}$ уменьшается на 25–30 °С и, наконец, увеличение количества α - стекла в системе более 3.0 вес.% приводит лишь к незначительному изменению $T_{\text{сп}}$. Средний размер зерен $\bar{D}$ уменьшается почти втрое при введении стекла до 3.0 вес. %, дальнейшее увеличение содержания стекла в керамике приводит к укрупнению зерен, при этом структура становится неравномернoзернистой (максимальный размер зерен достигает $\bar{D} \sim 30\text{--}40$ мкм), зерна теряют свою правильную геометрическую огранку, становясь округлыми, межзеренные границы искривляются и утолщаются; упаковка зерен из мозаичной превращается в хаотическую. С изменениями $\bar{D}$ коррелируют изменения механической прочности материала, σ : уменьшение $\bar{D}$ соответствует повышению σ , укрупнение зерен влечет за собой разупрочнение керамики. Таким образом, с увеличением концентрации вводимой добавки σ сначала увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается. Максимальное значение σ , наблюдаемое при введении 3.0 вес. % α - стекла (497 кг/см²), существенно больше значения σ исходного состава (307 кг/см²) и соответствует керамике с наименьшим размером зерен ($\bar{D} \sim 7.6$ мкм).

Введение в тот же исходный ТР малого количества (до 1.5 вес. %) β - стекла (рис. 1б) приводит, как и в предыдущем случае, к снижению $T_{\text{сп}}$. Но при этом уменьшение $T_{\text{сп}}$ значительно менее выражено. Средний размер зерен во всем концентрационном интервале модифицирующих стекол имеет тенденцию к уменьшению (уменьшается почти в 2 раза). Прочность керамики растет, достигая своего максимального значения (~ 400 кг/см²) при 3.0 вес. % стекла, далее σ практически не изменяется.

Таблица 1. Состав модифицирующих стекол и их содержание в исходных ТР

Состав модифицирующих стекол Система: исходный ТР - стекло (см. текст)	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	WO ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SrO	H ₃ BO ₃	Содержание стекол в исходных ТР			
									вес. %			
									0.75	1.5	3.0	5.0
									1.20	мол. % 2.41	4.76	7.85
A-α	7.97*) 20.3**)	34.1 20.3	44.7 29.7	3.9 9.4	9.0 20.3	0.33 0.50			1.20	2.41	4.76	7.85
A-β	9.9 19.9	53.0 24.9		5.0 9.45	11.1 19.9	0.4 24.9			0.89	1.86	3.73	6.19
A-γ	9.1 16.49	48.6 20.53		4.6 8.6		0.4 4.49	18.9 20.48	18.4 33.44	1.039	2.08	4.123	6.89
B-β	9.9 19.9	53.0 24.9		5.0 9.95	11.1 19.9	0.4 4.98	20.6 24.9		0.95	1.86	3.75	6.37
C-α	7.97 20.3	34.1 20.3	44.7 29.7	3.9 9.4	9.0 20.3	0.33 0.50			1.10	2.21	4.65	7.25

*) - вес. %

**) - мол. %

γ -стекло в ТР (рис. 2а) при небольших его содержаниях (до 1.5 вес. %), в отличие от α - и β -стекол, не сдвигает $T_{\text{сп}}$ в область более низких температур, лишь при концентрациях стекла более 1.5 вес. % (в интервале 1.5–3.0 вес. %) наблюдается уменьшение (на 50 °С) $T_{\text{сп}}$, дальнейшее повышение количества стекла снижает $T_{\text{сп}}$ незначительно. $\bar{D}$ уменьшается вдвое в СК с малым содержанием (до 0.75 вес. %) γ -стекла, в интервале 0.75–1.5 вес. % $\bar{D}$ изменяется незначительно, в интервале 1.5–3.0 вес. % средний размер зерен практически остается постоянным и далее (при $\gamma > 3.0$ вес. %) наблюдается небольшое увеличение $\bar{D}$. Изменениям $\bar{D}$ соответствуют изменения σ : мелкозернистая керамика характеризуется повышенными значениями σ , крупнозернистая – пониженными.

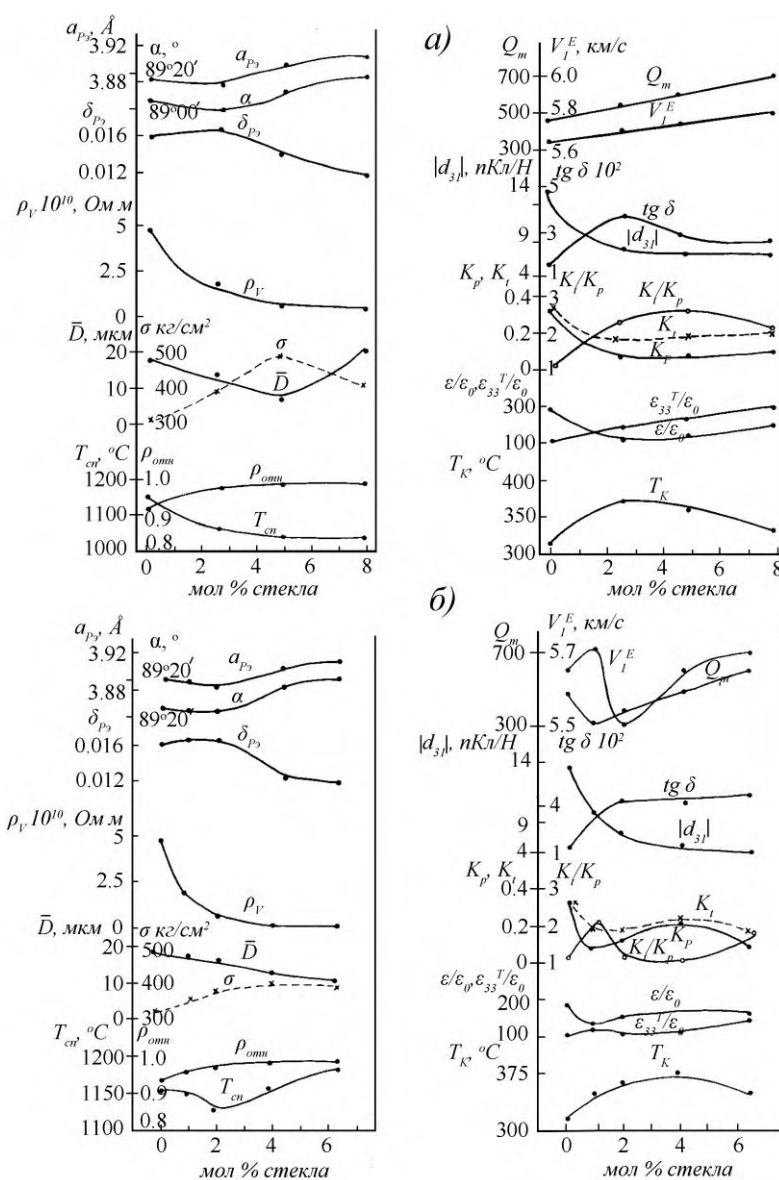


Рис. 1. Зависимости структурных, микроструктурных, электрических и механических характеристик от содержания стекла в А- α – (а) и А- β – (б) системах.

При этом прочность керамики в случае модифицирования ее γ -стеклом увеличивается (в области с малым содержанием стекла) значительно в меньшей степени, чем при введении α - и β -стекол в ту же основу.

Плотность СК во всех описанных случаях при увеличении концентрации стекла возрастает (наиболее существенно при небольших количествах стекол) (рис. 2б),

водопоглощение при этом уменьшается. При этом стекла, несмотря на различие в составах, приводят к практически одинаковому увеличению плотности (рис. 2б).

Изучение зависимостей электрических характеристик СК от концентрации вводимых добавок показало, что характер их изменения одинаков, независимо от состава модифицирующих стекол (рис. 2б).

При этом малые добавки стекол (до 1.5 вес. %) приводят к резким изменениям $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$; увеличению $\text{tg}\delta$ и уменьшению ρ_v , заметному ухудшению пьезосвойств (уменьшению $|d_{31}|$, K_p , K_t), рост их концентрации (1.5–5.0 вес. %) способствует стабилизации некоторых характеристик (практическому постоянству $|d_{31}|$, K_p , K_t), и несущественным изменениям $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, ρ_v , $\text{tg}\delta$.

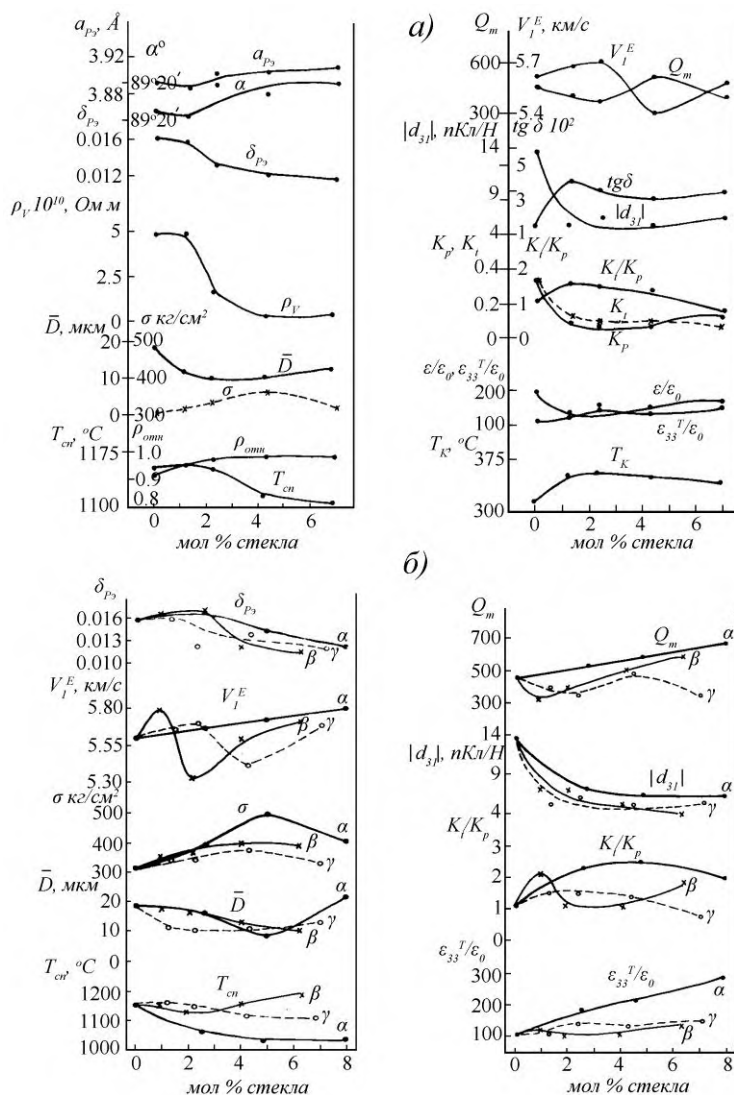


Рис. 2. Зависимости структурных, микроструктурных, электрических и механических характеристик от содержания стекла в А-γ – системе (а) и А-α, А-β, А-γ – системах (б).

Несколько отличное поведение Q_m и V_1^E СК, содержащих различные (α, β, γ) стекла: увеличение количества α- стекла приводит к линейному увеличению указанных параметров (рис. 2б); изменения же их в А-β – и А-γ – системах немонокотны. Так, при небольших добавках стекла (< 0.75 вес. % – для β- и < 1.5 вес. % для γ- стекла) V_1^E увеличивается, а Q_m уменьшается; в интервале 0.75–1.5 вес. % (β- стекло) и 1.55–3.0 вес. % (γ- стекло), напротив, V_1^E

Figure 1 consists of two main parts, a) and б), showing the dependence of various properties on the mole percentage of glass in the P3 polymer system.

Part a) shows the dependence of lattice parameters a , b , and the volume V on the mole percentage of glass. The y-axis represents $a=c$, b , and $\sqrt[3]{V}$ in Å, ranging from 3.85 to 3.92. The x-axis represents the mole percentage of glass, ranging from 0 to 6. The curves show that $a=c$ and $\sqrt[3]{V}$ increase slightly with the mole percentage of glass, while b decreases slightly. The angles α and β are also shown, with α decreasing from $90^\circ 50'$ to $89^\circ 10'$ and β increasing from $90^\circ 00'$ to $89^\circ 10'$ as the mole percentage of glass increases.

Part б) shows the dependence of various mechanical and thermal properties on the mole percentage of glass. The y-axis represents various properties, including the modulus of elasticity V_l^E (in KM/CM^2), Poisson's ratio Q_m , density ρ_V , and the glass transition temperature T_K (in $^\circ\text{C}$). The x-axis represents the mole percentage of glass, ranging from 0 to 6. The curves show that V_l^E and Q_m increase with the mole percentage of glass, while ρ_V and T_K decrease. The glass transition temperature T_K is shown to decrease from 425°C to 275°C as the mole percentage of glass increases.

С целью оптимизации свойств СК- материала в А- α – системе были апробированы различные варианты введения стекол в ТР. При этом α - стекло (в количестве 3 вес. %) вводилось либо в шихту (1), либо в предварительно обожженный (при $T_1=800$ °С, $\tau_1=5$ час.) (2), либо в синтезированный (при $T_1=800$ °С, $\tau_1=5$ час.; $T_2=850$ °С, $\tau_2=5$ час.) (3) продукт.

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о значительном снижении $T_{сп}$, $\bar{D}$ и повышении σ , V_1^E , Q_m , K_t/K_p СК по сравнению с исходным материалом. Эти эффекты максимальны при введении 3.0 вес. % (4.8 мол. %) α - стекла методами (2), (3).

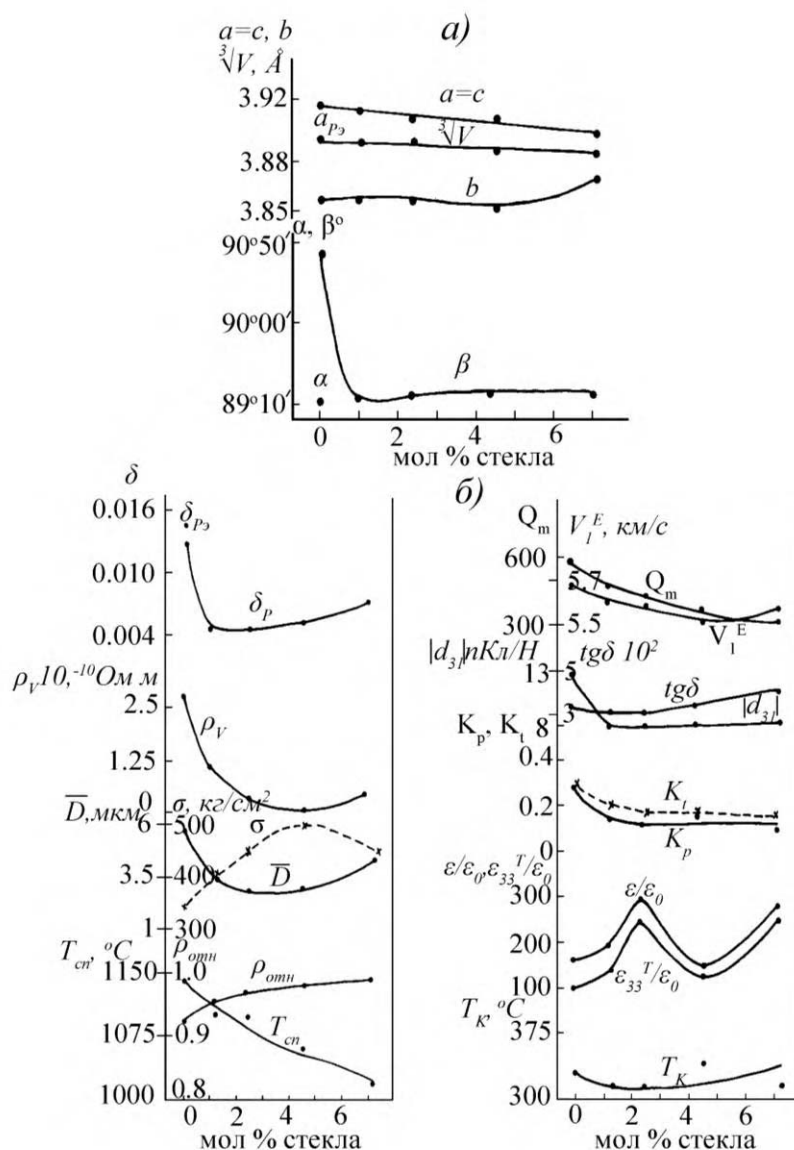


Рис. 4. Зависимости структурных (а), микроструктурных, электрических и механических (б) характеристик от содержания стекла в С- α – системе.

Аналогичные результаты получены при введении стекол в В- и С-основы (рис. 3, 4).

Можно дать следующее объяснение полученным закономерностям изменения физических свойств ТР при модифицировании их стеклами различного состава. Спекание СК происходит в присутствии жидкой фазы, обусловленной введением в исходный состав стекол, образующих низкоплавкую эвтектику [14]. При условии хорошего смачивания основного керамического материала жидкая фаза способствует образованию на стыке твердых частиц сжимающего капиллярного усилия, стягивающего частицы [1] (при полном смачивании "стягивающая сила" максимальна [15, 16]), вследствие чего процесс спекания при наличии смачивающей жидкой фазы существенно стимулируется [1-3].

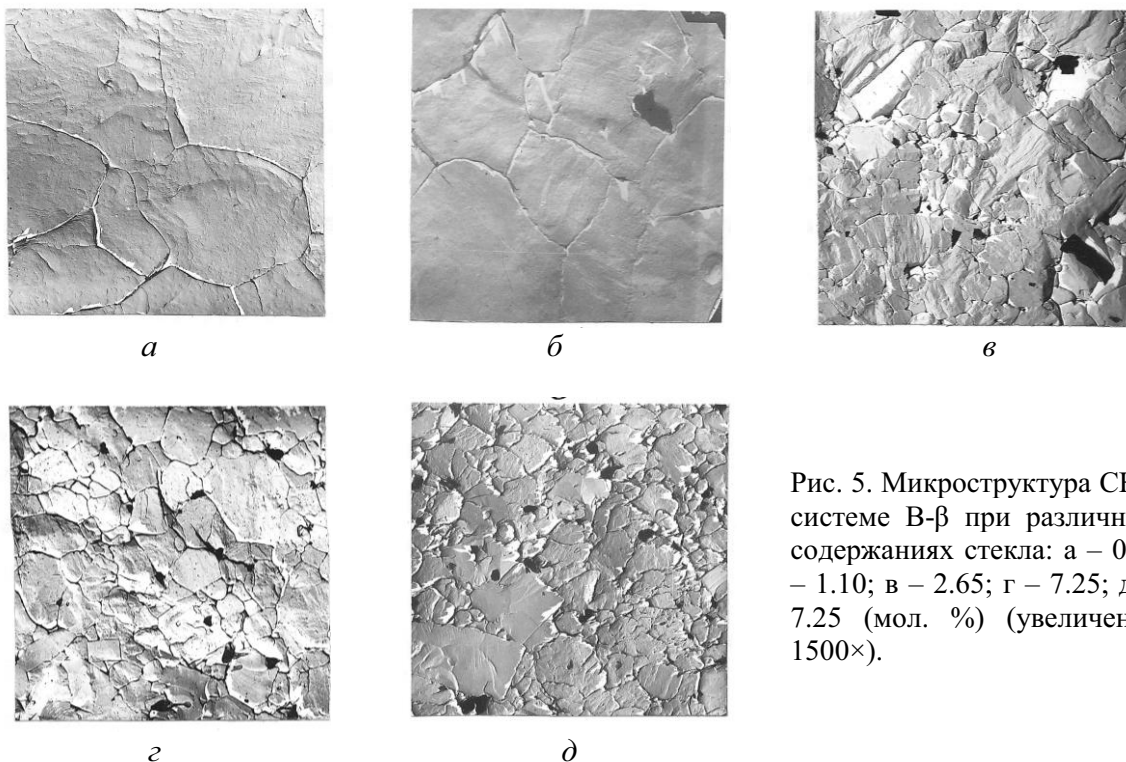


Рис. 5. Микроструктура СК в системе В-β при различных содержаниях стекла: а – 0; б – 1.10; в – 2.65; г – 7.25; д > 7.25 (мол. %) (увеличение 1500×).

Следствием интенсификации процесса спекания керамик, содержащих стекла, является снижение их $T_{сп}$, повышение ρ . Возрастание ρ при увеличении концентрации стекла в системах является также результатом "связывания" кристаллитных зерен керамики остаточной стекловидной фазой после рекристаллизации [17].

Для установления влияния модифицирующих стекол на процесс спекания пьезокерамики нами были сняты кривые, зависимости усадки образцов исходного ТР и полученных СК от $T_{сп}$. Экспериментальные результаты (рис. 6, 7) свидетельствуют о сдвиге температуры начала пластического течения в СК- системах в сторону более низких температур по сравнению с немодифицированным ТР. Так, при введении α - стекла в исходный ТР (А) пластическое течение которого начинается при 900 °С, сдвиг температуры происходит на 100 °С, при введении β - и γ - стекол в А- основу – на 200 °С (рис. 6, 7). Кроме этого, введенные стекла повышают скорость уплотнения СК- систем, при этом с наибольшей скоростью происходит уплотнение в А- α – системе при введении 5.0 вес. % стекла, что и определяет существенное уменьшение $T_{сп}$ соответствующих СК.

Наблюдаемое уменьшение среднего размера зерен при введении модифицирующих стекол связано с замедлением их роста в процессе спекания, так как расплав стекла, заполняя пространство между кристаллитными зернами, способствует протеканию процесса рекристаллизации через жидкую фазу [13]. Повышение $\bar{D}$ при некоторых концентрациях стекол (рис.1а, 2а, 4б) может быть следствием как неравномерной зернистости (неоднородности зерен по размерам) микроструктуры образцов, содержащих большое количество стекол, так и вторичной рекристаллизации, в процессе которой происходит ускоренный рост отдельных зерен, находящихся в энергетически более выгодных условиях [18].

Таблица 2. Параметры ТР состава $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$, модифицированного стеклом состава $0.203 \text{ Na}_2\text{O} - 0.203 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.282 \text{ WO}_3 - 0.005 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.203 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0.094 \text{ SiO}_2$ на различных стадиях приготовления пресспорошка

Состав (мол. %)			Способ введения стекла (см. текст)	Параметры								
NaNbO ₃	LiNbO ₃	Стекло		T _{сп} , °C	$\overline{D}$, мкм	σ, кг/см ²	K _t	K _p	K _t /K _p	ε ₃₃ ^T /ε ₀	ν ^E ₁ , км/с	Q _M
87.5	12.5	0	3)	1150	18.5	307	0.350	0.334	1.04	107	5.60	465
85.4	12.2	2.4		1060	15.3	386	0.174	0.078	2.24	190	5.68	540
			I)	1070	8.2	400	0.180	0.074	2.50	215	5.74	447
83.3	11.9	4.8	2)	1060	7.6	492	0.250	0.094	2.69	165	5.80	509
			3)	1040	7.6	497	0.192	0.077	2.53	232	5.71	591
80.6	11.5	7.9	3)	1040	20.6	404	0.199	0.094	2.12	274	5.80	600

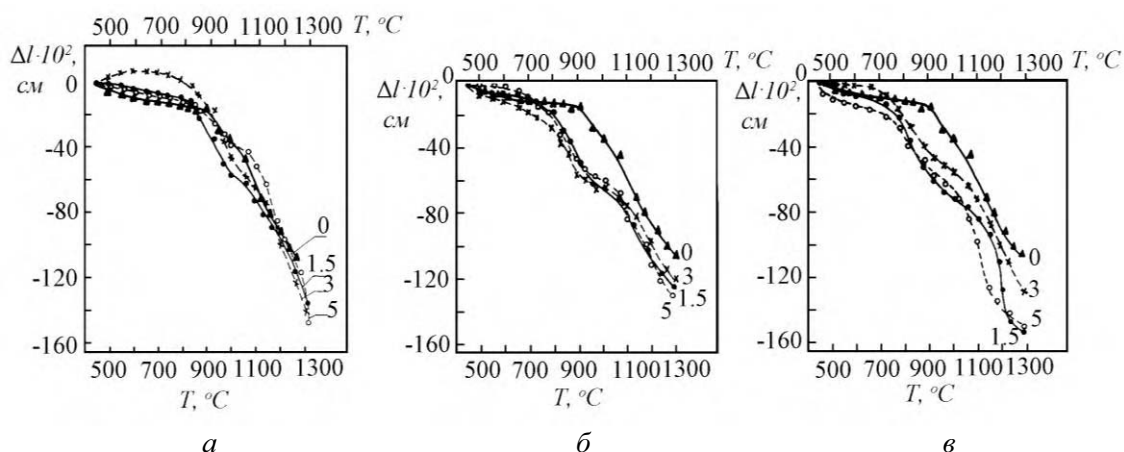


Рис. 6. Зависимости усадки СК в системах А-α (а), А-β (б), А-γ (в) от температуры спекания при различных содержаниях стекол. Цифры у кривых обозначают концентрацию вводимых стекол.

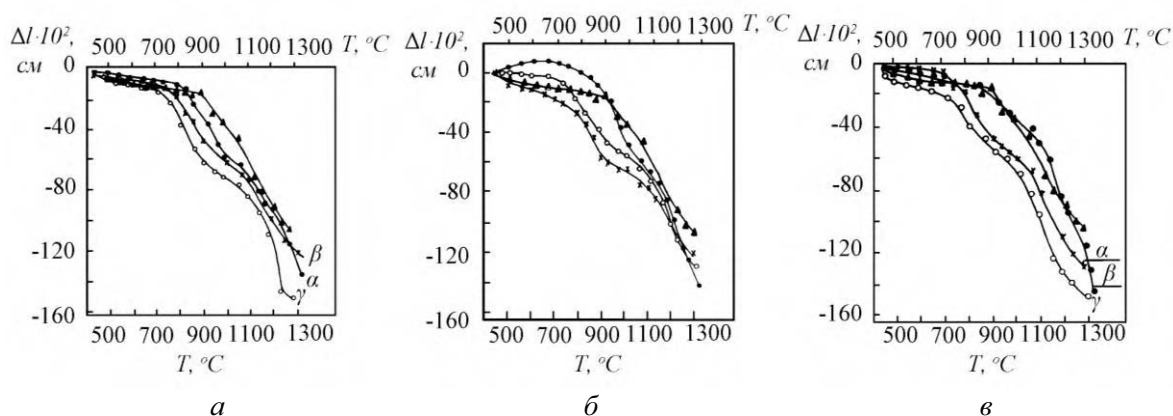


Рис. 7. Зависимости усадки СК в системах А-α, А-β, А-γ от температуры спекания при различных содержаниях стекол: а – 1.5; б – 3; в – 5 (вес. %).

Упрочнение СК, связанное с их мелкозернистостью, может быть вызвано следующими причинами: уменьшением напряжений на границах между зёрнами и фазами (кристаллической и стеклофазой) при уменьшении $\bar{D}$ [18], повышением величины разрушающего напряжения, пропорционального $(\sqrt{D})^{-1}$ [19], барьерным эффектом – упрочняющей ролью межзёренных и межфазных границ как мощных препятствий для движущихся дислокаций, усилением процессов сегрегации атомов примесей на границах зёрен, закрепляющих дислокации и увеличивающих зернограницную релаксацию, увеличением скорости размножения дислокаций и, в связи с этим, усилением взаимодействия между ними [20]. Другим фактором, способствующим упрочнению керамики, может быть цементирование зёрен кристаллической фазы расплавом, заполняющим поры и межзёренные пустоты [12, 13]. Кроме этого, сама стеклофаза, являясь в какой-то мере релаксатором механических напряжений, снижает чувствительность СК к таким повреждениям поверхности, которые приводят к концентрации напряжений [21].

На основании проведенных исследований была разработана серия пьезокерамических ниобатных СК, содержащих Na_2O , Li_2O , Nb_2O_5 , с резко (на 100–200 град) сниженными $T_{\text{сп}}$, повышенной механической прочностью, однородной мелкозернистой микроструктурой, в некоторых случаях, заметной анизотропией электрических свойств.

Снижение $T_{\text{сп}}$ предлагаемых материалов способствует сохранению стехиометрии заданного состава (за счет меньшей возгонки компонентов, невозможности образования побочных кристаллических фаз, отсутствия термической дислокации ТР в области пониженных температур). Уменьшение среднего размера зерен и увеличение прочности керамики позволяют изготавливать из нее очень тонкие пьезодатчики, эксплуатационный диапазон частот которых значительно выше, чем у преобразователей на основе обычной ГП керамики. Кроме этого, уменьшение $\bar{D}$ способствует торможению деструкционных эффектов, характерных для исследуемых составов, вследствие чего расширяется температурный интервал спекания и, как следствие, улучшается воспроизводимость характеристик. Высокое отношение K_t/K_p открывает возможность применить материалы в моночастотных резонаторах, работающих на толщинных колебаниях, а также в высокочастотных акселерометрах с избирательной чувствительностью, в которых для определения точного направления механического воздействия необходимо значительное превышение продольной чувствительности над поперечной.

Таким образом, нами показано, что физические свойства ниобатных материалов могут быть существенно изменены введением стекол, при этом оптимальные результаты достигаются при получении ТР по методике, сочетающей элементы стеклокерамической технологии и ГП. Выбором определенного качественно-количественного состава модифицирующих стекол удастся получить материалы, перспективные для применений в различного рода устройствах радиоэлектронной техники.

Выводы

Получены ТР «чистой» и модифицированной системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$: $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$ (А), $\text{Na}_{0.850}\text{Li}_{0.122}\text{W}_{0.028}\text{NbO}_3$ (В), $\text{Na}_{0.86625}\text{Li}_{0.12375}\text{Sr}_{0.01}\text{Nb}_{0.998}\text{O}_3$ (С), в которые вводились α -, β -, γ -стекла в количестве 0.75–5.0 вес. % сверх стехиометрии основного состава.

Показано, что введение стекол в основной состав приводит к снижению температуры спекания ТР (в меньшей степени это выражено при введении γ -стекла) и изменению их электрофизических параметров. Оптимальные результаты достигаются при получении ТР по методике, сочетающей элементы стеклокерамической технологии и ГП.

Разработаны пьезокерамические ниобатные СК, содержащие Na_2O , Li_2O , Nb_2O_5 , со сниженными $T_{\text{сп}}$ (на 100–200 град), повышенной механической прочностью, однородной мелкозернистой микроструктурой и, в некоторых случаях, заметной анизотропией электрических свойств.

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Список литературы

1. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров. М.: Металлургия, 1969. - 300 с.
2. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание с участием жидкой фазы. Киев: Наукова думка, 1967. - 252 с.
3. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания. Киев: Наукова думка, 1972. - 278 с.
4. Белова Л.А., Бугаян И.А., Прокопало О.И. Влияние добавок стекол на процесс спекания и электрические свойства пьезокерамики ЦТС-19 / В кн.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М.: МДНТП, 1978. С. 135-140.
5. Гольцов В.И., Разумовская О.Н., Прокопало О.И., Дудкина С.И., Мальцев В.Т. Влияние добавок стекла на электрофизические параметры модифицированных твердых растворов цирконата-титаната свинца / В кн.: Тез. докл. VI межотраслевой конференции «Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них». Донецк, 1978. С. 17.
6. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М.: Мир, 1967. - 205 с.
7. Kinoshita M., Wakabayashi H. Hot Pressing of glass powder and PZT - glass powder compacts // Bull. Govt., Industr. Res. Inst. Osaka. 1973. V. 24. P. 208-213.

8. Флиддлер Г.М., Балкевич В.Д., Холодкова Л.А. Влияние добавок стекол на свойства пьезокерамики при горячем прессовании // Стекло и керамика. 1977. № 10. С. 30-32.
9. Резниченко Л.А. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов *n*-компонентных систем на основе ниобата натрия // Дисс. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 1980. - 299 с.
10. Янсон Г.Д., Евдокимова О.Г. Стеклокерамика на основе щелочных метаниобатов / В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1972. С. 14-18.
11. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. - 248 с.
12. Угрюмова М.А. Влияние стеклообразующих окислов на механическую прочность пьезокерамики ЦТС-13 / В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1972. С. 19-23.
13. Клейне Р.З., Фрейденфельд Э.Ж. Некоторые закономерности модифицирования сегнетокерамических материалов стеклом / В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1975. С. 95-97.
14. Клейне Р.З., Фрейденфельд Э.Ж., Кутузова Т.К. Спекание и свойства керамики цирконата-титаната свинца с добавкой стекла / В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1972. С. 11-13.
15. Найдич Ю.В. // Порошковая металлургия. 1964. № 1. С. 5-7.
16. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. // Порошковая металлургия. 1967. № 9. С. 32-35.
17. Фрейденфельд Э.Ж., Максимова О.С., Клейне Р.З., Кутузова Т.К. Подбор стекла для модифицирования пьезокерамики ЦТС / В кн.: Материалы IV межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. М., 1973. С. 46-50.
18. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Изд-во литературы по строительству. Изд-ие 2-е. - 500 с.
19. Orowan E. // Rep. Prog. Phys. 1949. No. 12. P. 185-187.
20. Красовский А.Я. Физические основы прочности. Киев: Наукова думка, 1977. - 192 с.
21. Зацаринный В.П. Прочность пьезокерамики. Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. - 208 с.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$
($x=0.30; 0.40; 0.50$) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Г.Г.Гаджиев¹, С.В.Хасбулатов², Л.А.Резниченко², Х.Х.Абдуллаев¹,
З.М.Омаров¹, М.М.Магомедов¹**

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 институт физики Южного федерального университета
Россия, Ростов-на-Дону, пр.Стачки, 194,*

E-mail: said-vahaevich@yail.ru

Исследована температурная зависимость теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового линейного расширения мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.30; 0.40; 0.50$) в интервале температур 30-775⁰С. В области температуры Нееля обнаружен минимум теплопроводности, максимум теплоемкости и КТР.

**THERMOPHYSICAL PROPERTIES MULTIFERROICS $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$
($x=0.30; 0.40; 0.50$) AT HIGH TEMPERATURES.**

**G.G.Gadjiev¹, S.V.Hasbulatov², L.A.Reznichenko², Kh.Kh.Abdullaev¹,
Z.M.Omarov¹, M.M.Magomedov¹**

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 coefficient multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.30; 0.40; 0.50$) the temperature range 30-725⁰С.

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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.30; 0.40; 0.50$) от комнатной температуры до 775⁰С.

Измерения λ проводились абсолютным компенсационным методом в стационарном режиме [1], C_p -на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204FI Phoenix фирмы NETZSCH, КТР-емкостно dilatометрическим 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 твердотонного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез твердых растворов осуществлялся методом твердотонных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолем и гранулированием порошков. Потбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора различных температур спекания- $T_{сп}$, лежащих в интервале 900-930⁰С. 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 $\text{Bi}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ от комнатной температуры до 775°C .

Как видно из рисунка λ с температурой уменьшается до 370°C и имеет минимумы при $375\text{--}380^\circ\text{C}$, далее незначительный рост с повышением температуры.

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

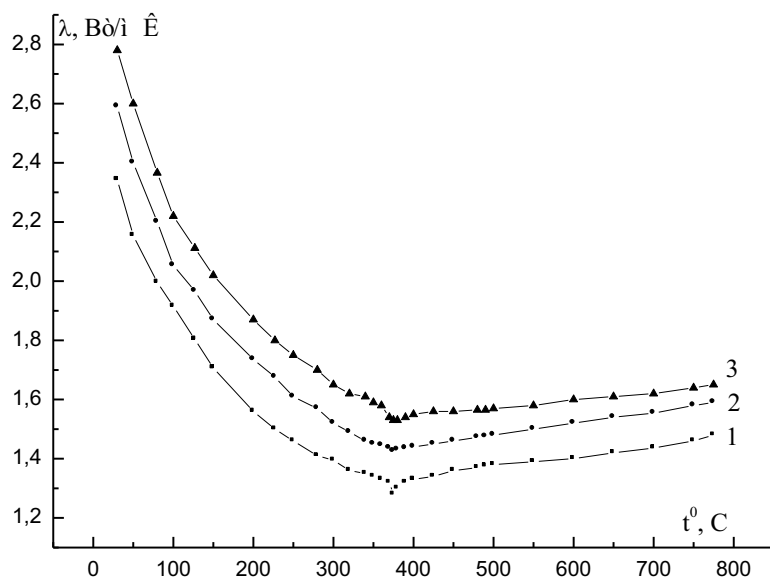


Рис.1. температурная зависимость теплопроводности $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$
1. $x=0.30$; 2. $x=0.40$; 3. $x=0.50$

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

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

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

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

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

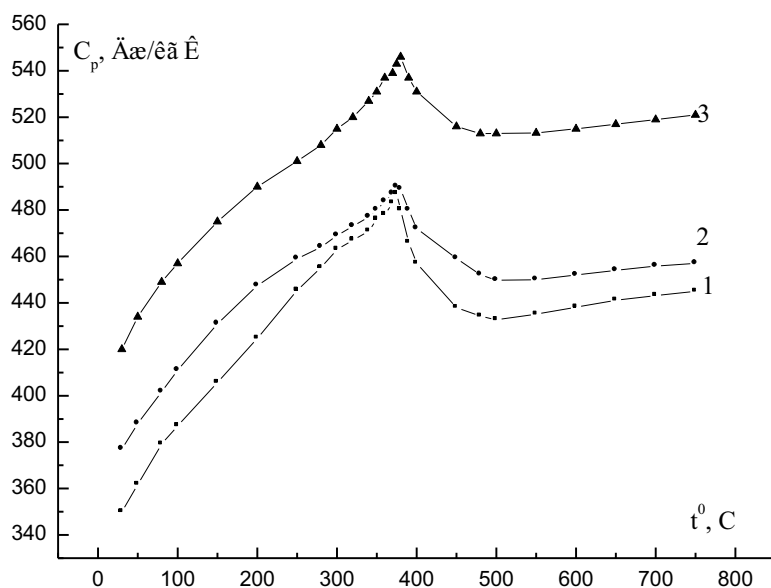


Рис.1. температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$
1. $x=0.30$; 2. $x=0.40$; 3. $x=0.50$

Как видно из рисунка C_p ТР с температурой растет, причем ее величина от $\text{Bi}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{FeO}_3$ к $\text{Bi}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ увеличивается. До 350°C экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными как: $C_p(T)=a+bT-cT^{-2}$, где a , b , c -постоянные, T -температура Кельвина. В области $375\text{--}380^\circ\text{C}$ наблюдается максимум C_p . Это скорее всего связано с перестройкой в структуре, где от ромбической, ромбоэдрической происходит переход к так называемой псевдокубической ($370\text{--}380$). От 380 до $405\text{--}410^\circ\text{C}$ C_p уменьшается. В этой области видимо происходит переход от псевдокубической к кубической структуре.

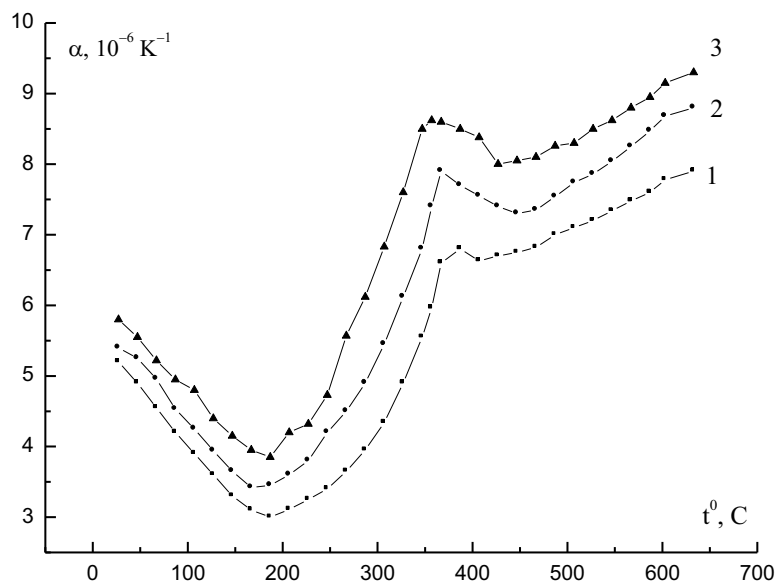


Рис.1. температурная зависимость КТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$
1. $x=0.30$; 2. $x=0.40$; 3. $x=0.50$

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

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

На рис.3 представлены экспериментальные данные температурной зависимости КТР ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. Отмечен необычный характер $\alpha(T)$. От 30 до 180⁰С наблюдается его интенсивное уменьшение, далее линейный рост до структурного антиферромагнитного перехода с максимумами (370-380⁰С), причем эти максимумы от $\text{Bi}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{FeO}_3$ к $\text{Bi}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ смещаются в сторону уменьшения T_N . Далее идентично $C_p(t)$ в области 5-15⁰С его уменьшение. Выше 400⁰С наблюдается линейный рост КТР до 775⁰С.

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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.30; 0.40; 0.50$) в широком интервале температур. В области структурного перехода (температура Нееля T_N) наблюдается четкая корреляция между λ , C_p и КТР. Обнаружен аномальный характер КТР исследованных ТР в области 30-180⁰С.

Литература

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. // Труды 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 PEROVSKITE-LIKE STRUCTURES EXISTENCE CONDITIONS

G.A. Geguzina

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

The perovskite-like complex oxides structures existence conditions are determined with using of the unstrained interatomic bond lengths as their chemical composition arguments, and the interatomic bond strains as their structure arguments. The existence areas bounds built with using of these interatomic bonds parameters demonstrate the limit admissible interatomic bond strains for the considering structures formation. For the new perovskite-like compounds modeling during their truly purposeful search these existence conditions and built existence areas may be used.

Compositions of objects under investigation can be expressed in general forms: binary, ABO_3 , ternary, $AB'_1B''_2O_3$ (PSO) and $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ Bi-containing layered perovskite-like oxides (BLPO). They are of interest at least at two points of view. Firstly, some of them have especial electric (ferroelectrics, piezoelectrics, semiconductors-ferroelectrics, superconductors) and magnetic (ferromagnetics, anti-ferromagnetics, multiferroics), which caused their wide use in electronics. Secondly, the interest to them is caused by their rather simple crystalline structure which permit successful efforts generalize a large amount of experimental data and theoretical investigations and construct the different correlations. These perovskite-like structures are similar because B atoms in them are mainly in oxygen octahedra in voids between which A atoms are located.

The problem of specified structure simulation at specific oxide's chemical composition becomes one of urgent problems of crystal chemistry, especially at the well-grounded and direct search of new compounds with the specific structure. The final aim of the given paper is to find a possibility of direct search on the basis of existence areas (EA) of considered structures construction. For this purpose it is necessary

- to select some crystalline structure parameters, sensitive to the change of chemical compositions;
- to find a way of their *a priori* determination;
- to construct existence areas of these structures using of the found parameters;
- to determine *a priori* structure type, unit cell parameters and interatomic bond characteristics, etc.;
- to use the obtained calculation results to predict some physical properties of the new compounds.

For it the interatomic bond $A-O$ and $B-O$ lengths - unstrained and strained, respectively, L_{A-O}^0 and L_{A-O} or and L_{B-O} , and their strains δ_{AO} or δ_{BO} in a complex compound in spite of the fact it really exists in the specified structure or not, were selected. The value of certain unstrained (equilibrium) bond length may be brought to correspondence with any atoms pair of $A-O$ or $B-O$. According to assumption this distance would depend on properties of this atomic pair only: A (or B) atom valence, coordination number in the complex oxide structure, and, of course, electron configuration of the valent shell. It is constant for specified atomic pair $A-O$ or $B-O$ and doesn't depend on neighboring atoms in the structure and is named further as "unstrained bond length" (USBL) of $A-O$ or $B-O$ and is denominated as either L_{A-O}^0 or L_{B-O}^0 , correspondently. Value of L_{B-O}^0 is a length of corresponding interatomic bond $B-O$ in the structure which can be called "limit structure", consists of oriented and linked in similar way as the octahedra in the real perovskite structure where B atoms are in them, but there are no A atoms between these octahedra. The similar structures really exist, for instance, the structures of WO_3 , ReO_3 and some another compounds of BO_3 type. In the contrary, L_{A-O}^0 is a length of corresponding bond length $A-O$ in another hypothetical "limit structure" which consists of oriented and linked in similar way octahedra, but these octahedra are void here and there are A atoms between these octahedra. This limit structure is absolutely unreal structure. Thus, L_{A-O}^0 and L_{B-O}^0 characterized interatomic bonds $A-O$ and $B-O$ lengths in such limit structures which contain either A atoms only or B atoms only, correspondently. If unit cell parameters in the

every of such limit structures are denominated as $a_A = \sqrt{2} L_{A-O}^0$ or $a_B = 2 L_{B-O}^0$ then in general case the inequality $a_A \neq a_B \neq a_{\text{exp}}$, where a_{exp} is the experimental PSO unit cell parameter, is valid.

Both interactions between A and B atoms and separate interactions for each $A-O$ and $B-O$ atom pairs are involved into formation of complex oxide which contains both A and B atoms. Thus, one may expect that $A-O$ and $B-O$ interatomic bonds in every PSO (let us name them as “strained bond lengths” (SBL)) and denominate as L_{A-O} and L_{B-O} will differ from L_{A-O}^0 and L_{B-O}^0 , correspondently. These bonds in a complex oxide structure will be strained: stretched or compressed in comparison with L_{A-O}^0 and L_{B-O}^0 . The PSO cell parameter reflects these bonds strains. The strained bond lengths L_{A-O} and L_{B-O} may be found from the corresponding PSO cell geometry by the use of a cell parameter. The deformations $A-O$ or $B-O$ interatomic bonds in real PSO structure may be found by simple expressions: $\Delta_{A-O} = L_{A-O} - L_{A-O}^0$ and $\Delta_{B-O} = L_{B-O} - L_{B-O}^0$. We propose to find the $A-O$ and $B-O$ bond strains by the formula:

$$\delta_{A-O} = (L_{A-O} - L_{A-O}^0) / L_{A-O}^0 \text{ and } \delta_{B-O} = (L_{B-O} - L_{B-O}^0) / L_{B-O}^0. \quad (1)$$

As a experiment has shown the values δ_{A-O} and δ_{B-O} are very sensitive to variation of complex oxide composition. They may characterize the change of structural dimensional parameters.

In the perovskite structure quasi-elastic model [1, 2] the internal energy of perovskite cell looks as the elastic energy of the reformatting interatomic bonds. Every B type atom has 6 bonds $B-O$, and every A type atom - 12 bonds $A-O$. Equating the energy derivative with respect the average pseudocubic cell parameter we find its value in according formulae for binary OSP:

$$\bar{a} = \frac{n_A a_A + n_B a_B}{n_A + n_B} = \frac{\sqrt{2} n_A L_{A-O}^0 + 2 n_B L_{B-O}^0}{n_A + n_B}, \quad (2)$$

where n_A and n_B – the valences of A and B atoms; $\bar{a} = \sqrt[3]{V_{\text{cell}}}$ (experimental or calculated average pseudocubic cell parameter).

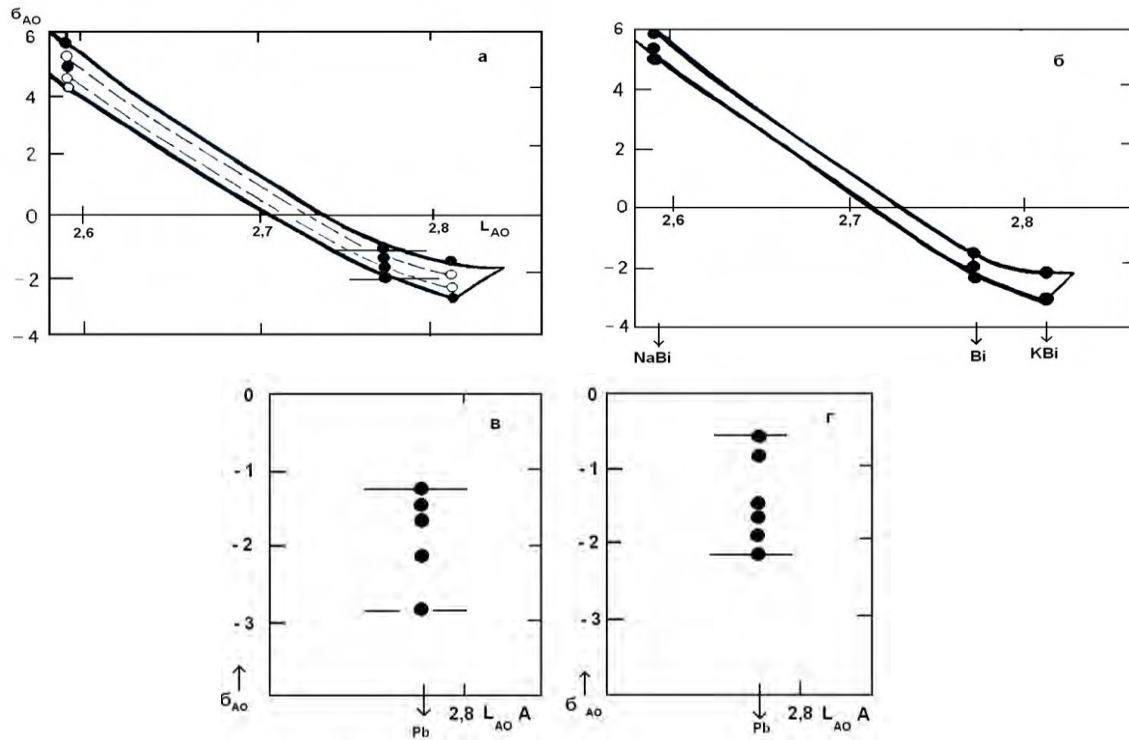


Figure – Existence areas for the BLPO, having on the position A^i Bi (a) and (б) or Pb atoms (в) and (г), constructed in coordinates $(L_{A-O}^0, \delta_{A-O})$ with using of known BLPO experimental cell parameters

In the perovskite structure quasi-elastic model [1 - 2] the internal energy of perovskite cell looks as the elastic energy of the reformatting interatomic bonds. Every B type atom has 6 bonds $B-O$, and every A type atom - 12 bonds $A-O$. Equating the energy derivative with respect the average pseudocubic cell parameter we find its value in according formulae for binary OSP:

$$\bar{a} = \frac{n_A a_A + n_B a_B}{n_A + n_B} = \frac{\sqrt{2} n_A L_{A-O}^0 + 2 n_B L_{B-O}^0}{n_A + n_B}, \quad (2)$$

where n_A and n_B – the valences of A and B atoms; $\bar{a} = \sqrt[3]{V_{\text{cell}}}$ (experimental or calculated average pseudocubic cell parameter). For ternary OSP $AB'_1 B''_2 O_3$, where the O atoms environment symmetry disturbs it is necessary to lead the additional energy, describing of the springing repulsion forces [] and $\bar{a}$ parameter determination formula is following:

$$\bar{a} = \frac{2 n_A a_A + n_{B'} a_{B'} + n_{B''} a_{B''} + 2(n_{B'} - n_{B''})u}{2 n_A + n_{B'} + n_{B''}}, \quad (3)$$

where

$$u = \frac{n_A (n_{B'} - n_{B''}) a_A + n_{B'} (n_A + n_{B'}) a_{B'} - n_{B''} (n_A + n_{B''}) a_{B''}}{2[n_A (n_{B'} + n_{B''}) + 2 n_{B'} n_{B''}]} \quad (4)$$

and $n_{B'}$ and $n_{B''}$ - the valences of B' and B'' atoms, correspondently, u – the atoms O displacement from the nonparametric positions in a ternary SPO structure. The difference between cell parameters $\bar{a}^{calc}$ calculated according to formula (2) - (4), and known SPO experimental parameters is less 1%.

Taking into consideration that BLPO structure is derived from an ideal perovskite structure, to a first approximation, and chemical composition formulae have p A^i atoms with valences n_{A^i} and coefficients α_i and q B^j atoms with valences n_{B^j} and coefficients β_j , the pseudotetragonal (or tetragonal) cell parameters $\bar{a}_{pstr}^{calc}(\bar{a}_{tetr}^{calc})$ and parameter c may be calculated from the equations:

$$\bar{a}_{pstr}^{calc}(\bar{a}_{tetr}^{calc}) = \frac{\sqrt{2} \sum_{i=1}^p \alpha_i n_{A^i} L_{A^i-O}^0 + 2 \sum_{j=1}^q \beta_j n_{B^j} L_{B^j-O}^0 + 6\sqrt{2} L_{Bi-O}^0}{\sum_{i=1}^p \alpha_i n_{A^i} + \sum_{j=1}^q \beta_j n_{B^j} + 6} \quad (5)$$

$$c^{calc} = 2(m+1) \bar{a}_{pstr}^{calc}. \quad (6)$$

The difference between cell parameters $\bar{a}_{pstr}^{calc}(\bar{a}_{tetr}^{calc})$ and c^{calc} calculated according to formula (5) and (6), and known BLPO experimental parameters is less 2%, but usually – less 1 %.

PEROVSKITE-LIKE STRUCTURES EXISTENCE AREAS (EA)

Preparation and study of considered families' representatives has caused establishment of some regularities which may be expressed as logical chain: “chemical composition – crystalline structure – electrophysical properties” which would allow to predicting of some definite structure with specified composition forming. For this purpose it is necessary to construct existence areas (EA) of perovskite-like structures on diagrams and even determine their boundary equations. EA in coordinates (L_{A-O}^0, δ_{AO}) or (L_{B-O}^0, δ_{BO}) may be constructed with using of the experimental structure parameters of known PSO and BLPO for δ_{AO} and δ_{BO} determination or the calculated parameters according formula (2) – (6). For PSO family EA boundary equations were constructed earlier in our works [3 - 6].

Let us demonstrate some EA examples for BLPO with using of experimental data (Figure), which were investigated less. EA plotted on the diagrams (L_{A-O}^0, δ_{AO}) by the use of experimental

data on crystalline structures of corresponding known BLPO compositions and taking established regularities of forming this structure into account. To construct of some structure EA it is necessary

- to divide all possible compositions under consideration in to several groups containing the compositions with atoms possessing equal valences and the similar valence shell;
- to construct for every of these groups the special two-dimensional diagram on the plane (L_{A-O}^0, δ_{AO}) because is a L_{A-O}^0 is a composition argument and δ_{AO} is a structure argument;
- to select from them those which have been crystallized in specific structure or can be in it in principle and constructed the EA;
- to separate those compositions which haven't been crystallized in the considered structure as a experimental fact or can't be crystallized in it on principle;
- to determine the boundaries of the EA and their equations;
- to determine limit δ_{AO} values for the every hypothetical composition using of these EA equations and compare them with the limit structure δ_{AO} on these EA boundaries: if composition under consideration has δ_{AO} value between all the limit values it can be crystallized in the structure, but if even only one from these limits for the structure is broken, this composition can't be crystallized in the structure in principle in any case at the normal pressure;
- to carry out some test synthesis of several hypothetical compositions for the EA testing.

The question is stood up: what bond is weakest in the perovskite-like structures? Here it is assumed that such bond is the stretched (sometimes to 20 %) interatomic bond A^i-O . That is why the perovskite-like structures EA were constructed [3 – 6] with using of $A-O$ bond strains values.

We discuss only a structure formation possibility in principle – it is a first main affirmation. The author doesn't take into account any thermodynamic, kinetic and other features of an impending reaction by which the corresponding compound will be prepared really. The technology influence on the fact of the structure formation doesn't be considered. But as it was shown in practice, if the structure could be formed in principle, it is formed mostly rather easily in the real experiment. The second main affirmation for the following consideration is: if the structure can't be formed in principle, it can't be formed really by every synthesis technique, in any case at the normal pressure. There are several cases when such structures which mustn't be formed in principle were formed, nevertheless, in the experiment but only at very high pressures. The compounds weren't stable and didn't exist at the normal pressure. For these cases it is necessary to consider EA acting at the high pressure.

The paper has made in according with the Grant № 213.01-2014011-BF of South Federal University.

REFERENCES

- [1] Sakhnenko V.P., Fesenko E.G., Shuvayev A.T., Shuvayev E.T., Geguzina G.A. Kristallografiya, 1972. V. 17. P. 316.
- [2] Geguzina G.A., Dergunova N.V., Sakhnenko V.P., Fesenko E.G. Spezvypusk «Nautchnaya mysl Kavkaza» (Pril. k Zhurn. «Izv. SKNZ VSh»), 2002, P.13).
- [3] Geguzina G.A., Fesenko E.G. Izv. ANSSSR. Ser. Neorgan. mater. , 1984. V. 20. P. 1394.
- [4] Emelyanov S.M., Geguzina G.A. Izv. ANSSSR. Ser. Neorgan. mater. , 1984. V. 20. P. 2005.
- [5] Geguzina G.A., Cherner Ya.E. Izv. ANSSSR. Ser. Neorgan. mater. , 1991. V. 27. P. 1881.
- [6] Geguzina G.A., Fesenko E.G., and Shuvaeva E.T. Ferroelectrics, 1995. V. 167. P.311.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ, УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

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 параметрами химических связей, с одной стороны, и величинами температур фазовых переходов двойных и тройных оксидов со структурой перовскита и некоторых их свойств – с другой.

CHEMICAL BONDS FEATURES, PEROVSKITE STRUCTURE AND FERROELECTRIC STATE EXISTENCE CONDITIONS IN COMPLEX OXIDES

G.A. Geguzina

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

Novel correlations between the chemical bond parameters, on the one hand, and binary and ternary perovskite oxides phase transition temperatures and some their properties, on the other hand, are constructed.

Для определения условий существования структуры типа перовскита и сегнетоэлектрического состояния в сложных оксидах ещё в семидесятые годы прошлого столетия Фесенко Е.Г. и Шуваев А.Т. в работах [1 - 3] установили связь между полуэмпирическими параметрами химической связи – с одной стороны, и устойчивостью структуры типа перовскита в сложных оксидах и границами существования в них сегнетоэлектрического состояния – с другой. Автор этой статьи рассчитала эти параметры химических связей для ~5000 известных и гипотетических ОСП и построила корреляции по предложенным в тех работах формулам. С помощью параметров химических связей можно уточнить условия существования структуры типа перовскита в двойных и тройных оксидах с учётом характера и параметров межатомных связей в них, а также построить новые корреляции с их применением. Фесенко Е.Г. и Шуваев А.Т. ввели три параметра, характеризующие химическую связь в сложных оксидах со структурой типа перовскита (ОСП): направленности, ν ; напряженности, μ , и неравноценности, Ω , химических связей в ОСП.

Параметр направленности ν , характеризующий стремление входящих в состав ОСП атомов к осуществлению направленных связей, возникновение которых обусловлено энергетической выгодностью присоединения атомов друг к другу вдоль направлений наибольшей концентрации электронной плотности. Чем более чётко выделены такие направления, то есть чем больше степень анизотропии в распределении валентных электронов, тем сильнее проявляется стремление к образованию направленных связей.

В качестве меры анизотропии распределения электронной плотности предложено выражение $\zeta = |\Psi|_{\text{макс}} - |\Psi|_{\text{мин}}$, где $|\Psi|_{\text{макс}}$ – абсолютное значение волновой функции валентных электронов на расстоянии максимума радиальной электронной плотности для направления её наибольшей концентрации, а $|\Psi|_{\text{мин}}$ – наименьшей концентрации. Для s -электронов $|\Psi|_{\text{макс}} = |\Psi|_{\text{мин}}$ и степень анизотропии $\zeta = 0$. Для p - и d -электронов $\zeta = |\Psi|_{\text{мин}} \neq 0$ и, следовательно, $\zeta = |\Psi|_{\text{макс}}$. Стремление к образованию направленных связей определяется также энергией ковалентного взаимодействия, которая приблизительно пропорциональна заряду перекрывания вступающих в связь атомов: $q = nS$, где n – общее число электронов: для sp -атомов – это общее количество s - и p - электронов; для ds -атомов – число d -электронов, а S – интеграл перекрывания валентной орбитали данного атома с валентной орбиталью атома окружения. В качестве меры возмущения атомных орбиталей принята величина $\tau = 1 + (f_0/f)$, где f – напряженность поля атома в точке максимума электронной плотности для валентной орбитали, которая может быть возмущена, а f_0 – напряженность поля, создаваемого атомами окружения в той же точке. Чем больше поле f , тем меньше возмущена валентная орбиталь, причём распределение электронной плотности считается сферически симметричным.

Рассматривая возможные выражения для напряженности этих полей и принимая во внимание, что атомами окружения являются атомы кислорода, а также рассчитанные интегралы перекрывания, в качестве параметра направленности связей, v' , каждого рассматриваемого атома A^i или B^j в составе ОСП в работах [1 - 3] посчитали целесообразным принять выражение:

$$v' = \zeta q/\tau, \quad (1)$$

то есть направленность связей тем больше, чем больше степень анизотропии и энергия ковалентного взаимодействия и чем меньше возмущенность валентных орбиталей.

Далее вводился параметр напряженности, μ , межатомных связей, потому что упаковка атомов в ОСП заметно отличается от плотнейшей. Рыхлость структуры обусловлена напряжёнными межатомными связями: в большинстве известных ОСП связи $A-O$ растянуты, а $B-O$ – сжаты, хотя есть и исключения, в частности, в структуре известных ОСП $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$ и несколько тройных ОСП - наоборот. Напряжённость связей возрастает с увеличением несоответствия длин ненапряженных связей $A-O$, а $B-O$ размерам, диктуемым условиями плотнейшей упаковки в сложном ОСП. Потерю устойчивости структуры связывали с достижением предела прочности растянутых связей и разрывом их при некоторой критической относительной деформации межатомной связи: $(\Delta_{A^i-O}) = (L_{A^i-O} - L_{A^i-O}^0) / L_{A^i-O}^0$ или $(\Delta_{B^j-O}) = (L_{B^j-O} - L_{B^j-O}^0) / L_{B^j-O}^0$, которую можно определить по областям существования [4, 5], построенным с использованием квазиупругой модели структуры перовскита [6, 7]. Эти критические напряжённости межатомных связей зависят от электронных конфигураций атомов в составе ОСП, то есть от числа и типа их валентных электронов.

Из анализа экспериментальных данных и областей существования структуры типа перовскита было установлено, что межатомные связи $B-O$ редко допускают деформации растяжения, что не противоречит утверждению в рамках модели ионов-шаров, что структура теряет устойчивость, если не обеспечивается симметричное касание катионов в анионных пустотах. Тем не менее, одно-, двух- и трёхвалентные атомы в положениях A допускают значительные деформации растяжений, если они не содержат валентных p -электронов. В работах [2, 3] предлагается о степени близости растянутых связей к критическому состоянию неустойчивости структуры судить по величине параметра напряженности:

- для s -атомов

$$\mu'_s = (\Delta / \Delta_{кр})_s = 4\sqrt{n_s} \Delta / L^0; \quad (2)$$

- для sp -атомов

$$\mu'_{sp} = (\Delta / \Delta_{кр})_{sp} = (7/2)\sqrt{n_s} + (9/2)n_p^2 \Delta / L^0; \quad (3)$$

- для ds -атомов

$$\mu'_{ds} = (\Delta / \Delta_{кр})_{ds} = (2\sqrt{n_s} + 6n_d^3) \Delta / L^0 \quad (4)$$

и при $\Delta / L^0 = \Delta_{кр} / L^0$ $\mu' = 1$, а при $\Delta / L^0 < \Delta_{кр} / L^0$ параметр $\mu' < 1$.

Итак, потеря устойчивости структуры типа перовскита может быть связана либо с достижением прочности растянутых связей, либо с проявлением направленности связей. Если в составе ОСП имеется несколько атомов с растянутыми связями, под параметром напряженности всех связей понимается среднее взвешенное значение:

$$\mu = \sum_i \alpha_i \mu'_i + \sum_j \beta_j \mu'_j, \quad (5)$$

где α_i и β_j – доли атомов A^i или B^j в составе ОСП, а μ' вычисляется по соответствующим формулам из набора (2) – (4). Таким образом, одно из условий существования структуры перовскита:

$$\mu < 1 \quad (6)$$

Второе условие, связанное с влиянием направленности межатомных связей на устойчивость структуры перовскита, определяется линейной комбинацией параметров направленности связей атомов в составе ОСП:

$$\mathbf{v} = \sum_i C_{pi} \mathbf{v}'_{pi} + \sum_j C_{dj} \mathbf{v}'_{dj}, \quad (7)$$

где v'_{pi} и v'_{dj} - параметры направленности i и j атомов sp - и ds -элементов, входящих в состав ОСП. Выражение для коэффициентов C_{pi} и C_{dj} , найденные из анализа экспериментальных данных, определяются по формулам:

$$C_{p_i} = 10\alpha_{p_i} m_p \quad \text{и} \quad C_{d_i} = 2\beta_{d_i},$$

где $m_p = 1 + 0,2N_p(N_p - 3)$, а N_p - число валентных p -электронов, приходящихся на приведённую перовскитовую ячейку.

Области существования построены по μ и ν для 4730 двойных и тройных оксидов, из которых 530 известных ОСП [3]. Параметры μ и ν рассчитаны для оксидов, формулы которых следующие: двойные $A^I B^V O_3$; $A^{II} B^{IV} O_3$ и $A^{III} B^{III} O_3$; тройные - $A^{II} B_{1/2}^V B_{1/2}^{III} O_3$; $A^{II} B_{1/2}^{VI} B_{1/2}^{II} O_3$; $A^{II} B_{2/3}^V B_{1/3}^{II} O_3$; $A^{II} B_{1/3}^{VI} B_{2/3}^{III} O_3$; $A^{III} B_{1/2}^{IV} B_{1/2}^{II} O_3$; $A^{III} B_{1/2}^V B_{1/2}^I O_3$; $A^{III} B_{1/3}^V B_{2/3}^{II} O_3$; $A^{III} B_{1/4}^{VI} B_{3/4}^{II} O_3$; $A^I B_{1/2}^{VI} B_{1/2}^{IV} O_3$; $A^I B_{2/3}^{VI} B_{1/3}^{III} O_3$; $A^I B_{3/4}^{VI} B_{1/4}^{II} O_3$. Исходя из величин μ и ν , можно синтезировать 2100 новых ОСП. В гипотетические и известные составы могут входить атомы с неустойчивыми валентностями, поэтому число возможных новых ОСП – 1340, которое превышает количество уже известных ОСП [3] и нуждается в уточнении. Тем не менее, все известные ОСП находятся в области существования структуры перовскита, ограниченной значениями $\mu = 1$ и $\nu = 0,61$.

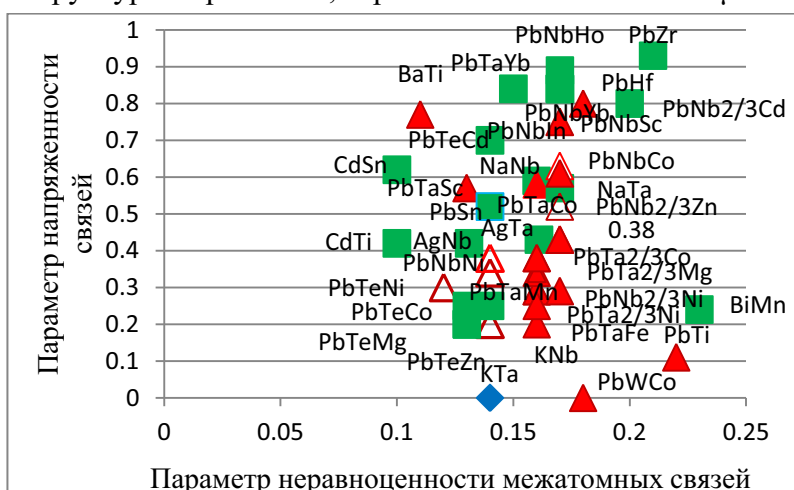


Рисунок 1 – Диаграмма (Ω , μ) для ОСП, имеющих сегнето- (*треугольники*) или антисегнетоэлектрические свойства (*квадратики*), символы атома «O₃» в конце химических формул и количества атомов $B \ll 1/2$ опущены

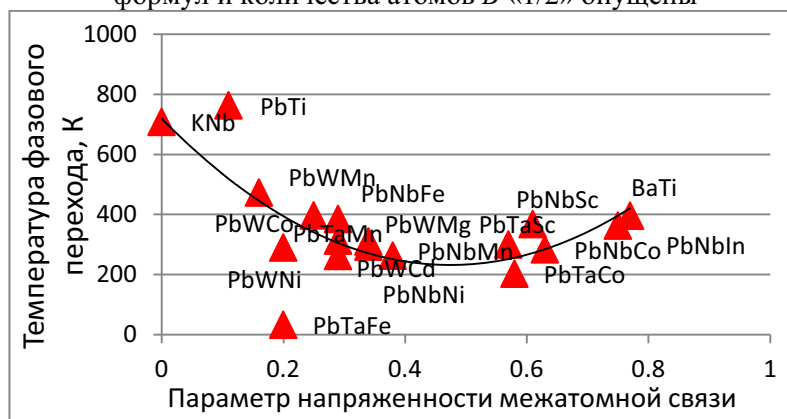


Рисунок 2 - Диаграмма (μ , T_C) для двойных и тройных сегнетоэлектриков со структурой перовскита: проведен полиномиальный тренд 3 степени

В соответствии с развиваемой в работах [1 - 3] точки зрения, склонность ОСП определенного состава к образованию состояния с электрическим упорядочением определяется стремлением входящих в его состав атомов к образованию неравноценных направленных связей и авторы предположили, что величину, характеризующую такую склонность, параметр неравноценности связей Ω , можно выразить в первом приближении линейной комбинацией параметров направленности связей. Условие возникновения полярного состояния в ОСП в указанных работах:

$$\Omega > \Omega_{кр} \quad (8),$$

где $\Omega_{кр}$ определяется по экспериментальным данным по построенной автором и приведенной в монографии [3] области сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, а Ω каждого оксида определяется по формуле:

$$\Omega = \sum_i \alpha_{p_i} [4\sigma_i / (n_{si}^2 + 1)] (L_i / L^0)^4 v'_{p_i} + \sum_j \beta_{d_j} [\sigma_j / (n'_{d_j} + 1)] (L_j / L^0)^4 v'_{d_j} \quad (9)$$

где σ характеристика равномерности распределения по октаэдрам или кубооктаэдрам p - и d -электронов:

$$\sigma = \bar{n}_{p,d}^3 / n_{p,d}^3, \quad (10)$$

где, в свою очередь, $\bar{n}_{p,d}^3$ - среднее число связывающихся p - и d -электронов на октаэдр (или кубооктаэдр), а $n_{p,d}^3$ - среднее значение кубов числа p - и d -электронов на октаэдр (или кубооктаэдр). При равномерном распределении p - и d -электронов величина $\sigma = 1$, при неравномерном – весьма невелика. Для всех атомов с одинаковым координационным числом величина σ одинакова.

Параметр Ω рассчитан автором для тех же 4730 двойных и тройных оксидов и в результате построения области сегнето- (СЭ) и антисегнетоэлектриков (АСЭ) оказалось, что из них можно ожидать новых СЭ или АСЭ около 180, которые могут быть синтезированы в структуре типа перовскита в воздушной атмосфере, то есть с устойчивыми степенями окисления атомов в их составе. Конечно, это весьма завышенные количества, однако все известные ОСП, имеющие сегнето- или антисегнетоэлектрические свойства, попадают в полученную их область на диаграмме (Ω , μ) (рис. 1). К сожалению, в эту область попадают и гипотетические оксиды, свойства которых не исследованы.

В моих работах [8, 9] сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики разделяются по величинам напряженности отдельных межатомных связей A^i -О и B^j -О, однако они не отделяются чётко от несегнетоэлектриков. Другими словами, последние могут попадать в те же интервалы величин δ_{A-O} или δ_{B-O} , что и СЭ и АСЭ. В качестве параметра, который мог бы быть некоторым критерием СЭ или АСЭ, следует попробовать параметр неравноценности Ω или/и параметр напряженности связей μ , а также построить корреляции (рис. 2) между этими параметрами и величиной температуры СЭ или АСЭ фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке Южного федерального университета (Грант № 213.01-2014011-ВГ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т. Изв. РАН. Сер. физич., 1969. – Т. 33. – С. 7.
- [2] Fesenko E.G., Shuvayev A.T. J. Phys. Soc. Japan, Suppl., 1970. – V.28.- P. 195.
- [3] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: «Атомиздат», 1972.
- [4] Гегузина Г.А., Фесенко Е.Г. Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер., 1984.- Т.20. –С.1394.
- [5] Гегузина Г.А., Чернер Я.Е. Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер., 1991.- Т.27. –С.1981.
- [6] Сахненко В.П., Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т., Шуваева Е.Т., Гегузина Г.А. Кристаллография. 1972. Т. 17. – С. 316.
- [7] Гегузина Г.А., Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г.. Спецвыпуск «Научная мысль Кавказа» (Приложение к журн. «Изв. СКНЦ ВШ»). 2002 - С. 13..
- [8] Geguzina G.A. Integrated Ferroelectrics, 2004 – V. 64. – P.61.
- [9] Гегузина Г.А. Сб. тр. 3 Междунар. молодёж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» - Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2014. – Т. 1. – С. 294.

ТЕМПЕРАТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ Вi-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ И НАПРЯЖЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В НИХ

Г.А. Гегузина

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 Вi-содержащих слоистых перовскитоподобных оксидов (ВСПО) типа $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, с одной стороны, и длинами ненапряженных межатомных связей атомов А-О и В-О, их напряжениями и величинами m - с другой. Установлено, что в морфотропных рядах ВСПО для атомов А эти зависимости отличаются от таковых для атомов А p -элементов (Bi^{III} или Pb^{II}) или сложных атомов А с атомом p -элемента Вi и имеют ряд других особенностей.

FERROELECTRIC PHASE TRANSITION TEMPERATURES OF THE Bi- CONTAINING PEROVSKITE-LIKE OXIDES AND THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS

G.A. Geguzina

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

Correlations between ferroelectric phase transition temperatures of the known Bi- containing perovskite-like oxides of the $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ type (BLPO) , on the one hand, the unstrained interatomic lengths A-O and B-O, their strains in the structure and the m values, on the other hand, are constructed. It has established, that in the morphotropic series for the s -elements atoms these dependences are differ on those which for the p - elements atoms (Bi^{III} or Pb^{II}) or complex atoms which with p -element Bi atoms and has of another features series.

Объектами исследования являются упорядоченные (степень беспорядка не учитывается) сегнетоэлектрические и родственные Вi-содержащие слоистые перовскитоподобные оксиды (ВСПО), составы которых в общем виде можно описать химическими формулами типа $Bi_2(A_{\alpha_1}^1 \dots A_{\alpha_i}^i \dots A_{\alpha_p}^p)(B_{\beta_1}^1 \dots B_{\beta_j}^j \dots B_{\beta_q}^q)O_{3m+3}$, (1)

где α_i и β_j - доли в составе оксида атомов A^i и B^j , для которых справедливы соотношения:

$$\sum_{i=1}^p \alpha_i = m - 1, \quad \text{а} \quad \sum_{j=1}^q \beta_j = m; \quad (2)$$

m – число перовскитоподобных слоев в структуре ВСПО: где $m = 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5; 4; 4.5; 5$. Известно по нескольку ВСПО с каждым из значений m . К началу наших исследований количество известных ВСПО было не велико [1], особенно по сравнению с числом только двойных и тройных ОСП, которых известно более 1000 [2]. Практически все известные ВСПО имеют сегнетоэлектрические фазовые переходы при достаточно высоких температурах, чем и привлекают, прежде всего, интерес исследователей. В семействе же оксидов со структурой перовскита (ОСП) около 10 % известных двойных и тройных ОСП имеют фазовые переходы различной природы, и еще меньшее количество из них имеют сегнетоэлектрические свойства, однако они интенсивно исследуются. Температуры Кюри, T_c , сегнетоэлектрических ВСПО, сложным образом зависящие от значения m [1], достигают у отдельных представителей более 1200 K, а самая высокая T_c сегнетоэлектрических ОСП у $PbTiO_3$, $T_c \sim 770$ K. Список атомов с основной валентностью, находящихся на местах A^i (Na^I , K^I , Ca^{II} , Sr^{II} , Pb^{II} , Ba^{II} , Bi^{III} , Ho^{III} , Tb^{III} , Gd^{III} , Nd^{III} , La^{III} и Th^{IV}) и B^j (Ga^{III} , Fe^{III} , Ti^{IV} , Nb^V , Ta^V , W^{VI} и Mo^{VI}) в составах известных ВСПО заметно короче, чем список атомов с различными валентностями [2], которые побывали на местах A^i и/или B^j в структуре перовскита. Систематикой составов ВСПО [3] предусмотрено значительно большее разнообразие сочетаний валентностей атомов и их долей в формуле (1), чем систематикой составов ОСП [2], и сравнительно малое количество известных ВСПО, скорее всего, связано с проблемами принципиального их существования [1]. Пока не имеется

достаточно обоснованных корреляций между температурами фазовых переходов известных ВСПО, с одной стороны, и структурными параметрами или параметрами межатомных связей – с другой.

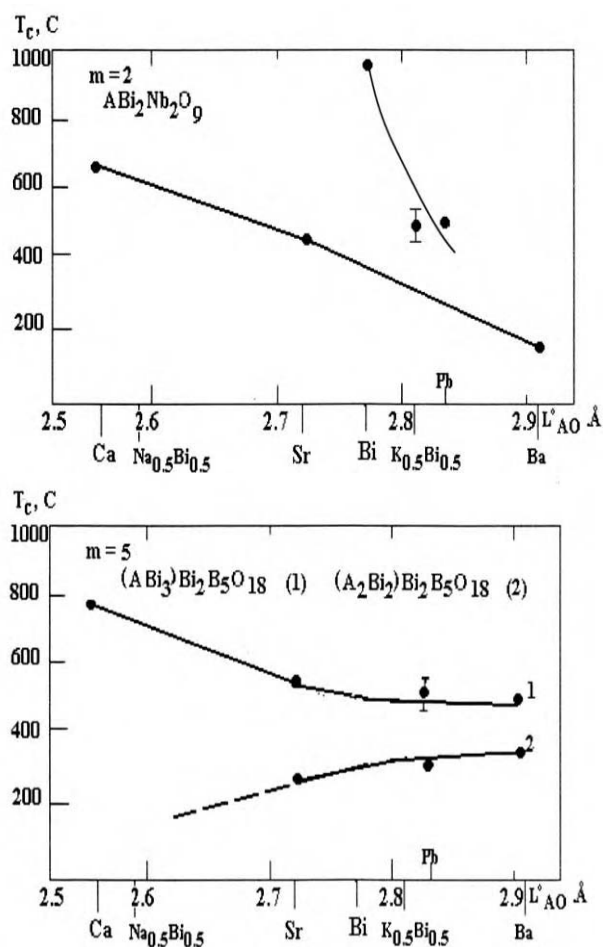


Рисунок 1– Зависимости температур ФП от ДНМС составов ВСПО с $m = 2$ (слева) и 5 (справа), где атомы A - s -атомы: Ca^{II} (1); Sr^{II} (2) и Ba^{II} (3) и сложные атомы A , в составе которых имеются частично или полностью p^3 -атомы Bi^{III} или p^2 -атомы Pb^{II}

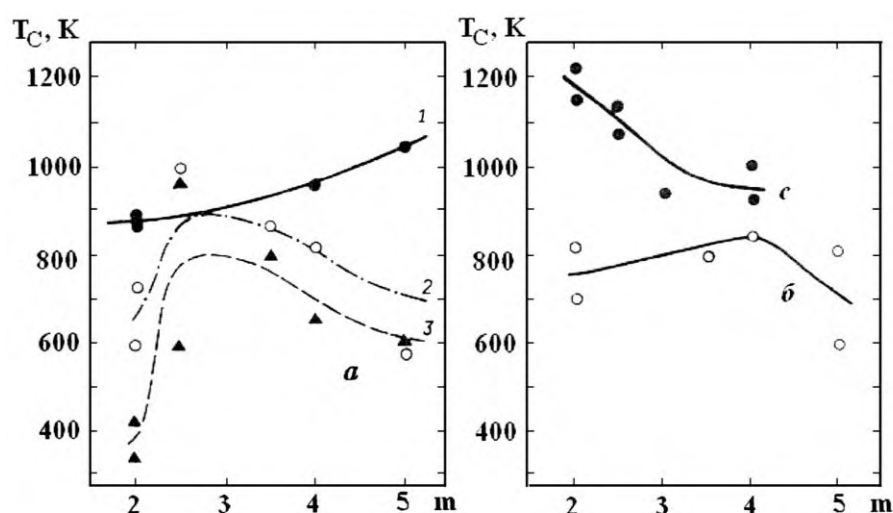


Рисунок 2 – Зависимости температур фазовых переходов от параметра m составов ВСПО, где атомы A - s -атомы (а): Ca^{II} (1); Sr^{II} (2) и Ba^{II} (3) или p^2 -атом Pb^{II} (б) и p^3 -атом Bi^{III} (в)

Параметры орторомбической элементарной ячейки решетки ВСПО и температура фазовых переходов (рис. 1) зависят от величин соответствующих ДНМС неоднозначным

образом для различных сочетаний электронных конфигураций атомов A и B , причём эта неоднозначность уменьшается с увеличением количества висмутовых слоёв в структуре. Мы предположили, что с ростом m могут уменьшаться напряжённости межатомных связей $A-O$ и $B-O$ в перовскитовой ячейке, а наличие самого p^3 -атомов Bi^{III} и в какой-то мере p^2 -атомов, Pb^{II} , частично или полностью на местах A , тоже приводит к уменьшению этой неоднозначности. Кроме того, существует ещё бóльшая неоднозначность зависимостей температур ФП ВСПО от величины m . Температуры ФП ВСПО с s -атомами Ca^{II}, Sr^{II} и Ba^{II} на месте A изменяются почти однозначно с ростом m (рис. 2), хотя ВСПО с атомом Ca^{II} на месте A и обладающие наиболее высокими температурами фазовых переходов выбивается из этого ряда: там при всех значениях весьма высокие температуры ФП (до значений выше 1000 К) и с величиной m только увеличиваются. Для ОСП построено большое количество различных корреляций, построены теории сегнетоэлектрического состояния для некоторых из них и даже теоретически вычислены их температуры Кюри. Структура ВСПО значительно сложнее структуры её прародительницы. Целью работы - построить корреляции между температурами ФП известных ВСПО – с одной стороны, и параметрами межатомных связей в их структурах – с другой.

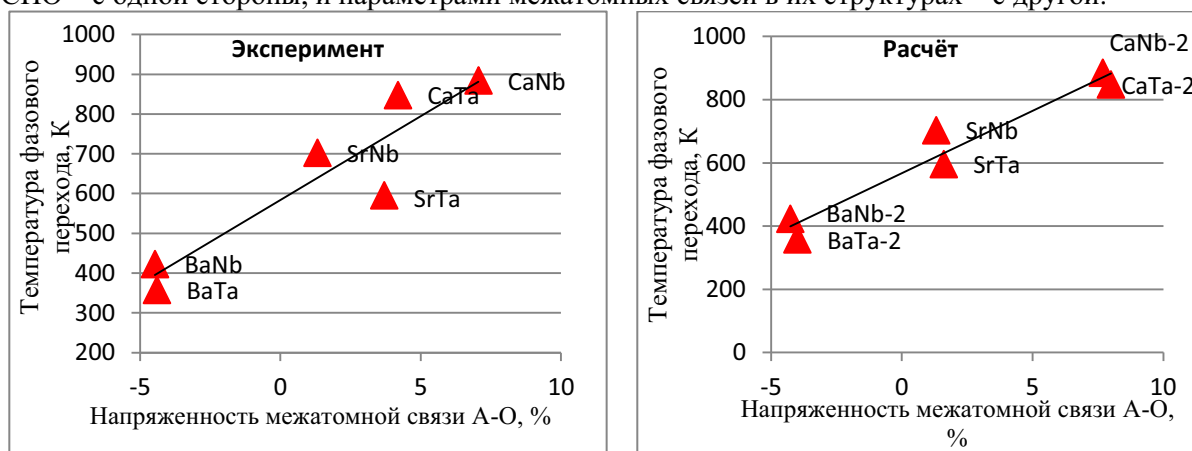


Рисунок 3 – Зависимости температур фазовых переходов ВСПО с $m=2$, где в A не входят атомы Bi^{III} , по экспериментальным данным (слева) и по расчётным (справа)

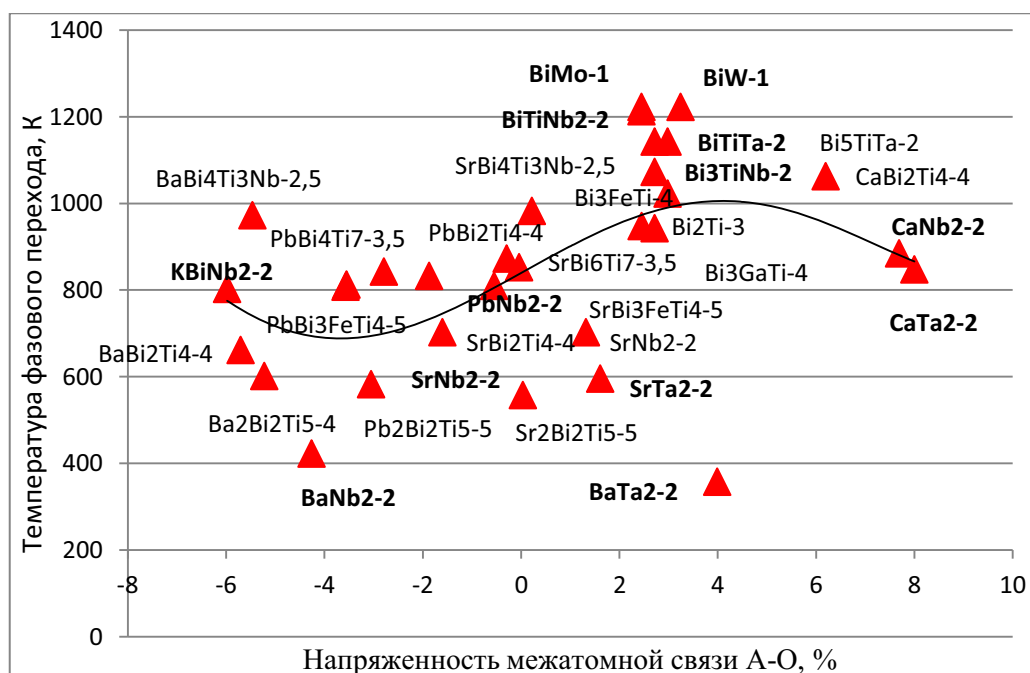


Рисунок 4 – Диаграмма (δ_{A-O} , T_C) для семейства ВСПО: рядом с фрагментом химической формулы, показывающей атомы A и B в их составе, стоит через чёрточку значение m ; символ присутствующих в любой из этих формул атомов « Bi_2 » опущен для экономии места

Корреляции можно строить по известным экспериментальным или расчётным по квази-упругой модели [2 - 5] данным о параметрах решётки, длинах межатомных связей $A^i - O$ или $B^j - O$. Расчёт среднего параметра перовскитовой ячейки ВСПО с использованием формул, выведенных в работе [1], проведён в нашей работе [6]. Из значений экспериментальных или расчётных параметров псевдотетрагональных ячеек ВСПО можно определить длины всех напряженных межатомных связей $A^i - O$ и/или $B^j - O$, присутствующих в общей формуле составов типа (1): L_{B^j-O} , исходя из геометрии структуры перовскита, можно определить из расчетного среднего параметра, $\bar{a}_{p(э)} = \sqrt[3]{V_{яч}}$, приведенной (приходящейся на одну формульную единицу (1) элементарной ячейки):

$$L_{A^i-O} = \bar{a}_p / \sqrt{2} \quad \text{и} \quad L_{B^j-O} = \bar{a}_p / 2, \quad (3)$$

где $\bar{a}_p$ для любого состава ВСПО - по следующей универсальной формуле [1, 6]:

$$\bar{a}_p = \left(\sqrt{2} \sum_{i=1}^p \alpha_i n_{A^i} L_{A^i-O}^0 + 2 \sum_{j=1}^q \beta_j n_{B^j} L_{B^j-O}^0 + 6\sqrt{2} L_{Bi-O}^0 \right) / \left(\sum_{i=1}^p \alpha_i n_{A^i} + \sum_{j=1}^q \beta_j n_{B^j} + 6 \right), \quad (4)$$

где n_{A^i-O} и n_{B^j-O} - целочисленные валентности, α_i и β_j - по-прежнему, доли в составе (1) оксида атомов A^i и B^j , соответственно, а $L_{A^i-O}^0$ и $L_{B^j-O}^0$ - так называемые длины «ненапряженных» межатомных связей $A^i - O$ и $B^j - O$, соответственно.

Величины ДНМС $L_{A^i-O}^0$ и $L_{B^j-O}^0$ в качестве констант для межатомных связей $A^i - O$ ($B^j - O$) со своими валентностями n_{A^i-O} (n_{B^j-O}) определены из совокупности экспериментальных параметров всех известных двойных и тройных ОСП по соответствующим формулам для расчета параметров перовскитовой ячейки и составляют систему ДНМС [5] для перовскитоподобных оксидов. Величины ДНМС изолированных пар атомов $A^i - O$ и $B^j - O$, являющиеся аргументами состава ВСПО, в общем случае отличаются от величин напряженных (реальных) длин межатомных связей L_{A^i-O} и L_{B^j-O} , определяемых по формуле (3).

Напряжённости межатомных связей (обозначим их, соответственно, δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O}), вызванные присутствием в реальной структуре ОСП или ВСПО других атомов на определенных местах:

$$\delta_{A^i-O} = (L_{A^i-O} - L_{A^i-O}^0) / L_{A^i-O}^0 \quad \text{и} \quad \delta_{B^j-O} = (L_{B^j-O} - L_{B^j-O}^0) / L_{B^j-O}^0. \quad (5)$$

можно применить в качестве аргументов сложной структуры. Их можно рассчитывать из экспериментальных параметров $\bar{a}_э$ или из расчётных $\bar{a}_p$. Расхождение между расчётными и экспериментальными параметрами ВСПО [7] не более 2 %, а в большинстве случаев не более 1 %. Однако расчётные параметры псевдотетрагональной ячейки и напряженности межатомных связей можно применять и для экстраполяции построенных корреляций на неизвестные, пока гипотетические составы, когда эти величины можно вычислить.

Применяя экспериментальные и расчётные величины, построили зависимости напряженностей связей от длин ненапряженных связей, которые показывают, что для всех ВСПО зависимости, построенные по экспериментальным и расчётным данным (рис. 3, а,б) практически не отличаются. Если в составе ВСПО атомы A частично или полностью содержат p -атомы, для общности рассмотрения мы предпочитаем применять расчётные величины. Температуры фазовых переходов T_C (см. рис. 3, в), для простейших случаев изменяются практически одинаково с изменением напряженностей межатомных связей $A-O$ ($B-O$), вычисленных по экспериментальным и расчётным данным.

Построенные корреляции показывают, что отдельно для ВСПО с атомами $A = Ca^{II}$, Sr^{II} и Ba^{II} в их составе с увеличением напряженностей межатомных связей $A-O$ и увеличением m температура фазового перехода сначала возрастает, а затем падает, для ВСПО с $A = Ca^{II}$ - возрастает. Изменение температур фазового перехода ВСПО с атомами Pb^{II} и Bi^{III} аппроксимируется полиномом 3 степени. Если же на диаграмму нанести температуры ФП и

напряженности межатомных связей $A-O$ всех известных ВСПО (рис. 4), лучше всего такую зависимость описывает полином 5 степени.

Работа выполнена при поддержке Южного федерального университета (Грант № 213.01-2014011-ВГ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]] Geguzina G.A., Fesenko E.G., and Shuvaeva E.T. Ferroelectrics, 1995. V. 167. P.311.
- [2] Фесенко Е.Г.. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: «Атомиздат», 1972.
- [3] Гегузина Г.А. Кристаллография, 2002. Т.47. С. 983.
- [4] Сахненко В.П., Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т., Шуваева Е.Т., Гегузина Г.А.Кристаллография, 1972. Т. 17. С. 316.
- [5] Гегузина Г.А., Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г.. Спецвыпуск «Научная мысль Кавказа» (Приложение к журн. «Изв. СКНЦ ВШ»). 2002. С.13-19.
- [6] Гегузина Г.А., Шуваев А.Т., Шуваев А.Т., Шуваева Е.Т., Фесенко Е.Г. Изв. РАН. Сер. физич., 2003. Т. 67. С. 1220.

НАПРЯЖЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В ТРОЙНЫХ ОКИСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Г.А. Гегузина

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

Рассматриваются сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические фазовые переходы, имеющие место в известных тройных ($AB'_{\beta_1}B''_{\beta_2}O_3$) оксидах со структурой типа перовскита. Установлены некоторые взаимосвязи между природой рассмотренных фазовых переходов и величинами их температур, с одной стороны, и величинами напряженностей межатомных связей в соответствующих перовскитах – с другой.

INTERATOMIC BOND STRAINS IN TERNARY PEROVSKITE STRUCTURE OXIDES AND THEIR PHASE TRANSITION TEMPERATURES

G.A. Geguzina

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

Ferroelectric and antiferroelectric phase transitions, having places in known ternary oxides ($AB'_{\beta_1}B''_{\beta_2}O_3$) with the perovskite structure are considered. Some correlations between the considered phase transitions nature and their temperature values, on the one hand, and the interatomic bond strain values in the corresponding perovskites, on the other hand, were ascertained.

Объектами исследования являются твердотельные упорядоченные тройные оксиды со структурой перовскита (ОСП), составы которых описываются общими формулами $AB'_{\beta_1}B''_{\beta_2}O_3$ [1, 2]. При определенных температурах, T_c , некоторые из них испытывают структурные фазовые переходы (ФП) различной природы: сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические, а также другие ФП из кубической фазы в фазу с более низкой симметрией так называемые ФП типа «смещения», «порядок-беспорядок», «смятия», переходы Яна - Теллера. При структурных ФП симметрия предшествующей фазы O_h^1 скачком понижается и, как правило, переходит в какую-либо её подгруппу.

При рассмотрении природы ФП изучаемых перовскитов и величин температур, при которых они происходят, возникает несколько вопросов. Какие элементы состава или кристаллической структуры этих соединений могли бы определять природу фазового перехода в двойных и тройных ОСП и что препятствует проявлению того же ФП в других перовскитах? Чем может быть обусловлено то, что у сегнето- и антисегнетоэлектрических Pb-содержащих тройных оксидов со структурой перовскита температуры ФП значительно ниже, чем у двойного сегнетоэлектрика $PbTiO_3$? Возникает и ряд других вопросов.

Здесь применяется квазиупругая модель структуры типа перовскита [4 - 6], которая позволяет теоретически рассчитывать средний (псевдокубический) параметр приведенной (содержащей одну формульную единицу) перовскитовой ячейки любого двойного или тройного ОСП с точностью 1 % и предсказывать таким образом не только параметр его ячейки, но и длины межатомных расстояний L_{A^i-O} и L_{B^j-O} , а также их напряженности. Хотелось бы выяснить, может ли величина напряженности межатомной связи в структуре перовскита, определенная из этой модели, как-то быть связана с природой наблюдаемых в них фазовых переходов и каким образом. И может ли эта величина в какой-то степени влиять на величину температуры соответствующего фазового перехода и/или другие свойства?

По квазиупругой модели перовскитовой структуры среднюю длину любой межатомной связи A^i-O , L_{A^i-O} , или B^j-O , L_{B^j-O} , исходя из геометрии структуры типа перовскита, можно определить из расчётного среднего параметра, $\bar{a}_p = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}}$, приведенной (приходящейся на одну формульную единицу) элементарной ячейки: $L_{A^i-O} = \bar{a}_p / \sqrt{2}$ и $L_{B^j-O} = \bar{a}_p / 2$, где $\bar{a}_p$ для

двойных и тройных ОСП определяется по известным формулам [3 - 5], в которые входят величины так называемых длин ненапряженных межатомных связей (ДНМС). Величины ДНМС в качестве констант для межатомных связей $A^i - O$ ($B^j - O$) со своими валентностями n_{A^i-O} (n_{B^j-O}) определены из совокупности экспериментальных параметров всех известных двойных и тройных ОСП по соответствующим формулам для расчёта параметров перовскитовой ячейки и составляют систему ДНМС [5] для перовскитоподобных оксидов. Величины ДНМС (обозначим их $L_{A^i-O}^0$ и $L_{B^j-O}^0$, соответственно) изолированных пар атомов $A^i - O$ и $B^j - O$ в общем случае отличаются от величин напряженных (реальных) длин межатомных связей L_{A^i-O} и L_{B^j-O} , определяемых формулам из работы [5]. Относительные различия между ними и соответствующими ДНМС и определяют напряженности межатомных связей (обозначим их δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O} , соответственно), вызванные присутствием в реальной структуре ОСП или ВСПО нескольких других атомов:

$$\delta_{A^i-O} = (L_{A^i-O} - L_{A^i-O}^0) / L_{A^i-O}^0 \text{ и } \delta_{B^j-O} = (L_{B^j-O} - L_{B^j-O}^0) / L_{B^j-O}^0.$$

При расчете напряженностей межатомных связей в структуре всех известных тройных ОСП оказалось, что в структурах подавляющего большинства из них связи $A^i - O$ растянуты, а связи $B^j - O$ сжаты, однако несколько перовскитов, наоборот, имеют сжатые связи $A - O$ и слегка растянутые связи $B - O$. Замечено, что в нескольких тройных Рb-содержащих ОСП также имеются сжатые связи $A^i - O$ и незначительно растянутые связи $B^j - O$. Здесь предпринята попытка разделить рассматриваемые перовскиты с сегнето- и антисегнетоэлектрическими ФП по интервалам изменений величин напряженностей межатомных связей и построить корреляции между температурами сегнето- и антисегнетоэлектрических ФП и рассчитанными напряженностями межатомных связей в них.

Таблица – Интервалы значений δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O} для тройных перовскитов, испытывающих ФП сегнето- (СЭ) и антисегнетоэлектрические (АСЭ)

Тип соединений	Тип ФП	Интервал δ_{A^i-O} , %		Интервал δ_{B^j-O} , %	
		мин. (T_C , К) соединение	макс. (T_C , К) соединение	мин. (T_C , К) соединение	макс. (T_C , К) соединение
тройные ОСП	СЭ	-1,8 (313) $BaTe_{1/2}Mg_{1/2}O_3$	2,1 (300) $PbTa_{1/2}Sc_{1/2}O_3$	-1,3 (203) $PbNb_{2/3}Co_{1/3}O_3$	0,7 (313) $BaTe_{1/2}Mg_{1/2}O_3$
	СЭ (включая)	-1,8 (313) $BaTe_{1/2}Mg_{1/2}O_3$	2,1 (300) $PbTa_{1/2}Sc_{1/2}O_3$	-1,3 (413) $PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$	0,7 (313) $BaTe_{1/2}Mg_{1/2}O_3$
	АСЭ	0,4 (311) $PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$	4,0 (673) $PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$	-1,5 (563) $PbNb_{1/2}Yb_{1/2}O_3$	0,2 (300) $PbW_{1/2}Co_{1/2}O_3$
	АСЭ (включая)	0,1 (368) $PbRe_{1/2}Mn_{1/2}O_3$	12,3 (153) $CdNb_{1/2}Sc_{1/2}O_3$	-4,3 (153) $CdNb_{1/2}Sc_{1/2}O_3$	-0,1 (284) $PbNb_{1/2}Co_{1/2}O_3$

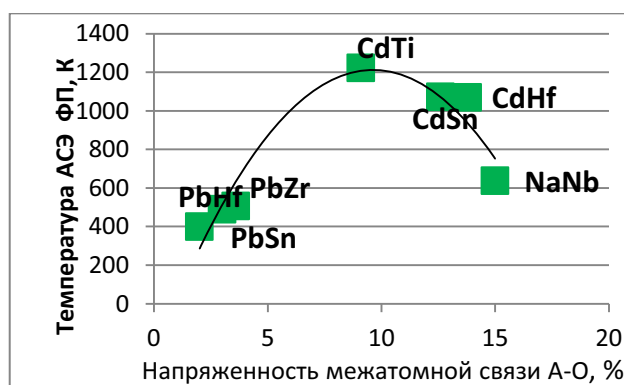
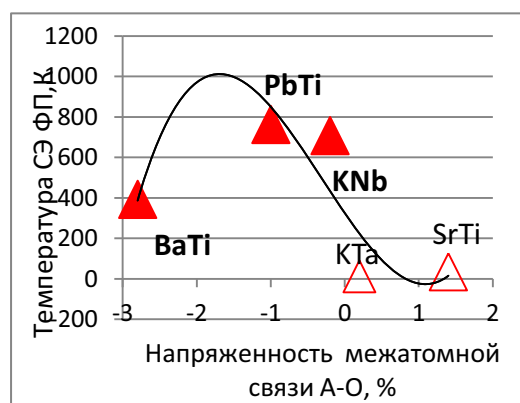


Рисунок 1 – Зависимости температур фазовых переходов двойных ОСП, испытывающих сегнетоэлектрические (треугольники) и антисегнетоэлектрические (квадраты) фазовые переходы; приведены лишь фрагменты химических формул

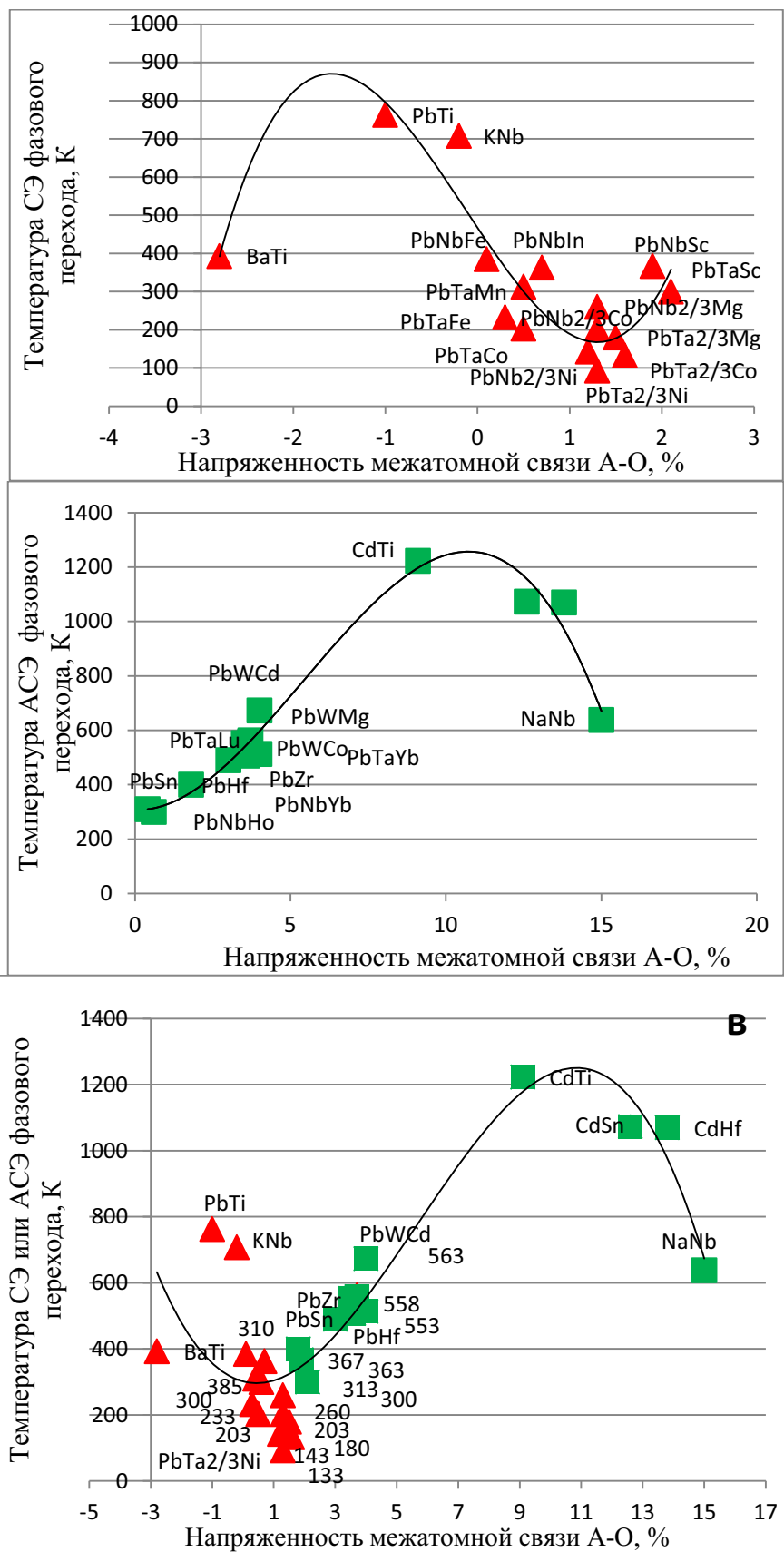


Рисунок 2 - Зависимости температур фазовых переходов двойных и тройных ОСП, испытывающих сегнетоэлектрические (треугольники) (а) и антисегнетоэлектрические (квадраты) (б) и вместе СЭ и АСЭ (в- указаны T_c) фазовые переходы; приведены лишь фрагменты химических формул; проведены тренды - полиномы 3 степени

По величинам δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O} построены схемы областей фазовых переходов различной природы сначала только для двойных оксидов (рис. 1), а затем и с учетом тройных [6], испытывающих ФП или нет. Области различных фазовых переходов для тройных ОСП довольно четко разделились между собой по интервалам как значений δ_{A^i-O} так и значений δ_{B^j-O} (см. табл.) в случаях сегнето- и антисегнетоэлектрических ФП. Тройные СЭ ОСП имеют деформации межатомных связей δ_{A^i-O} в интервале $\delta_{A^i-O} = -1,8...2,1$ %, выше которого находятся δ_{A^i-O} антисегнетоэлектрических тройных ОСП в интервале $\delta_{A^i-O} = 0,4...12,3$. Некоторые из приведенных интервалов частично перекрываются. Такое деление фазовых переходов по величинам дает возможность оценить правомерность отнесения некоторых тройных ОСП к сегнето- или антисегнетоэлектрикам по величинам их δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O} .

Построено несколько корреляций между величинами температур фазовых переходов тройных ОСП и их напряженностями соответствующих межатомных связей. Еще ранее нами было замечено [6 - 8], что величины температур рассматриваемых фазовых переходов у ОСП связаны с величинами их напряженностей δ_{A^i-O} и δ_{B^j-O} . Установлено, что и для тройных ОСП, как это было для двойных ОСП, на каждом из приведенных в таблице интервале имеются свои максимумы (рис. 2) температур соответствующих ФП. Обращает на себя внимание тот факт, что все построенные зависимости температур сегнето- и антисегнетоэлектрических фазовых переходов от напряженностей межатомных связей и для двойных, и для тройных ОСП неплохо описываются полиномом третьей степени.

Работа выполнена при поддержке Южного федерального университета (Грант № 213.01-2014011-ВГ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: «Атомиздат», 1972.
- [2] Г.А. Смоленский. Физика сегнетоэлектрических явлений, М.: «Наука», 1985.
- [3] В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. Кристаллография, 17, 316 (1972).
- [4] Г.А. Гегузина, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, Н.В. Дергунова, С.М. Зайцев. Деп. в ВИНТИ рук. № 3049 – 76 (09.08.1976).
- [5] Г.А. Гегузина, Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Спецвыпуск «Научная мысль Кавказа» (Приложение к журн. «Изв. СКНЦ ВШ»), 13 (2002).
- [6] G.A. Geguzina, O.A. Zhelnova, A.A. Bokov. Ferroelectrics, 153, 85 (1994).
- [7] G.A. Geguzina. In the book “Applied Crystallography”- Proceedings of the XVIII Conf.; Wisla – Katowice: University of Silesia/Editors H. Morawiec & D. Strôż, Poland, 2000. - P. 210.
- [8] G.A. Geguzina. Integrated Ferroelectrics, 64, 61 (2004).

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ЩЕЛЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ГРАФЕНА

С.Ю. Глазов

Волгоградский государственный социально-педагогический университет, 400066, Россия,
г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, д.27, e-mail: ser-glazov@yandex.ru

Изучено влияние переменного электрического поля на проводимость щелевой модификации графена, находящейся в постоянном электрическом поле. Электронная система графена описана с помощью кинетического уравнения Больцмана в приближении постоянного времени релаксации. Выявлены зависимость плотности тока в системе от характеристик и ориентации приложенных полей и эффект абсолютной отрицательной проводимости.

EFFECT OF AN AC ELECTRIC FIELD ON THE GAP MODIFICATION GRAPHENE CONDUCTANCE

S. Yu. Glazov

Volgograd State Socio-Pedagogical University. 400066, Russia, Volgograd, st. V.I. Lenina, 27
E-mail: ser-glazov@yandex.ru

The effect of an *ac* electric field on the gap modification graphene conductance in a *dc* electric field is considered. The graphene electronic system is described by Boltzmann's kinetic equation in the constant relaxation-time approximation. The current density in the system dependence on the applied fields characteristics and orientation and the effect of absolute negative conductance are detected.

Необычный электронный спектр и высокая подвижность носителей в структурах на основе графена [1 - 9] приводит к удивительным физическим свойствам, которые сейчас изучаются как теоретически, так и экспериментально. Несмотря на большое количество интересных эффектов, имеющих место в бесщелевом графене, для практической реализации многих электронных устройств, наряду с высокой подвижностью носителей заряда необходимо наличие щели в энергетическом спектре образца. Такая запрещенная зона может возникать в графене на подложке. В монослойном графене на подложке *h*-BN запрещенная зона составляет 53 мэВ [3,4], на подложке SiC ≈ 0.26 эВ [3]. В другой модификации графена, графене, энергетическая щель равна 5.4 эВ [5]. Энергетический спектр электронов в щелевой модификации графена в приближении сильной связи имеет вид

$$\varepsilon(\vec{p}) = \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}p_y a}{2\hbar}\right) \left(\cos\left(\frac{3p_x a}{2\hbar}\right) + \cos\left(\frac{\sqrt{3}p_y a}{2\hbar}\right) \right) \right]} \quad (1)$$

где $t \approx 2.7$ эВ, $a = 0.142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графене, $\vec{p} = (p_x, p_y)$. Разные знаки относятся к зоне проводимости и валентной зоне. Наличие запрещенной зоны в спектре (1) позволяет вести расчеты в однозонном приближении, накладывая условия на параметры внешних полей и температуру.

Рассмотрим отклик графена на действие постоянного и переменного электрических полей. $\vec{E} = (E_{1x} + E_{0x} \cos \omega t, E_{1y} + E_{0y} \cos \omega t)$ – суммарная напряженность электрического поля, E_1 – модуль напряженности постоянного электрического поля, E_0 и ω – амплитуда и частота переменного электрического поля. Плотность тока j_x текущего вдоль оси x определяется по формуле

$$j_x = e \sum_{\vec{p}} v_x(\vec{p}) f(\vec{p}), \quad (2)$$

где e – заряд электрона, $f(\vec{p})$ – неравновесная функция распределения носителей. Для нахождения функции распределения носителей использовано классическое уравнение Больцмана в приближении постоянного времени релаксации. Будем считать электронный газ невырожденным. Скорость движения электронов вдоль оси x имеет вид

$$v_x = - \frac{3at^2 \cos(\sqrt{3}p_y a / 2\hbar) \sin(3p_x a / 2\hbar)}{\hbar \sqrt{\Delta^2 + t^2} \left[1 + 4 \cos(\sqrt{3}p_y a / 2\hbar) \left(\cos(3p_x a / 2\hbar) + \cos(\sqrt{3}p_y a / 2\hbar) \right) \right]}. \quad (3)$$

Разложив скорость носителей в ряд Фурье по двум переменным p_x и p_y , подставив решение уравнения Больцмана в (2) после преобразований, получим окончательное выражение для плотности тока

$$\begin{aligned} j_x = j_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} A_{0m} C_{0m} \sin \varphi_{km} J_k(m\alpha_x) \cos(m\alpha_x \sin \omega t - k\omega t - \varphi_{km}) + \right. \\ \left. + \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nm} C_{nm} [\sin \varphi_{knm}^+ J_k(m\alpha_x + n\alpha_y) \cos((m\alpha_x + n\alpha_y) \sin \omega t - k\omega t - \varphi_{knm}^+) + \right. \\ \left. + \sin \varphi_{knm}^- J_k(m\alpha_x - n\alpha_y) \cos((m\alpha_x - n\alpha_y) \sin \omega t - k\omega t - \varphi_{knm}^-)] \right\}, \quad (4) \end{aligned}$$

где $j_0 = 3aent/2\hbar\pi^2$, n – концентрация электронов в зоне проводимости, $J_n(x)$ – функция Бесселя 1-го рода n -го порядка, ν – частота столкновений, $\Omega_x = 3eE_{1x}a/2\hbar$, $\Omega_y = \sqrt{3}eE_{1y}a/2\hbar$,

$$\sin \varphi_{km} = \frac{\nu}{\sqrt{\nu^2 + (m\Omega_x + k\omega)^2}}, \quad \sin \varphi_{knm}^{\pm} = \frac{\nu}{\sqrt{\nu^2 + (m\Omega_x \pm n\Omega_y + k\omega)^2}},$$

$$\alpha_x = 3eE_{0x}a/2\hbar\omega, \quad \alpha_y = \sqrt{3}eE_{0y}a/2\hbar\omega, \quad \delta = t/k_B T, \quad \gamma = (\Delta/t)^2,$$

$$C_{nm} = \frac{1}{C} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) \cos(ny) \exp(-\delta \sqrt{\gamma + 1 + 4 \cos(y) (\cos(x) + \cos(y))}) dx dy,$$

$$C = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp(-\delta \sqrt{\gamma + 1 + 4 \cos(y) (\cos(x) + \cos(y))}) dx dy,$$

$$A_{nm} = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{-\cos(y) \sin(x) \sin(mx) \cos(ny) dx dy}{\sqrt{\gamma + 1 + 4 \cos(y) (\cos(x) + \cos(y))}}.$$

Усредняя (3) по времени легко получить выражение для постоянной составляющей плотности тока

$$\begin{aligned} j_x = j_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} A_{0m} C_{0m} \sin \varphi_{km} \cos \varphi_{km} J_k^2(m\alpha_x) + \right. \\ \left. + \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{nm} C_{nm} [\sin \varphi_{knm}^+ \cos \varphi_{knm}^+ J_k^2(m\alpha_x + n\alpha_y) + \sin \varphi_{knm}^- \cos \varphi_{knm}^- J_k^2(m\alpha_x - n\alpha_y)] \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Представим результаты для эпитаксиального графена на подложке SiC, энергетический спектр которого обладает запрещенной зоной $2\Delta \approx 0,26$ эВ. Были выбраны следующие параметры системы: $n \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\nu \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $T \approx 70 \text{ K}$, $j_0 \approx 0.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-1}$.

Условия применимости однозонного приближения: $k_B T \ll 2\Delta$, $\hbar\omega \ll 2\Delta$, $eE\lambda \ll \varepsilon_g$, λ – средняя длина свободного пробега носителей заряда (для графена $\lambda \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$), ε_g – ширина зоны проводимости ($\varepsilon_g = 3t$). Сделаем численные оценки: $\Delta = 0.13 \text{ эВ}$, $T \leq 300 \text{ K}$, $\omega \leq 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E \leq 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, $\nu \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Численный анализ (5) показал, что постоянная составляющая плотности тока с ростом величины напряженности постоянного электрического поля, амплитуды и частоты переменного электрического поля испытывает сложные осцилляции. На рис.1 представлены графики зависимости постоянной составляющей плотности тока от частоты переменного

электрического поля для разных значений напряженности постоянного и амплитуды переменного электрических полей, ориентированных вдоль оси x . На графиках хорошо видны участки абсолютной отрицательной проводимости. Из формулы (5) видно, что постоянная составляющая плотности тока, текущего вдоль оси x , зависит не только от напряженности постоянного и амплитуды переменного электрических полей, ориентированных вдоль этой оси, но и от параметров полей ориентированных перпендикулярно. Это следствие неаддитивности энергетического спектра графена (полная энергия электронов графена не является суммой ее компонент по двум взаимно-перпендикулярным направлениям). В результате численного анализа была установлена возможность управления в достаточно широких пределах плотностью тока графена электрическими полями, ориентированными перпендикулярно к изучаемому направлению протекания тока.

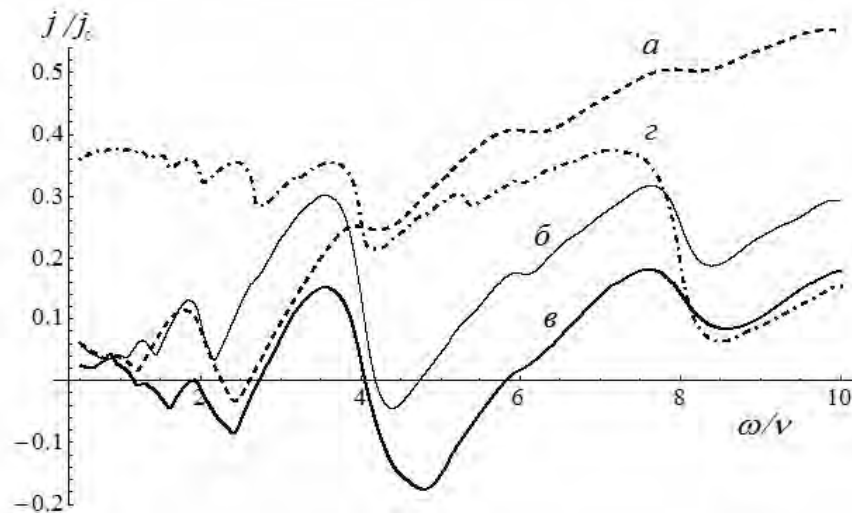


Рисунок 1 - Зависимости постоянной составляющей плотности тока от частоты переменного электрического поля: $E_{1y} = 0$, $E_{0y} = 0$, а) $aeE_{1x}/v = 2$, $aeE_{0x}/v = 4$; б) $aeE_{1x}/v = 4$, $aeE_{0x}/v = 6$; в) $aeE_{1x}/v = 4$, $aeE_{0x}/v = 8$; г) $aeE_{1x}/v = 8$, $aeE_{0x}/v = 8$

Выводы: 1) исследован отклик щелевой модификации графена на внешние постоянное и переменное электрические поля без использования низкоэнергетического приближения для энергии носителей заряда, что позволяет изучать эффекты в более широкой области параметров приложенных электрических полей; 2) неаддитивность энергетического спектра графена приводит к взаимной зависимости движений носителей заряда вдоль перпендикулярных друг другу направлений, а постоянная составляющая плотности текущего вдоль оси x тока зависит не только от напряженности постоянного электрического поля, направленного вдоль этой оси, но и от параметров ориентированных перпендикулярно полей; 3) выявлены осцилляционный характер зависимости постоянной составляющей плотности тока от величины напряженности постоянного электрического поля, амплитуды и частоты переменного электрического поля и эффект абсолютной отрицательной проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castro A.H., Neto F, Guinea, Peres N.M.R, et.al. Rev. of Modern Physics. 2009. V. 81. P. 109..
2. Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V. et.al. Phys.Rev.Lett. 2007. V. 99. P. 802.
3. Zhou S.Y., Gweon G.H., Fedorov A.V, et al. Nature Mater. 2007. V. 6. № 10. P. 770.
4. Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., et al. Phys. Rev. B. 2007. № 76. P. 073103.
5. Elias D.S., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., et al. Science. 2009. V 323. P. 610.
6. Das Sarma S., Adam S., Hwang E.H., Rossi E./ Reviews of Modern Physics. 2011. V. 83. P. 407.
7. Lemme M.C. // Solid State Phenomena. 2010. V. 156. P. 499.
8. Zav'yalov D.V., Konchenkov V.I., Kryuchkov S.V. Phys.Solid State. 2009. V. 10. P. 2157.
9. Glazov S.Yu., Meshcheryakova N.E. Nanosystems: Physics, Chem., Matem.. 2012. V. 3. P. 64.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ЕЕ СВЯЗЬ С ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ BSN – КЕРАМИК

Е.В. Глазунова, А.Г. Абубакаров¹, Л.А. Шилкина¹, Л.А., А.В. Павленко¹, И.А.
Вербенко¹, Г.М. Константинов¹

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kate93g@mail.ru

Изучены твердые растворы системы $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x=0.1$). Проведены исследования структуры, диэлектрических и диссипативных характеристик полученных керамик. По рентгенографическим данным построена фазовая диаграмма и установлена связь макросвойств твердых растворов с фазовой картиной системы. Выявлены твердые растворы с высокими значениями диссипативных характеристик, что позволяет применять их в качестве основы материалов СВЧ-устройств.

PHASE DIAGRAM AND THIS COMMUNICATION WITH ELECTROCHEMICAL PROPERTIES BSN CERAMICS

E.V. Glazunova, A.G. Abubakarov, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko,
G.M. Konstantinov

Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.
e-mail: kate93g@mail.ru

The solid solutions of the system $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x=0.1$) Studied Conducted research of the structure, dielectric and dissipative properties of the obtained ceramics. By x-ray diffraction data, constructed the phase diagram and the relationship of macro point solid solutions with the phase pattern of the system. Identified solid solutions with high values of the dissipative characteristics, which allowing to use them as the basis materials of microwave devices.

Введение

Одним из известных сегнетоэлектрических материалов, обладающих уникальным набором свойств: высокими значениями диэлектрической проницаемости, пиро-, пьезо- и электрооптических коэффициентов, а также наличием фоторефрактивного эффекта, являются монокристаллы твердых растворов (ТР) ниобата бария-стронция с общей формулой $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$, свойства которых наиболее полно представлены в монографии [1]. Привлекательность указанной системы во многом определяется богатым наполнением её фазовой диаграммы. $BaNb_2O_6$ обладает двумя полиморфными модификациями: гексагональной [2], устойчивой только в небольшом температурном интервале ниже температуры плавления ($a = 12,047 \text{ \AA}$, $c = 3,932 \text{ \AA}$) и ромбической, с $a = 12,17 \text{ \AA}$, $b = 10,25 \text{ \AA}$, $c = 3,94 \text{ \AA}$. $SrNb_2O_6$ – не СЭ соединение обладающее сложной структурой, не изоморфное ни $PbNb_2O_6$, ни $BaNb_2O_6$. ТР $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ обладают СЭ свойствами [3], имея две СЭ фазы [4]: одну – тетрагональную (Т), изоструктурную $Pb_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$, стабильную при $0.20 \leq x \leq 0.45$; другую – ромбическую (Р), подобную $PbNb_2O_6$, стабильную при $0.60 \leq x \leq 0.80$.

В [5] утверждается, что кристаллы BSN принадлежат к структуре незаполненных вольфрамовых бронз, в которой статистически заселены только 5/6 катионных позиций, что вызывает кристаллохимический беспорядок [6]. Основу структуры составляют два типа кристаллографически независимых NbO_6 –октаэдров, объединенных кислородными вершинами в трехмерный каркас. В этом каркасе вдоль полярной оси с образуется три типа структурных каналов: наиболее узкие каналы треугольного сечения (позиции С) не заполнены; средние по поперечному размеру четырёхугольные каналы (позиции A_1) заполнены атомами Sr, пятиугольные каналы (позиции A_2) заполнены атомами Ba и Sr [7].

В [3, 8] в системе выявлены две СЭ фазы: Т – при $0.4 \leq x \leq 0.45$ и R - при $0.6 \leq x \leq 0.8$. В [9] на основе анализа корреляционных связей состав-структура-свойства для нескольких

составов $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ авторы показали, что при уменьшении соотношения Sr/Ba уменьшается заселенность только пятиугольных структурных каналов A2, увеличиваются расщепление позиций атомов Ba и Sr (т. е. их неэквивалентность) в этих каналах и величины смещений ионов Nb из центров октаэдров.

Однако, особенности зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\tan\delta$ в этих ТР изучены явно недостаточно. Не установлены четкие корреляции между свойствами ТР и особенностями их кристаллической структуры.

Таким образом данная работа направлена на комплексное исследование ТР системы $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$, что является актуальным как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

Объекты, методы получения и исследования образцов.

В настоящей работе мы рассматриваем ТР системы $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$).

Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций обжигом в две стадии при температурах и временах выдержки $T_1 = 1350 - 1375$ °C, $\tau_1 = 10$ ч, $T_2 = 1375 - 1400$ °C, $\tau_2 = 2$ h, в зависимости от состава, с промежуточным помолотом; спекание керамических заготовок - при $T = 1375 - 1400$ °C в течение $\tau = 2$ h.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$ излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Рентгенограммы записывались методом $\theta - 2\theta$ в режиме пошагового сканирования через 0.02° по 2θ , время набора импульсов в каждой точке 2 сек.

Определение экспериментальной ($\rho_{изм}$) плотности образцов осуществлялось методом гидростатического взвешивания в октане.

Относительную плотность ($\rho_{отн}$) рассчитывали по формуле;

$$\rho_{отн} = \frac{\rho_{изм}}{\rho_{рент}} * 100\%$$

Исследование микроструктуры материалов проведено при помощи сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM 1000 (при увеличениях от 500х до 2000х). Микроструктура объектов изучалась на специально приготовленных сколах.

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) в диапазонах температур $T = 25 - 500$ °C и частот $f = 25 - 10^6$ Hz исследовали на лабораторном стенде "ЮКОМП 2.0". Для экспериментального изучения диссипативных свойств материалов в диапазоне частот 1–9 GHz использовали установку на основе анализатора цепей E8363B [10]. В качестве основного параметра, характеризующего СВЧ поглощение электромагнитного излучения, выбран элемент матрицы рассеяния S_{21} .

Экспериментальные результаты, обсуждение.

На рис. 1а-г приведены фрагменты микроструктуры некоторых образцов системы $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$. На основе анализа микроструктуры можно сделать вывод о том, что материалу свойственна однородная, практически беспористая микроструктура из кристаллитов размером несколько мкм, что говорит о достаточно высоком качестве исследуемого объекта. Характер прохождения механического скола (преимущественно по зернам) свидетельствует о более высокой прочности межзеренных границ по сравнению с самим зерном, а морфология образовавшейся поверхности свидетельствует о достаточно высокой внутризеренной однородности. Отличий микроструктурных параметров керамик в зависимости от соотношения Ba/Sr не выявлено.

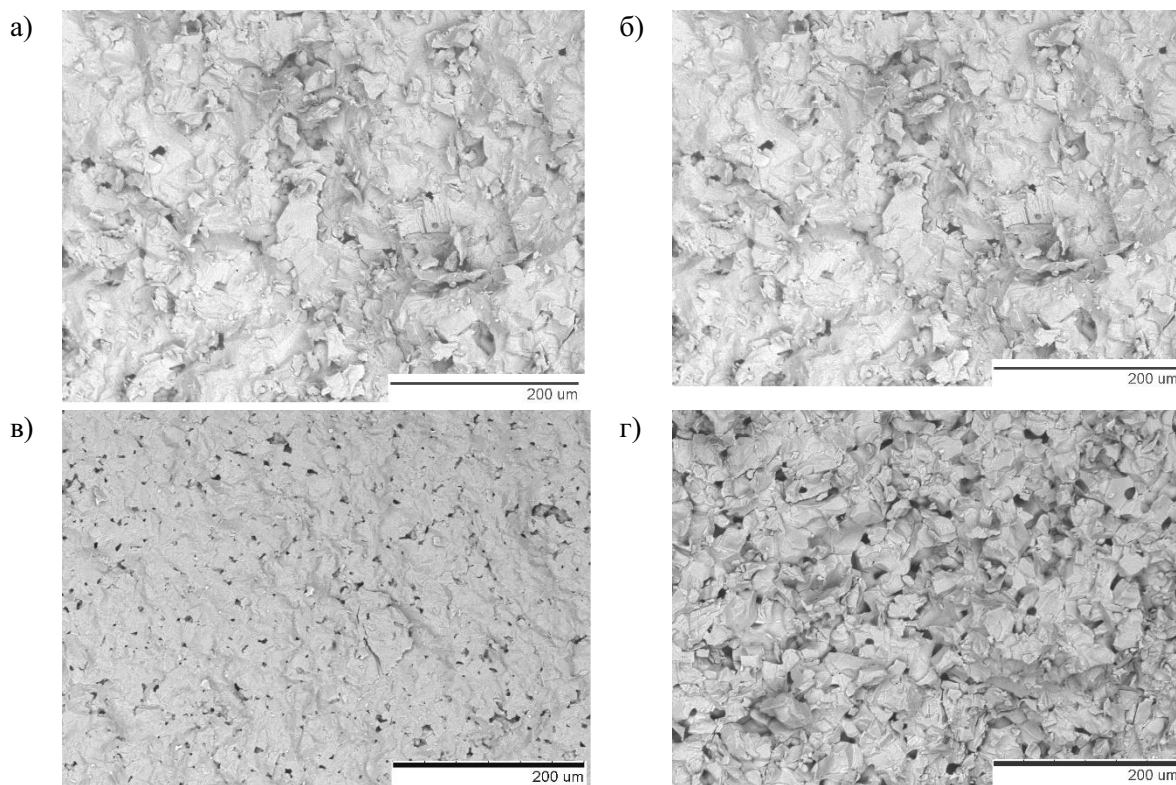


Рис. 1 а,б,в,г – фрагменты микроструктуры керамик состава BaNb_2O_6 , $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SrNb_2O_6 соответственно.

На рис. 2 приведены рентгенограммы BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 и ТР из различных областей фазовой диаграммы. При выбранных условиях изготовления BaNb_2O_6 кристаллизуется в R симметрии с параметрами ячейки: $a = 12.180 \text{ \AA}$, $b = 10.268 \text{ \AA}$, $c = 7.855 \text{ \AA}$, $V = 982 \text{ \AA}^3$; что согласуется с данными работы [11], в которой установлено, что при спекании выше 1310°C стабильна R фаза BaNb_2O_6 . Метаниобат стронция имеет моноклинную (M) симметрию с $a = 7.719 \text{ \AA}$, $b = 5.589 \text{ \AA}$, $c = 10.984 \text{ \AA}$, $\beta = 90.35^\circ$, что так же практически совпадает с [11].

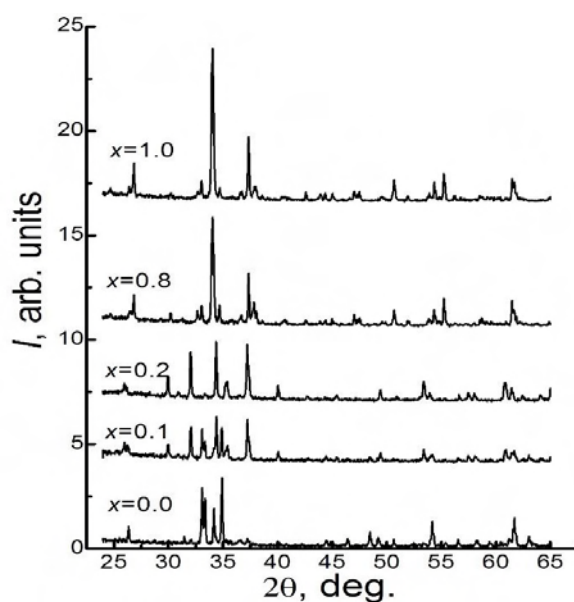


Рис. 2. Рентгенограммы керамик BaNb_2O_6 , $\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и SrNb_2O_6 при комнатной температуре

На рис. 3 приведены зависимости параметров ячейки от x , пунктирными линиями показаны границы устойчивости фаз. Фазовая диаграмма имеет следующий вид:

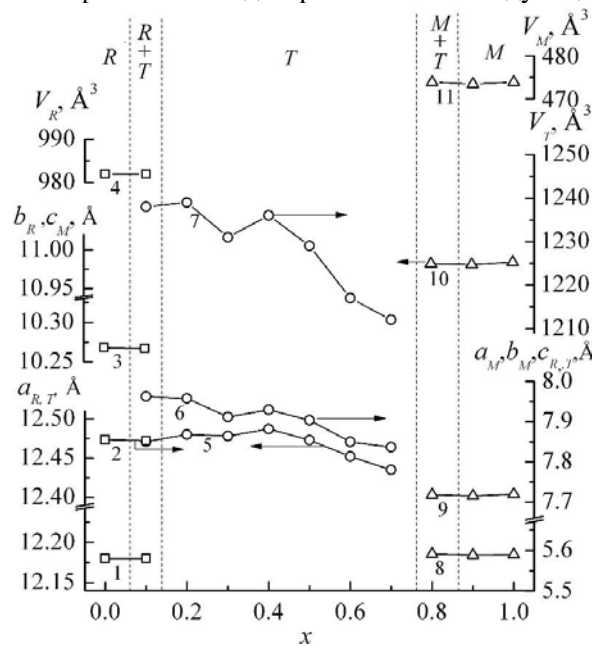


Рис. 3. Зависимости параметров и объема ячейки твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ от x : 1- a_R , 2- c_R , 3- b_R , 4- V_R —ромбической, 5- a_T , 6- c_T , 7- V_T —тетрагональной, 8- a_M , 9- b_M , 10- c_M , 11- V_M —моноклинной.

в интервале $0.0 \leq x < 0.2$ существуют ТР с R структурой BaNb_2O_6 – R-фаза; при $0.0 < x \leq 0.1$ сосуществуют R-фаза и ТР со структурой ТВБ, обозначенные нами как Т-фаза, формирующаяся в интервале $0.1 \leq x < 0.8$; при $0.7 < x \leq 0.8$ сосуществуют Т-фаза и ТР со структурой типа моноклинного SrNb_2O_6 – М фаза, а в интервале $0.8 < x \leq 1.0$ расположена М фаза. Видно, что вблизи ТР на основе BaNb_2O_6 и SrNb_2O_6 параметры и объем ячейки практически не изменяются. В интервале $0.0 < x \leq 0.1$ параметры a , b и V R ячейки увеличиваются, несмотря на замещение Ba^{+2} ($R = 1.38 \text{ \AA}$) меньшим по размеру Sr^{+2} ($R = 1.20 \text{ \AA}$). Это означает, что последний встраивается в позиции A1 в четырехугольных каналах, где нет бария. Т - фаза разделяется на 2 равные концентрационные области: при $0.1 \leq x \leq 0.4$ изменение структурных параметров имеет немоноотонный характер, а при $0.4 \leq x \leq 0.7$ параметры монотонно уменьшаются. В первой области, в соответствии с зависимостью $V(x)$, при $x=0.1-0.2$ определяющим является заполнение позиций A1, при $x=0.2-0.3$ – замещение $\text{Sr}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ в позициях A2 в пятиугольных каналах, а при $x=0.3-0.4$ – вновь заполнение позиций A1. Во второй области, где объем ячейки монотонно уменьшается, очевидно, происходит только замещение $\text{Sr}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ в позициях A2 в пятиугольных каналах, что согласуется с результатами исследования монокристаллов [13]. В этой работе исследовали кристаллы в интервале $0.32 \leq x \leq 0.82$ и показали, что в интервале $x \approx 0.35-0.45$ одновременно происходит заполнение A1 позиций стронцием соответственно, от 66 % до 72 % и замещение $\text{Sr}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ в позициях A2. При $x > 0.45$ количество Sr в четырехугольных каналах не изменяется, а имеет место только замещение ионов в пятиугольных каналах. Интересно отметить, что по данным [13] в конгруэнтно плавящемся ТР количество Sr и Ba в пятиугольных каналах почти одинаково. Таким образом, в керамиках BSN так же, как и в монокристаллах [13], при увеличении концентрации Sr формирование структуры ТВБ идет в два этапа: в интервале $x=0.1-0.4$ заполняются позиции A1 и A2 (ТР1), но в пределах этого интервала превалирует то один, то другой процесс. При $x > 0.4$ заполнение позиций A1 прекращается и происходит только замещение $\text{Sr}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ в позициях A2 (ТР2). Таким образом, вблизи $x \sim 0.45$ имеет место конфигурационный переход между двумя типами изоморфных ТР (ТР1 $\rightarrow$ ТР2).

На рис. 4 приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ керамик с $x=0.2-0.7$ ($\Delta x=0.1$) в рассматриваемом температурно-частотном диапазоне, полученные в режиме охлаждения.

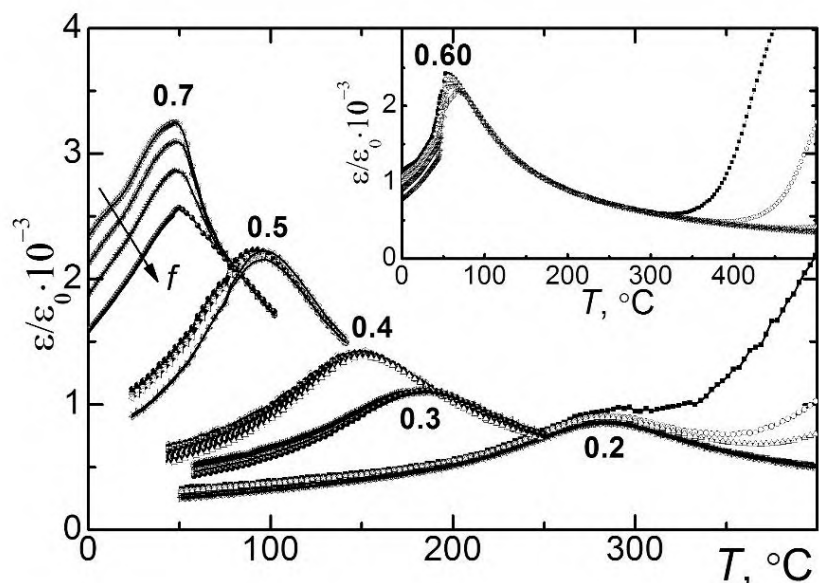


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ керамик ТР с $x=0.2-0.7$ ($\Delta x=0.1$) в диапазонах температур $T=25-400$ °C и частот $f=200-10^6$ Hz, полученные в режиме охлаждения. Стрелкой показано направление роста частоты f . Цифры на кривых соответствуют значениям x .

Из рисунка можно видеть, что зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ полученных керамик находятся в соответствии с фазовой картиной системы: с увеличением содержания Sr наблюдается усиление релаксорных свойств, сопровождающееся большим размытием и смещением в сторону комнатных температур области сегнето-параэлектрического фазового перехода, что коррелирует с [13]. Это объясняется неоднородностью релаксора по составу, локальным понижением симметрии и формированием локального внутреннего электрического поля.

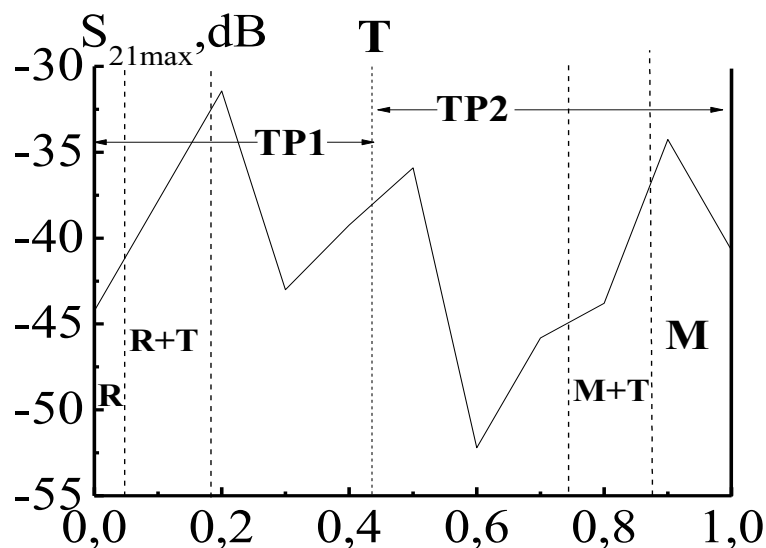


Рис. 5. Концентрационные зависимости $S_{21\max}$ от x .

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости $S_{21\max}$ от x , где хорошо видна корреляция величин S_{21} с фазовым составом системы: макро свойства ТР имеют аномалии вблизи фазовых границ и при смене типов ТР. Отметим, что кроме известных применений BSN-керамик композиции с высокими $S_{21}(x \sim 0.6)$ могут быть использованы как радиопоглощающие материалы.

Выводы

Установлена, что микроструктура керамик во всем интервале концентраций однородна, без признаков примесных фаз, со средним размером кристаллитов (1÷5) мкм.

Построена фазовая диаграмма и установлено, что диэлектрические отклики и величины S_{21} твердых растворов имеют аномалии вблизи границ и при смене типов твердых растворов, при этом с увеличением содержания Sr наблюдается усиление релаксационных свойств.

Выявлены твердые растворы системы $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ перспективные для применений в качестве радиопоглощающих материалов.

Представленная работа является фрагментом бакалаврской выпускной работы Глазуновой Е.В. и 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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007)

Список литературы

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением // Москва.: Наука. - 1982. – С. 400.
2. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика // М.: Изд-во Мир. 1974. 288 с.
3. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава // ФТТ. 1959. Т.1. С. 992-995
4. M.H. Francombe. The Relation between Structure and Ferroelectricity in Lead Barium and Barium Strontium Niobates. // Acta Cryst. 1960. V. 13. P. 131-140.
5. Борисов С.А., Окунева Н.М., Вахрушев С.Б. и др. Критическое рассеяние нейтронов в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 295 – 301.
6. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.76}Nb_2O_{5.78}$. // J. Chem. Phys. Rev. 1968. V. 48. P. 5048-5057.
7. Т.С. Черная, Б.А. Максимов, И.А. Верин, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. Кристаллография // 1997. Т 42. В 3. С. 421.
8. Ballman A.A., Brower H.I. The growth and properties of strontium barium metaniobate, $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, a tungsten bronze ferroelectric.// Cryst. Growth. 1967. V. 1. P. 311–314.
9. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. Атомное строение монокристалла $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ // ФТТ. 2000. Т. 42. В 9. С. 1668-1672.
10. Абубакаров А.Г., Нойкин Ю.М., Мануилов М.Б., Гершеневич В.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Радиопоглощающие материалы на основе антисегнето-, сегнетоэлектрических композиций // Вестник ЮНЦ РАН. 2015. Т. 11. С. 17-22.
11. Nikasch Ch., Göbbels M. Phase relations and lattice parameters in the system $SrO-BaO-Nb_2O_5$ focussing on SBN ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) // J. of Crystal Growth. 2004. V. 269. P. 324-332.
12. Podlozhenov S., Graetsch H. A., Schneider J. et al. Structure of strontium barium niobate $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) in the composition range $0.32 < x < 0.82$ // Acta Cryst. 2006. V. 62. P. 960-965.
13. Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. Оптимизация условий изготовления BSN - «мишеней» // Сб-к трудов Второго Межд. молодежного симп. // «Физика бессвинцовых материалов». («LFPM-2013) Ростов-на-Дону-Туапсе: СКНЦВШ. 2013. Вып.2. Т.1. С.97-105.

УПРУГАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЗЕНЕРА В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Е.Е. Горбенко¹, Е.А. Пилипенко², Е.П. Троицкая²

¹ *Луганский университет имени Тараса Шевченко,
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, e-mail: e_g81@mail.ru*

² *Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк*

Основное внимание в работе уделено одной из важных характеристик кристалла – упругой анизотропии Зенера A_Z . Результаты расчетов показали, что величина A_Z постепенно увеличивается до определенного сжатия u . Однако, начиная с сжатий $u = 0.6$ в легких кристаллах, $u = 0.4$ в Кг и $u = 0.5$ в Хе, наблюдается уменьшение A_Z , в отличие от других теоретических работ, и стремление ее к изотропному пределу $A_Z = 1$, что соответствует эксперименту.

ZENER ELASTIC ANISOTROPY IN THE RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE

Ie.Ie. Gorbenko¹, E.A. Pilipenko², E.P. Troitskaya²

¹ *Lugansk Taras Shevchenko University,*

2 Oboronnaya Str., Lugansk, e-mail: e_g81@mail.ru

² *Donetsk A.A. Galkin Institute for Physics and Engineering,
72 R. Lyuksemburg Str., Donetsk*

The main attention is paid to one important characteristic of the crystal – Zener elastic anisotropy A_Z . Calculations are shown that the value A_Z is gradually increased up to a certain compression u . However, since compression $u = 0.6$ in the light crystals, $u = 0.4$ in the krypton, and $u = 0.5$ in the xenon, a decrease A_Z , unlike other theoretical studies, and the pursuit of A_Z to isotropic limit $A_Z = 1$ in agreement with experiment.

При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии C_{ik} (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле B_{ik} (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле B_{ik} (модули Фукса).

При больших деформациях, таких как всестороннее сжатие, одноосные сжатия и сдвиги вместо модулей упругости Бирча удобно использовать модули типа Фукса, представляющие собой производную свободной энергии по параметрам деформации.

Анизотропия является следствием того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между атомами и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Количественно упругую анизотропию оценивают по максимальному различию модулей упругости. Так, коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z для кристаллов с кубической симметрией определяется как отношение двух сдвиговых модулей Фукса

$$A_Z = \frac{B_{44}}{B_{33}};$$

$A_Z = 1$, если материал изотропный. Модуль B_{44} относится к сдвигу всей плоскости (100) в произвольном направлении, а B_{33} к сдвигу через плоскости (110) в направлении $[1\bar{1}0]$ [1].

На рис. 1 (а-г) упругая анизотропия Зенера A_Z представлена как функция давления для Ne, Ar, Kr и Xe. Для экспериментальных данных Ne характерно быстрое уменьшение от 4,9 при

$p=5$ GPa до 3,6 при $p=7$ GPa [2]. Как видно из рис. 1 (а) наш расчет A_Z для Ne расположен ниже экспериментальной кривой [2] и расчетов в теории функционала плотности DFT [3].

Экспериментальная зависимость коэффициента Зенера A_Z от давления была определена до 30 GPa [4] и 70 GPa [5] для Ar, и до 8 GPa [6] для Kr. На рис. 1 (б, в) видно, что полученные нами значения A_Z ложатся между 2,8 и 2,5 и с ростом давления стремятся к изотропному пределу $A_Z=1$. Как можно увидеть, наши результаты для Ar и Kr согласуются с экспериментом [6, 7] и расчетами других авторов довольно хорошо [3, 4]. На примере Ar хорошо видно различие в экспериментальных данных полученных группами авторов Н. Shimizu и др. [5] и М. Grimsditch и др. [4]. Это различие объясняется тем, что авторы [4, 8] измеряли барическую зависимость продольной акустической скорости для произвольных неизвестных направлений в монокристаллах Ar и Kr без определения ориентации кристалла. В отличие от них Н. Shimizu с коллегами [2, 5, 6, 9] при измерении модулей упругости проводили идентификацию ориентации кристалла для каждого давления.

Как видно на рис. 1 (г), наш расчет A_Z для Xe, основанный на парном потенциале, находится в хорошем согласии с экспериментом [9], и соответствует классической зависимости $A_Z(p)$. Рассчитанные величины A_Z с учетом трехчастичного и электрон-фононного взаимодействий, ложатся несколько выше, чем экспериментальные данные, и, начиная с 15 GPa, быстро стремятся к нулю, демонстрируя неустойчивость ГЦК-фазы. В работе [11] при рентгеновском исследовании сжатого Xe, было показано, что ГЦК-Xe начиная с $p=14$ GPa

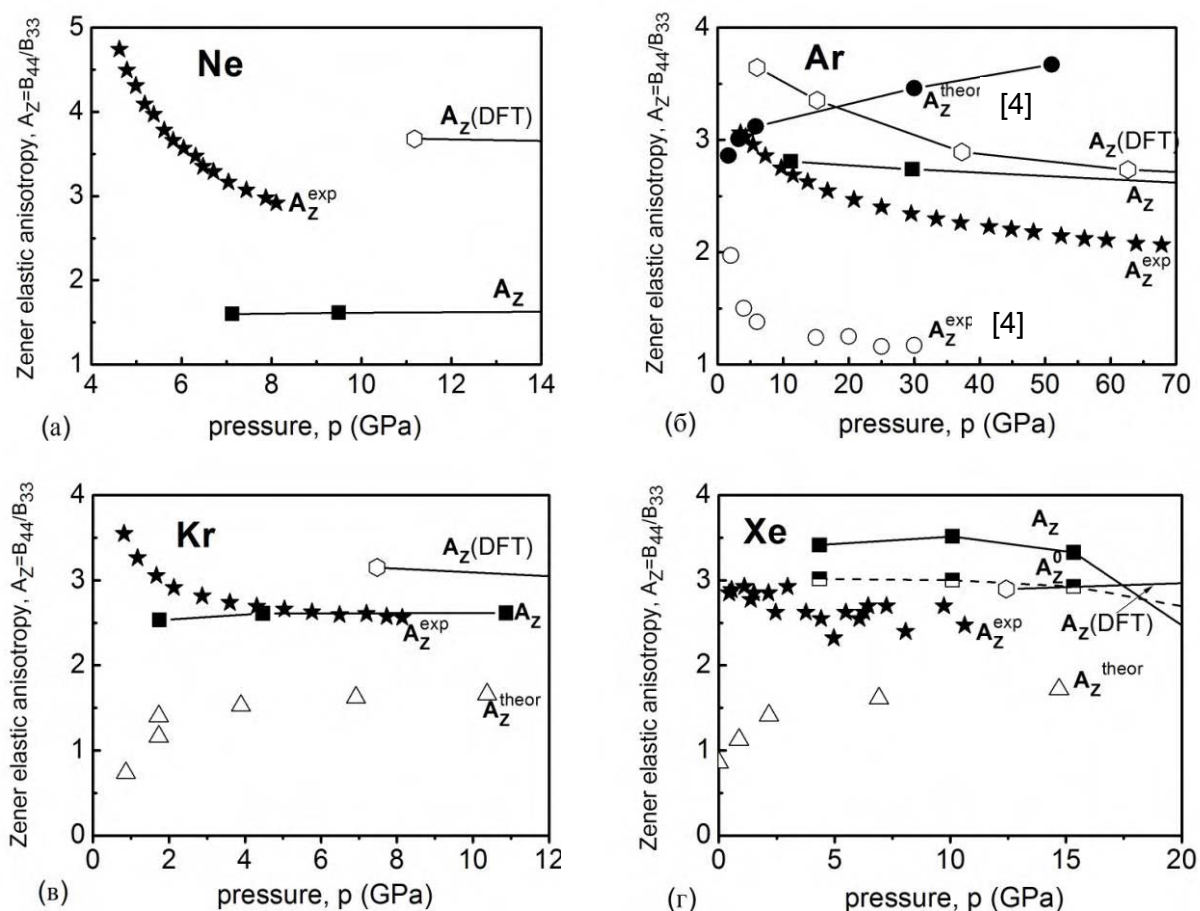


Рис. 1. Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от давления для Ne (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г). Заполненный квадрат – настоящий расчет с учетом трехчастичного и электрон-фононного взаимодействий; полузаполненный квадрат – наш расчет на основе парного потенциала; пустой пятиугольник – расчет в DFT [3]; звездочки – эксперимент для Ne [2], Ar [5], Kr [6], Xe [9]; заполненный круг – теоретический расчет A_Z полученный в работе [4]; пустой круг – эксперимент [4]; пустой треугольник – расчет, полученный в работе [10].

превращается в промежуточную плотноупакованную фазу, а затем полностью преобразуется на ГПУ структуру при 75 GPa.

Как можно увидеть из рис. 1 (а-г) общим для экспериментальных результатов всего ряда Ne-Xe [2, 4, 5, 6, 9], является уменьшение коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z с ростом давления и стремление к изотропному пределу $A_Z = 1$. Однако, как отмечается в работах [10, 12] для КИГ характерно увеличение теоретической упругой анизотропии с ростом давления, что противоречит эксперименту. Результат расчетов коэффициента упругой анизотропии Зенера в широком интервале давления (сжатия) представлен в Таблице и на рис. 2.

Полученные нами величины A_Z постепенно увеличиваются до определенного сжатия, подобно другим теоретическим работам [4, 10, 12]. Однако, у нас, в отличие от этих работ, начиная с сжатий $u = 0.6$ в легких кристаллах Ne и Ar, $u = 0.4$ в Kr и $u = 0.5$ в Xe наблюдается уменьшение A_Z и стремление его к изотропному пределу $A_Z = 1$, что соответствует эксперименту.

Таблица.

Коэффициент упругой анизотропии Зенера A_Z с учетом многочастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атома.

u	Ne		Ar		Kr		Xe	
	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z	p, GPa	A_Z
0	0.12577	1.077625	0.016293	2.434	0.003	2.175	-0.034	2.7025
0.1	0.39583	1.160236	0.507104	2.560	0.543	2.340	0.527	3.0353
0.2	0.99819	1.22918	1.650368	2.651	1.749	2.464	1.740	3.3602
0.3	2.40156	1.285417	4.358211	2.703	4.468	2.533	4.349	3.6952
0.4	5.9108	1.32799	11.12668	2.702	10.870	2.523	10.096	3.9254
0.5	15.64443	1.352117	29.70535	2.629	27.190	2.349	23.454	2.4811
0.6	47.04933	1.344672	88.87489	2.452	74.576	1.977	57.653	0.6841
0.7	174.8627	1.272939	328.9479	2.137	245.234	1.447	-	-
0.8	952.7774	1.058673	1842.881	1.662	-	-	-	-

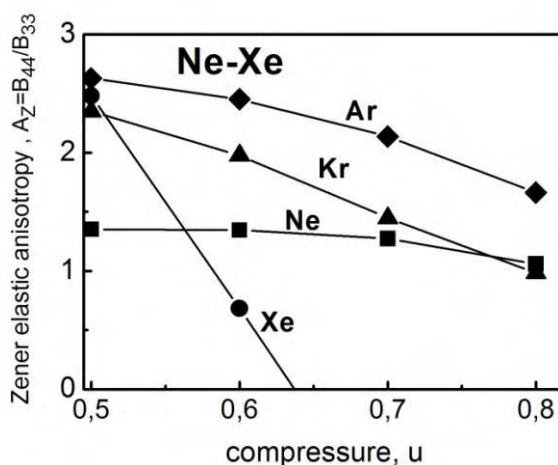


Рис. 2. Зависимость коэффициента упругой анизотропии Зенера A_Z от сжатия для ряда Ne-Xe. Заполненный квадрат, ромб, треугольник и круг – настоящий расчет с учетом трехчастичного и электрон-фононного взаимодействий для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно.

-
1. *Zener C.* // Phys.Rev. 1947. Vol.71. N12. P.846.
 2. *Shimizu H., Imaeda H., Kume T., Sasaki S.* // Phys.Rev.B. 2005. Vol.71. P.014108.
 3. *Tsuchiya T., Kawamura K.* // J.Chem.Phys. 2002. Vol.117. N12. P.5859.
 4. *Grimsditch M., Loubeyre P., Polian A.* // Phys.Rev.B. 1986. Vol.33. N10. P.7192.
 5. *Shimizu H., Tashiro H., Kume T., Sasaki S.* // Phys.Rev.Lett. 2001. Vol.86. N20. P.4568.
 6. *Shimizu H., Saitoh N., Sasaki S.* // Phys.Rev.B. 1998. Vol.57. N1. P.230.
 7. *Pechenic E., Kelson I., Makov G.* // Phys.Rev.B. 2008. Vol.78. P.134109.
 8. *Polian A., Besson J.M., Grimsditch M., Grosshans W.A.* // Phys.Rev.B. 1989. Vol.39. N2. P.1332.
 9. *Sasaki S., Wada N., Kumi T., Shimizu H.* // J.Raman Spectroscopy. 2009. Vol.40. P.121.
 10. *Gupta S., Goyal S.C.* // Sci China Ser D-Earth Sci. 2009. Vol.52, N10. P.1599.
 11. *Jephcoat A.P., Mao H.K., Finger L.W., Lox D.F., Hemley R.J., Zha C.S.* // Phys.Rev.Lett. 1987. Vol.59. P.2670.
 12. *Iitaka T., Ebisuzaki T.* // Phys.Rev.B. 2001. Vol.65. P.012103.

ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ОСВЕЩЕНИЯ В ЦЕЛЯХ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

В.Р. Гофман, А.А. Голованова

*Южно-Уральский госуниверситет, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76,
e-mail: treegreen@yandex.ru*

Разработана технология, позволяющая повысить эффективность переработки и обезвреживания отработанных ртутьсодержащих источников освещения, обеспечить получение дополнительной экономической выгоды от реализации извлеченных ценных металлических компонентов из демеркуризованного стеклобоя.

WASTE TREATMENT AND DETOXIFICATION OF MERCURY-CONTAINING LIGHT SOURCES FOR PURPOSES OF THE ENVIRONMENTAL PROTECTION AND THE VALUABLE METAL COMPONENTS EXTRACTION

V.R. Gofman, A.A. Golovanova

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
e-mail: treegreen@yandex.ru*

The article is concerned with the technology development to advance efficiency of the waste treatment and detoxification of mercury-containing light sources, to ensure the supplementary economic benefit through the commercialization of the valuable metal componenets extracted from the demercurized glass scrap.

В условиях законодательно закреплённой тенденции к массовому переходу на использование компактных энергосберегающих ртутьсодержащих люминесцентных источников освещения в Российской Федерации [1-3] наиболее оптимальным решением представляется развитие отечественной технологии рециклинга ртутьсодержащих отходов, включающей организацию сбора и хранения, а также модернизацию способов их переработки и утилизации [4, 5].

Технологические аспекты утилизации ртутьсодержащих источников освещения рассмотрены нами применительно к процессу демеркуризации на экологическом предприятии «Мериз», г. Челябинск.

В результате выполненного анализа выходных потоков процесса демеркуризации на установке УДМ-3000 (рисунок 1) установлено, что образующийся стеклобой содержит цветные металлы в виде алюминиевых цоколей, медно-никелевых выводов и латунных штырьков [6] с минимальным остаточным содержанием ртути (менее 1 мг/кг), который, как правило, направляется на полигон ТБО.

Однако практика показала, что захоронение демеркуризованного стеклобоя негативно сказывается на состоянии окружающей природной среды, так как при этом неизбежно загрязняются грунтовые воды и почва, в пользу чего свидетельствует тот факт, что в лежалых отходах содержание оловянно-свинцового припоя, люминофора и остатков мастики существенно ниже, чем в свежих отходах.

Демеркуризованный стеклобой без должного обогащения фактически является отходом производства. Его вторичное использование затруднено из-за повышенного содержания люминофора, а также наличия таких токсичных элементов как свинец, цинк и некоторых других. Вместе с тем, как следует из проведенных исследований, после удаления люминофора и выделения металлов методами обогащения стеклобой можно использовать для изготовления стеклогранулята, керамических изделий или как добавку к стекломассе, например, при производстве стекла, а также в дорожном строительстве.

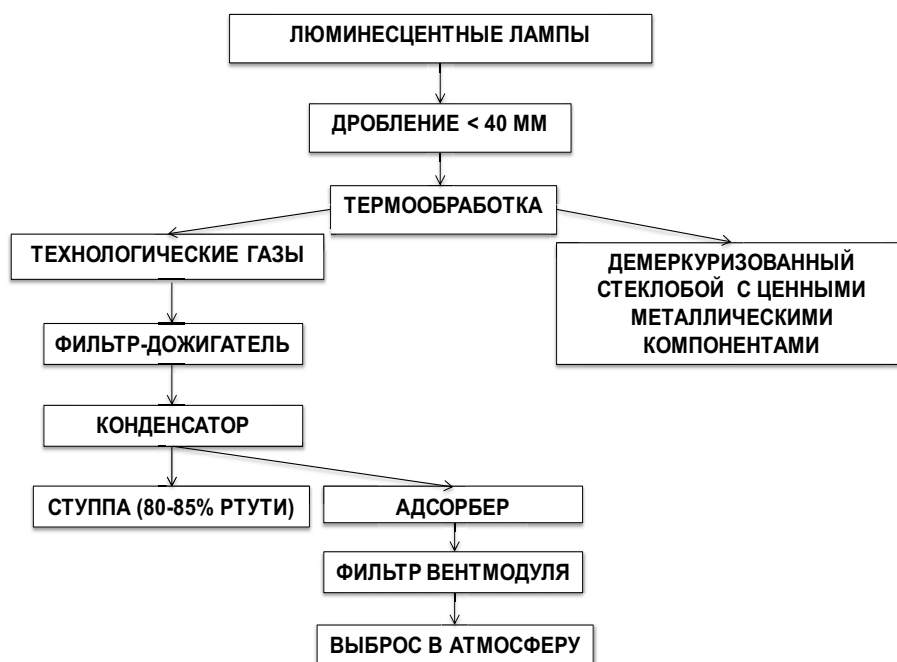


Рисунок 1 – Выходные потоки процесса демеркуризации ртутьсодержащих источников освещения на установке УДМ-3000

В Московском государственном строительном университете (МГСУ) разработаны составы и технология производства бесцветных бетонов повышенной эксплуатационной стойкости (кислотостойкий бетон) и облегченных бетонов (ячеистый бетон) на основе различных видов стеклобоя [7]. По разработанной в МГСУ технологии рекомендуется изготавливать тротуарные плиты, бордюрный камень, кирпич, плиты для облицовки цоколей зданий и пр. Получаемые изделия можно использовать как плиты полов промышленных, сельскохозяйственных зданий и сооружений с повышенной агрессивностью среды.

Для решения актуальной экологической проблемы переработки и обезвреживания отработанных ртутьсодержащих источников освещения в целях защиты окружающей среды и извлечения ценных металлических компонентов, а также модернизации производства и получения предприятием дополнительной экономической выгоды, на наш взгляд, целесообразно использовать обогащающую установку в комбинации с существующей установкой термической демеркуризации (рисунок 2), что обеспечит вторичное использование до 97 % вышедших из строя ртутьсодержащих источников освещения.

При обогащении предлагается использовать различия в магнитных и аэродинамических свойствах разделяемых компонентов, а также в их крупности. Тонкая фракция, содержащая преимущественно люминофор и пыль, выводится из процесса (отвальные хвосты, 3 %). Лёгкая фракция аэросепарации разделяется на грохоте с выделением алюминиевого концентрата и обогащенного демеркуризованного стеклобоя. Тяжелая фракция также поступает на вибрационный грохот для выделения подрешётного медно-цинкового концентрата. Надрешётный продукт грохота подвергается дроблению в щековой дробилке и затем – магнитной сепарации с выделением двух концентратов: медно-никелевого – и свинцового стекла. Очищенный стеклобой может быть использован, в частности, в технологическом процессе производства облегченных (ячеистых) бетонов по разработанной в МГСУ технологии.

Организация специального участка, предназначенного для переработки и обезвреживания отработанных ртутьсодержащих источников освещения, будет способствовать защите окружающей среды и вовлечению в производство ценных компонентов (металлов), извлекаемых из демеркуризованного стеклобоя.

Внедрение в серийное производство разработанной технологии позволит существенно повысить эффективность переработки и обезвреживания отработанных ртутьсодержащих источников освещения и качество предоставляемых услуг, обеспечит получение дополнительной экономической выгоды от реализации извлеченных цветных металлов.

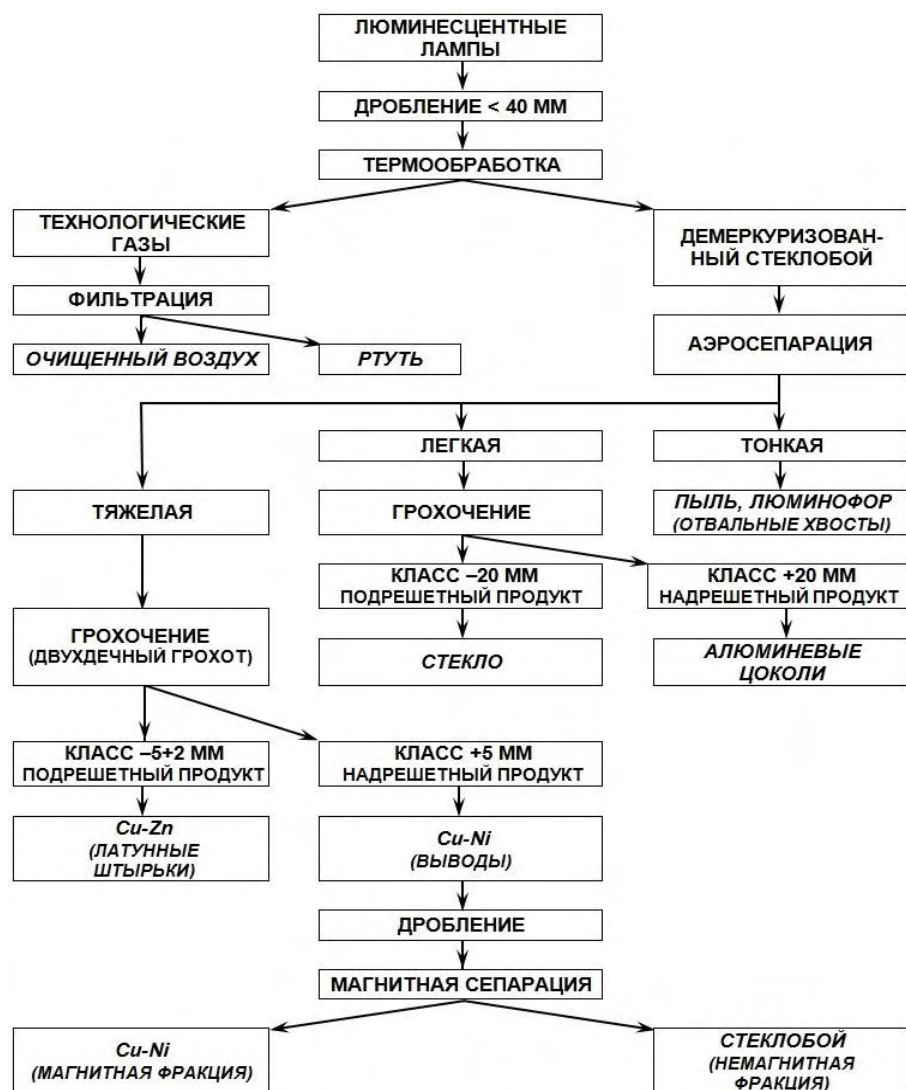


Рисунок 2 – Разработанная принципиальная технологическая схема обогащения стеклобоя люминесцентных источников освещения

Список литературы:

1. <http://elitetrader.ru/index.php?newsid=183212>.
2. ФЗ «Об энергосбережении, повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 23 ноября 2009 г. № 261.
3. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (ред. от 25.11.2013) «Об отходах производства и потребления».
4. Проект РЭА по созданию в России системы утилизации ртутных ламп. – <http://solex-un.ru/energo/review/utilizaciya-lamp/obzor-5>.
5. Утилизация отработанных люминесцентных ламп. – <http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/ecodom/electricity/utilization/>.
6. ГОСТ 1639-78 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия.
7. Павлушкина, Т.К., Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т.К. Павлушкина, Н.Г. Кисиленко // ОАО «Институт стекла», Москва. – http://www.glassinfo.ru/articles/2011_03.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ В СИСТЕМЕ ОРГАНИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ БУДУЩИХ УЧИТЕЛЕЙ ФИЗИКИ

А.В. Грицких

Луганский университет имени Тараса Шевченко, Луганск
aleksiig@gmail.com

Аннотация: в статье раскрыта сущность исследовательской работы учащихся при выполнении ими лабораторных работ физического практикума, рассмотрено место и значение физического практикума в развитии личности ученика при изучении физики. Выполнение самостоятельных исследований на занятиях лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому. Для создания полноценной системы лабораторного практикума, конечным этапом которой было бы сформированы методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам предлагается создание спецкурсов по физике, например, - «экспериментальные исследования физических закономерностей».

PHYSICS LABORATORY PRACTICUM IN THE SYSTEM OF RESEARCH WORK OF FUTURE TEACHERS OF PHYSICS

A. V. Hrytskykh

Annotation: the article considers the fundamentals of the students' research work in the process of carrying out physics practicum laboratory works, the place and value of the physics practicum for the development of students' creative personality have been defined. The physics practicum always has rather great effect on formation conditions for the development of students' creative personality while studying Physics. Accomplishing independent studies at laboratory practicum significantly enables to change the students' style of acquiring knowledge from reproductive to research. To create an adequate system of laboratory practicum aimed at formation of students' research work on different topics it is suggested developing special courses on Physics, for example, "Experimental Research of Physical Laws".

Неотъемлемой составной частью современной физического образования является физический эксперимент. Его значение в решении проблемы развития творческих способностей учащихся отмечается многими учеными. Например, можно выделить в этом направлении наработки С. П. Величко [1], Ю. М. Галактиюка, Е. В. Коршака, В. Ф. Савченко, А. В. Степанченко, М. Е. Чумака, В. С. Сиротюка [2], В. А. Бурова, С. Ф. Кабанова, В. И. Свиридова [3-5] и др. Главной чертой работ этих исследователей следует отметить чрезвычайную важность выполнения опытов при изучении физики. Они считают, что это целенаправленный процесс, в ходе которого преподаватель выбирая соответствующее «количество» педагогической помощи руководит самостоятельной работой учащегося. Последнее приобретает для этого стиля квазисамостоятельности, то есть студент (ученик) выполняет исследования самостоятельно до тех пор пока может двигаться в направлении решения поставленной задачи. Когда студент (ученик) попадает в ситуацию, из которой он самостоятельно выйти не может, - требуется вмешательство педагога такой степени, чтобы ученик «увидел» направление своих самостоятельных дальнейших действий и размышлений. Выполнение учащимися в учебном процессе экспериментальных исследований и использования полученных результатов при изучении природных явлений и закономерностей должно способствовать становлению теоретических знаний и, соответственно, должно стать важным фактором развития мышления. С учетом деятельностного подхода к образованию современная система физического эксперимента включает в себя: 1) объект исследования; 2) учебные, технические и научные средства изучения физических явлений; 3) деятельность учителя, направленную на подготовку, проведение эксперимента и тесно связанную с организацией поисково-познавательной деятельности учащихся; 4) деятельность учащихся, связанную как с овладением системой знаний, умений и навыков, так и с развитием мышления,

представлений об окружающем мире и месте в нем человека, с развитием творческих способностей и приобретением опыта самой творческой деятельности [3].

Целью этой статьи ставим раскрыть сущность исследовательской работы учащихся при выполнении ими лабораторных работ физического практикума. Физический практикум всегда имеет важное значение в создании условий для развития творческой личности ученика при изучении ими физики.

В начале изучения физики (7 класс) самым доступным вариантом проведения лабораторных работ учащимися можно считать: а) фронтальный лабораторный эксперимент, в ходе которого учащиеся приобретают навыки работы с физическим оборудованием (одна из важных его задач); б) выполнение домашних лабораторных работ - во время которых ученики должны развивать в себе навыки проведения экспериментальной работы, в частности наблюдения и умение делать выводы. Если на этом этапе деятельности учащихся уделить достаточно внимания, то уже в 8-9 классах можно будет говорить о выполнении исследовательских экспериментальных задач на высоком уровне. Об этом может свидетельствовать, например, результаты деятельности учащихся, которые были задействованы к участию в «днях науки» (в рамках деятельности Малой академии наук). Кроме выполнения фронтальных лабораторных работ и домашних экспериментов (домашнее задание), ученики выполняли свои первые научные исследования, результаты которых были представлены в виде докладов на «днях науки», которые проводятся в учебном заведении. С одной стороны не часто из таких исследований можно увидеть новые научные знания, но эти знания (результаты деятельности, творческого поиска) всегда являются новыми для ученика (исследователя), а также для его одноклассников. Не каждый из юных исследователей может с первого раза самостоятельно провести исследования, поэтому следует заметить о такой важный компонент как взаимодействие исследователя начинающего с преподавателем (учителем). Результатом такого взаимодействия должна быть соответственно выбрана педагогическая помощь. Поскольку все ученики разные, круг их интересов разные, степень их подготовки по физике и математике разный, то и при формулировке перед ними нестандартной задачи (задачи на исследование) деятельность их будет неодинаковой, так и педагогическую помощь надо оказывать в соответствии разную.

Результаты собственных исследований отдельных учеников, они выполняли можно включать в банк домашних заданий для всех, или на их базе формировать базу лабораторного физического практикума.

Лабораторный физический практикум может предоставить более просторную для действия учеников чем фронтальный лабораторный эксперимент по нескольким причинам. Среди них можно выделить следующие: очень много школ Украины испытывают недостаточное количество оборудования для проведения (в том числе и фронтального) лабораторного эксперимента, а потому очень часто такие работы учителя превращают в «демонстрационные» лабораторные работы при наличии одной установки, то есть учитель выполняет - ученики записывают результаты эксперимента по словам учителя-экспериментатора. А иногда учителя вынуждены за неимением наличия оборудования проводить виртуальный эксперимент на компьютере вместо выполнения реальных экспериментов.

Главной чертой лабораторного физического практикума является его направленность развивать самостоятельность учащихся при выполнении эксперимента; ознакомление учащихся с различными методиками проведения исследования; обеспечения на получение конкретных, четких и действенных знаний изученного материала; содействие приобретению практических навыков политехнического характера.

В систему работ лабораторного физического практикума следует относить работы и задачи, которые в наиболее заботились форме позволяют: 1) повторить изученный материал (как правило лабораторный физический практикум удобно проводить в конце учебного года, или в два этапа - в конце первого и второго семестров), углубить и обобщить изученные ранее вопрос на новом уровне; 2) с помощью более развитой самостоятельной работы учащихся, предоставить возможность развить творческие способности одаренных учеников, и тому подобное.

В течение сегодняшнего дня осуществляется переход к новому содержанию физического образования. Заканчивая 9 класс ученики имеют представление об основных физических теории. Это дает возможность при формировании системы лабораторного физического практикума включить к работам такие, которые требуют системного подхода при исполнении.

Варианты подхода к организации лабораторного практикума по физике могут быть достаточно разнообразными. Приведем один из них. Нами была поставлена цель разработать систему лабораторного практикума по физике, реализация которой способствовала развитию творческой личности ученика при изучении физики. Один из структурных элементов при изучении физики (особенно в классах с углубленным изучением физики и профильных классах по физике) является лабораторный практикум. Экспериментальные задачи и лабораторные работы для практикума можно отобрать (подготовить) следующим образом: 1) изучить соответствующую литературу и внедрить готовые, уже разработанные ранее работы; 2) изучить опыт ученических олимпиад различных уровней, юниорских физических турниров и адаптировать под выполнение лабораторного практикума; 3) разработать собственную систему лабораторного практику по физике.

Анализ многолетнего опыта физико-математической школы № 1 г. Луганская показал, что разрабатывать и внедрять собственную систему лабораторного практикума не просто возможно, а необходимо. Работы, которые разрабатываются для учащихся 8-11 классов к внедрению их в учебный процесс проходили «эволюционный» путь от идеи, задачи для подготовки учащихся к областной и республиканской олимпиады, тщательно разработанной и апробированной задачи на областном турнире памяти Л.Н. Лоповка (этот проект успешно существует уже более 15 лет), где есть возможность предложить эти задачи (работы) для большого количества учащихся (для решения) и учителям (для обсуждения) до конечного описания лабораторной работы исследовательского характера. Полученную работу можно проводить на уровнях сложности (в зависимости от поставленной цели и уровня подготовки учащихся). На этапе подготовки экспериментального конкурса турнира решается проблема наличия оборудования. Конечным этапом этой подготовки является создание «парка» оборудования на 20-30 персон для каждой предложенной экспериментальной задачи. Часть оборудования изготавливают ученики (установки к дням науки); часть оборудования изготавливают в школьных мастерских; часть, - помогают приобрести спонсоры (государственные учреждения, вузы-партнеры, частные предприниматели). Подводя итог, можно сказать, что даже «с нуля» при желании за несколько лет можно добиться неплохих результатов в создании лабораторного практикума по физике.

Лабораторный практикум позволяет ученикам в наиболее привлекательной форме развивать навыки практической работы с оборудованием, творчески развиваться, делать свои «собственные» открытия. Выполнение самостоятельных исследований во время занятий лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому.

Сама идея лабораторного практикума не нова. Однако проблем с реализацией лабораторного практикума достаточно много. Одна из таких проблем это ограниченность времени на его проведение. В рамках небольшого количества часов трудно сконструировать полноценную систему лабораторного практикума, конечным этапом которого было бы сформировано методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам. Но выход есть. Это создание спецкурсов по физике (экспериментальные исследования физических закономерностей). Результаты своей практической работы позволяют сделать вывод, что введение таких спецкурсов для учащихся 8-11 классов значительно улучшает реализацию поставленных задач по развитию творческой личности ученика.

Литература

1. Величко С. П. Розвиток системи навчального експерименту та обладнання з фізики у середній школі: [монографія] / С. П. Величко. – Кировоград, 1998. -302с.
2. Степанченко О.В., Чумак М. Є., Сиротюк В. Д. Шкільний фізичний експеримент як засіб формування дослідницьких вмінь учнів// Збірник наукових праць Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка / КПНУ імені Івана Огієнка, 2013. – Вип. 19: Інноваційні технології управління якістю підготовки майбутніх учителів фізико-технічного профілю. С. 51-55.

3. *Анциферов Л. И.* Практикум по физике в средней школе [Текст] / Л. И. Анциферов, В. А. Буров, Ю. И. Дик, Б. С. Зворыкин, О. Ф. Кабардин, В. А. Кубицкий, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев //Дидактический материал: Пособие для учителя / Л. И. Анциферов, В. А. Буров, Ю. И. Дик, -М.: Просвещение, - 1987. – С. 191.
4. *Буров В. А.* и др. Практикум по физике в средней школе [Текст] / В. А. Блинова, Б. С. Зворыкин, С. Ф. Кабанов, А. А. Покровский, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев //Пособие для учителей / В. А. Блинова, Б. С. Зворыкин, С. Ф. Кабанов, А. А. Покровский, И. М. Румянцев, В. П. Яковлев. М: Просвещение, 1973. С. 255.
5. *Буров В.А.* и др. Фронтальные экспериментальные задания по физике: Пособие для учителей/ В.А. Буров, С.Ф. Кабанов, В.И. Свиридов. -М.: Просвещение, 1981. -112с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В КАЧЕСТВЕ ТРАССЕРОВ АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

**А.В. Долгополов¹, Е.В. Дергачева¹, В.С. Нефедов^{1,2}, А.М. Давыденко¹, С.Р. Аветисян¹,
В.В. Стасов², Е.А. Бураева²**

¹*Физический факультет Южного федерального университета, 3344090, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д.5, e-mail: dolgopolov211@mail.ru*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

В работе представлены результаты анализа объемной активности ^{210}Pb и ^7Be в атмосферных аэрозолях г. Ростова-на-Дону за период 2001-2009 гг. Среднее содержание ^7Be в атмосфере г. Ростова-на-Дону варьируется в пределах (0,2...27) мБк/м³, объемная активность ^{210}Pb в атмосферных аэрозолях составляет (0,1...9,0) мБк/м³. В сезонном распределении объемной активности ^7Be отмечается широкий максимум в весенне-летний период и минимум – в зимний. Для ^{210}Pb характерен максимум объемной активности зимой. Показано, что зависимость объемной активности ^7Be от температуры воздуха за период наблюдений прямая с коэффициентом корреляции 0,61, от количества осадков, относительной влажности и атмосферного давления – обратная, с коэффициентами корреляции -0,54, -0,62 и -0,57 соответственно. Для объемной активности ^{210}Pb имеет место обратная зависимость от температуры воздуха с коэффициентом корреляции -0,15 и прямая зависимость от количества осадков, относительной влажности воздуха и атмосферного давления (коэффициенты корреляции составляют 0,21; 0,20; 0,25 соответственно). Анализ взаимного поведения объемных активностей ^7Be и ^{210}Pb показал, что данные радионуклиды ведут себя схожим образом только в весенне-летний период (с апреля по октябрь). Поэтому совместно ^7Be и ^{210}Pb можно использовать в качестве трассеров атмосферных процессов только в летний период.

STUDY ON THE POSSIBILITY OF USING NATURAL RADIONUCLIDES AS TRACERS OF ATMOSPHERIC PROCESSES

**A.V. Dolgopolov¹, E.V. Dergacheva¹, V.S. Nefedov², A.M. Davydenko¹, S.R. Avetisyan¹,
V.V. Stasov², E.A. Buraeva²**

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: dolgopolov211@mail.ru*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

Results of the analysis of a volume activity of ^{210}Pb and ^7Be in atmospheric aerosols in Rostov-on-Don are represented for 2001–2009. An average content of ^7Be in the atmosphere of Rostov-on-Don varies from 0.2 to 27 mBq / m³, and the volume activity of ^{210}Pb in atmospheric aerosols is in a range from 0.1 to 9.0 mBq / m³. In a season distribution of the volume activity of ^7Be , a wide maximum is registered in the spring-summer season, and a minimum is registered in the winter season. In winter, a maximum of the volume activity is typical of ^{210}Pb . It is shown that a dependence of the volume activity of ^7Be on the air temperature for a period of observance is proportional-like with a correlation coefficient 0.61, and a dependence of the volume activity of ^7Be on the falls mass, relative humidity and atmospheric pressure is reciprocal with correlation coefficients –0.54, –0.62 and –0.57, respectively. For the volume activity of ^{210}Pb , a reciprocal dependence on the air temperature with the correlation coefficient –0.15 is observed, and there is a proportional-like dependence on falls mass, relative humidity and atmospheric pressure with the correlation coefficients 0.21, 0.20 and 0.25, respectively. The analysis of mutual changes in the volume activity of ^7Be and ^{210}Pb suggests that these radionuclides are characterised by similar behavior in the spring-summer season only, i.e., from April to October. Therefore, ^7Be and ^{210}Pb can be jointly used as tracers of atmospheric processes in the summer period only.

Содержание короткоживущего ^7Be связано с солнечной активностью и имеет характерный сезонный ход. Изотоп ^7Be образуется в верхних слоях стратосферы в результате

фотоядерных реакций и реакций скалывания. Далее данный радионуклид нисходящими потоками из стратосферы переносится в тропосферу и вымывается с осадками. Благодаря быстрому распаду ($T_{1/2}=53,4$ дня) его активность изменяется в растительности в зависимости от метеорологических условий и климата. Поэтому ^7Be может являться удобным индикатором для быстрой оценки загрязнения атмосферы и экологическим показателем накопления в растениях и животных.

Свинец ^{210}Pb является продуктом распада инертного газа радона ^{222}Rn и поступает в атмосферу совершенно другим способом, в отличие от ^7Be . Основным источником радона в атмосфере является почва. Так как ^{222}Rn относится к ряду урана ^{238}U , его содержание в почве напрямую связано с присутствием ^{238}U в геологических объектах. Период полураспада радона ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ дня) сравним со временами жизни многих атмосферных газов (NO_x , SO_2 , CO , O_3), водяного пара и аэрозолей. Эти свойства делают радон и его дочерний продукт распада свинец ^{210}Pb , поступающие в атмосферы в результате восходящих потоков, полезными трассерами (индикаторами) атмосферных процессов.

Целью работы является оценка возможности применения естественных радионуклидов ^{210}Pb и ^7Be в качестве трассеров (индикаторов) атмосферных процессов.

Атмосферные аэрозоли отбирались на аспирационной станции НИИ физики Южного федерального университета в 2000-2010 годах в рамках комплексного мониторинга приземного слоя воздуха г. Ростова-на-Дону. Отличительной особенностью данного цикла исследований являлось расположение станции на юго-восточной окраине г. Ростова-на-Дону. Атмосферные аэрозоли отбирались на фильтр из ткани Петрянова ФПП-15-1.7 общей площадью $0,56 \text{ м}^2$. Реальное (чистое) время экспозиции каждой пробы, определяемое электронным хронометром, составляет 168 часов. Расход воздуха ФВУ составляет около $(510...630) \text{ м}^3/\text{час}$. В целом, за 2001-2009 гг. было отобрано более 400 проб атмосферных аэрозолей. Для оценки удельной активности ^{210}Pb и ^7Be в атмосферных аэрозолях использовалась радиометрическая низкофоновая установка на основе коаксиального полупроводникового детектора из особо чистого германия (GeHP). ^{210}Pb и ^7Be определяли по пикам с энергиями 46,5 и 477 кэВ соответственно. По разности весов экспонированного и чистого фильтра определяется запыленность воздуха $P_0=P/V$ ($\text{мкг}/\text{м}^3$). На рис. 1 и рис. 2 приведены объемные активности ^7Be и ^{210}Pb в приземной атмосфере г. Ростова-на-Дону за период 2001-2009 гг. На рис. 3 и рис. 4 показано среднее за 10 лет сезонное поведение ^7Be и ^{210}Pb в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону.

Поведение ^7Be в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону отличается максимумом в весенне-летний период. Подобное поведение объемной активности ^7Be связано с весенне-летней перестройкой атмосферы (из-за наличия между стратосферой и тропосферой слоя мощной температурной инверсии) и началом вегетационного периода.

Поведение ^{210}Pb в приземной атмосфере г. Ростова-на-Дону отличается значительным максимумом в осенне-зимний период, как за весь период наблюдений, так и в отдельные годы. Подобное поведение данного радионуклида может быть связано с отопительным сезоном, когда при сжигании органического топлива в атмосферу поступает значительное количество свинца.

Такой сезонный ход ^{210}Pb во многом подобен поведению ^7Be [1-2]. Образование этих радионуклидов и перенос в атмосфере во многом схожи. В этой зависимости имеет место максимум в весенне-летний период из-за перестройки атмосферы и увеличения скорости вертикального переноса воздушных масс. Свинец ^{210}Pb в атмосфере образуется при распаде своего газового предшественника радона ^{222}Rn , а ^7Be образуется в результате ядерных реакций из азота и кислорода под действием протонов и нейтронов космического излучения. В атмосфере содержания ^{210}Pb линейно растут с высотой (большая часть образуется в тропосфере и переносится в стратосферу), а ^7Be наоборот, преимущественно образуется в стратосфере. В результате коагуляции дисперсионный состав этих аэрозолей меняется только через несколько суток после образования. Поэтому сезонный ход ^{210}Pb и ^7Be определяется переносом воздушных масс в верхних и нижних слоях атмосферы за счет турбулентной диффузии в весенне-летний период. В тропосфере происходит вымывание осадками радиоактивных ^{210}Pb и ^7Be и их сухое осаждение на земную поверхность. Но образование ^{210}Pb так же связано с различными

техногенными факторами (переработка органического сырья). Поэтому сезонное поведение ^{210}Pb зависит от большего количества параметров и выглядит сложнее, чем сезонный ход ^7Be .

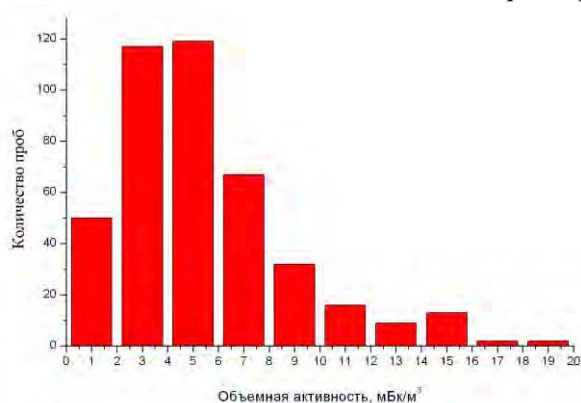


Рис. 1. Объемная активность ^7Be в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону

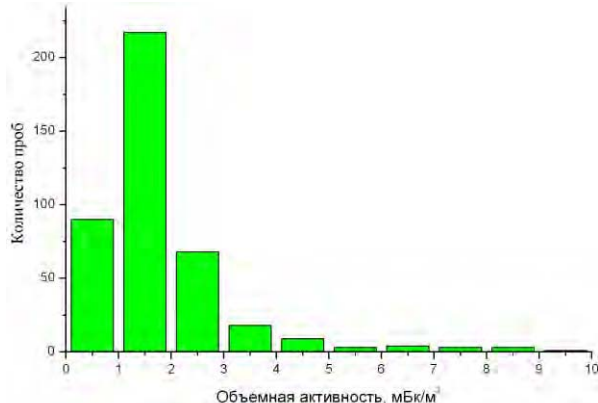


Рис. 2. Объемная активность ^{210}Pb в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону

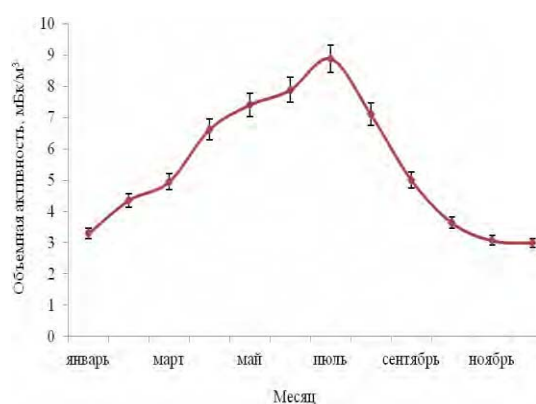


Рис. 3. Усредненное за период 2001-2009 годы сезонное поведение ^7Be

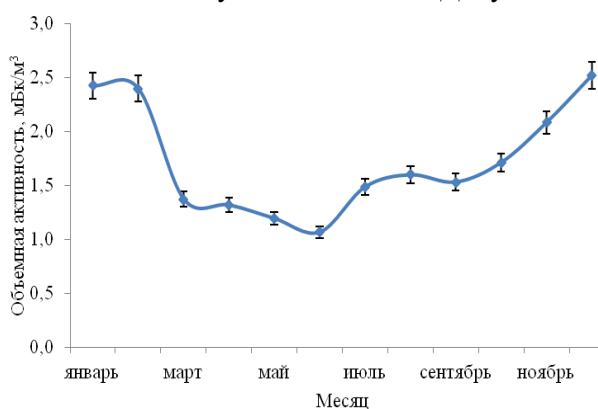


Рис. 4. Усредненное за период 2001-2009 годы сезонное поведение ^{210}Pb

В настоящей работе проведено комплексное исследование связи объемной активности данного космогенного радионуклида с такими метеопараметрами, как: температура воздуха, скорость ветра, количество осадков, относительная влажность, атмосферное давление. В целом, сезонный ход ^7Be повторяет изменение температуры и скорости ветра за период 2001-2009 гг. Имеет место прямая зависимость данных параметров с коэффициентами корреляции 0,61; 0,54 соответственно. Для атмосферного давления и содержания ^7Be наблюдается обратная зависимость с коэффициентом корреляции $k = -0,54$. Такое поведение объясняется тем фактом, что понижение давления обычно сопровождается увеличением осадков и, как следствие, дополнительным вымыванием аэрозолей из приземного слоя атмосферы. Зависимость объемной активности ^7Be в приземной атмосфере от относительной влажности воздуха и количества осадков также обратная. В основном, на максимумы объемной активности ^7Be в приземном слое воздуха приходятся минимумы относительной влажности воздуха и количества осадков коэффициентами корреляции $-0,62$, $-0,57$. В большинстве случаев максимумы объемной активности ^7Be приходятся на период июль-сентябрь с минимальными значениями относительной влажности воздуха (менее 50 %).

В целом, зависимость объемной активности ^{210}Pb от температуры и количества осадков обратная в период 2001-2009 гг. с коэффициентами корреляции $-0,30$; $-0,15$ соответственно. Для относительной влажности, атмосферного давления и скорости ветра наблюдается прямая зависимость с коэффициентами корреляции 0,21; 0,20; 0,25 соответственно. В большинстве случаев максимумы объемной активности ^{210}Pb приходятся на период ноябрь-январь с максимальными значениями относительной влажности воздуха (более 50 %). Это связано с тем, что в условиях г. Ростова-на-Дону имеет место значительная техногенная составляющая в общем загрязнении ^{210}Pb приземного слоя воздуха. В отопительный сезон, даже при

значительном количестве осадков (и, как следствие, повышенной влажности воздуха) имеет место поступление данного радионуклида в атмосферу города.

На рис. 5. показана зависимость объемной активности ^7Be от объемной активности ^{210}Pb в г. Ростов-на-Дону.

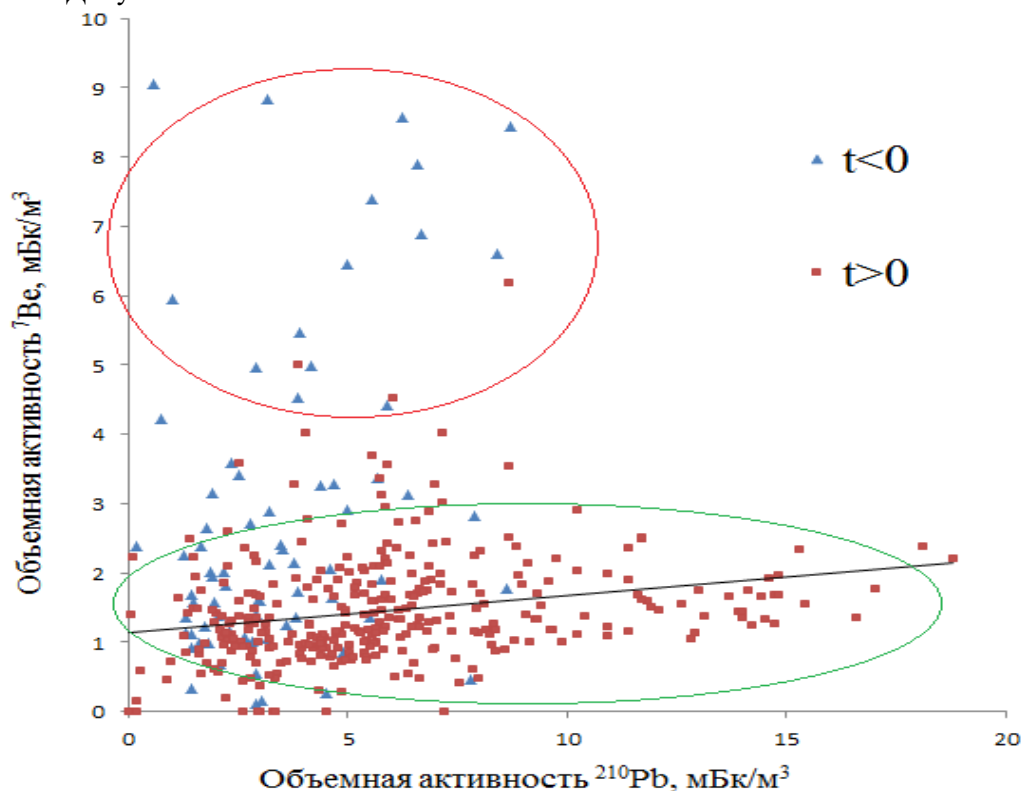


Рис. 5. Зависимость объемной активности ^{210}Pb от объемной активности ^7Be в г. Ростов-на-Дону

В целом, в работе проанализировано содержание ^{210}Pb и ^7Be в атмосферных аэрозолях г. Ростова-на-Дону за период 2001-2009 гг. Среднее содержание ^7Be в атмосфере г. Ростова-на-Дону варьируется в достаточно широких пределах (0,2...27) мБк/м³, при средней, за весь период наблюдений активности 5,4 мБк/м³. Объемная активность ^{210}Pb в атмосферных аэрозолях составляет (0,1...9,0) мБк/м³, при среднем содержании – 1,7 мБк/м³.

В сезонном распределении объемной активности ^7Be отмечается широкий максимум в весенне-летний период и минимум – в зимний. Для ^{210}Pb характерен максимум объемной активности зимой.

Анализ взаимного поведения объемных активностей ^7Be и ^{210}Pb показал, что данные радионуклиды ведут себя схожим образом только в весенне-летний период (с апреля по октябрь). Поэтому совместно ^7Be и ^{210}Pb можно использовать в качестве трассеров атмосферных процессов только в летний период.

Исследование выполнено в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Список литературы

1. Ioannidou A. et al. // Applied Radiation and Isotopes. 2005. Vol. 63. P. 277 – 284.
2. Ali N. et al. // Atmospheric Environment. 2011. Vol. 45. P. 5699 - 5709.

СИСТЕМА ЦТС: ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ ЮЖНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА (2008–2015 г.г.)

С.И. Дудкина

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090
Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: s.i.dudkina@yandex.ru

В работе представлен обзор детальных с малым концентрационным шагом ($\Delta x = 0.0025$ – 0.025 в разных областях фазовой диаграммы) исследований твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, проводимых в отделе активных материалов (в настоящее время отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий) НИИ физики ЮФУ, результаты которых опубликованы в 2008–2015 годах.

PZT SYSTEM: a REVIEW of PUBLICATIONS of SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY (2008–2015 g.g.)

S.I. Dudkina

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

The paper presents a review of detailed studies of solid solutions of the system $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ with small concentration step ($\Delta x = 0.0025$ – 0.025 in different regions of the phase diagram), which were conducted in the Department of active materials (currently the Department of intelligent materials and nanotechnology) of Research Institute of Physics of Southern Federal University and their results were published in 2008-2015 g.g.

Бинарная система $(1-x)\text{PbZrO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС) имеет большое практическое значение и в настоящее время как основа для разработки новых высокоэффективных композиционных материалов благодаря своим уникальным свойствам: широкому изоморфизму, определяющему полную растворимость компонентов в интервале $0.00 \leq x \leq 1.00$ [1–3], позволяющему целенаправленно варьировать соотношение компонентов; богатому фазовому наполнению, заключающемуся в наличии антисегнетоэлектрического (АСЭ) – СЭ перехода вблизи PbZrO_3 и двух морфотропных областей ($\text{MO}_{1,2}$), делящих систему на принципиально разные (по свойствам) поля; присутствию в химических композициях ионов с переменной валентностью (Pb, Ti), обуславливающих развитие дефектной ситуации в системе и, как следствие, появление в односимметричных полях нескольких фазовых состояний и областей их сосуществования с локальными экстремумами свойств [4] и, как следствие вышесказанного, формированию областей с различными сочетаниями параметров твердых растворов (ТР), пригодных для разных пьезотехнических применений, «перекрывающих» практически все возможные прикладные направления, например, для взрывных преобразователей энергии, высокочастотных акустоэлектрических преобразователей, пироприемников, дефектоскопов, приборов медицинской диагностики, ультразвуковых излучателей, пьезотрансформаторов, пьезодвигателей, частотно-селективных устройств и др. [5].

В представленной работе дан обзор детальных с малым концентрационным шагом ($\Delta x = 0.0025$ – 0.025 в разных областях фазовой диаграммы (ФД)) исследований ТР системы ЦТС, проводимых в отделе активных материалов (в настоящее время отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий) НИИ физики ЮФУ, результаты которых опубликованы в 2008–2015 годах.

В [6] проведено систематическое исследование керамик ТР системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервале $0.37 \leq x \leq 0.57$ с $\Delta x = 0.0025$ – 0.01 при комнатной температуре. Построена фазовая x - T ($T=25$ °C) диаграмма системы, содержащая в однофазных областях изосимметричные состояния, характеризующиеся различным поведением структурных и электрофизических параметров, а также участки их сосуществования с постоянством объемов элементарных ячеек. При комнатной температуре в изученном интервале концентраций образуются четыре фазы (ромбоэдрическая, Рэ,

псевдокубические, Пск₁, Пск₂, и тетрагональная, Т), пять фазовых состояний (ФС) (Рэ₁, Рэ₂, Рэ₃, Т₁, Т₂), четыре МО (области сосуществования фаз различной симметрии, формирующие Рэ→Т переход), три области сосуществования фазовых состояний (ОСФС). Предполагается дефектная природа возникающих ФС, связанная с образованием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), их упорядочением, поворотами и, как следствие, изменением направления смещений атомов В и кислорода. В области Рэ→Т перехода наблюдается возникновение по меньшей мере двух промежуточных фаз, в силу очень слабых расщеплений линий, идентифицированных как Пск₁, Пск₂. Одна из них скорее всего моноклинная (*Cm*), другая, по-видимому, является кластером тетрагональной фазы (*I4cm*). Наблюдаемая «изрезанность» концентрационных зависимостей электрофизических характеристик ТР обусловлена сложной последовательностью смены фаз и ФС, при этом экстремальные значения параметров достигаются в области сосуществования всех четырех фаз (Рэ, Пск₁, Пск₂, Т). Последнее может быть обусловлено, вероятно, несколькими причинами, включающими в том числе и вращение вектора спонтанной поляризации между направлением [001] тетрагональной к [111] ромбоэдрической фазы, и большую подвижность малоразмерных доменов (нанодоменов), формирующихся в окрестности морфотропного фазового перехода, и кристаллохимические особенности А и В-катионов и структурообразующих октаэдров.

В [7] представлены высокотемпературные рентгенографические исследования ТР системы в интервале $0.37 \leq x \leq 0.57$, по результатам которых построена фазовая x - T ($25 \leq T \leq 650$ °C)-диаграмма системы. При нагреве образцов в окрестности перехода в неполярную кубическую (К) фазу обнаружена область нечеткой симметрии (ОНС), сдвигающаяся в сторону более высоких температур и сужающаяся по мере обогащения системы титанатом свинца. ТР из этой области характеризуются слабыми искажениями и температурно-временной нестабильностью кристаллической структуры. Выделяются три концентрационные области, различающиеся значениями скачка объема ΔV на линии переходов Рэ(Т)→ОНС: при $\sim 0.20 \leq x \leq 0.45$ величины ΔV не превышают погрешностей измерения (± 0.05 Å³), т.е. практически отсутствуют, что свидетельствует о второго рода фазовом переходе (ФП) в СЭ фазу; в интервале $0.45 \leq x \leq 0.50$ наблюдаются колебания $\Delta V_{\text{ОНС}}$ от 0 до -0.2 Å³, что может свидетельствовать о некотором смешанном состоянии ТР, предваряющем ФП первого рода, которые реализуются при $x \sim 0.5$; выше $x \sim 0.5$ ФП – первого рода ($\Delta V > \pm 0.05$ Å³). Возникновение смешанного состояния, вероятно, обусловлено общей пространственной неоднородностью керамик за счет их сложного иерархического строения (кристаллическая структура, области когерентного рассеяния, домены, зерна и др.) и дефектности (точечной, протяженной). Появление вблизи 300 °C в ТР с $x \geq 0.435$ еще одного ФП (или, скорее, нескольких, налагающихся друг на друга и образующих широкую область размытия), по-видимому, связано с рядом изосимметричных превращений из одного ФС в другое при нагреве образцов. Появление трех температурных областей зависимостей обратной диэлектрической проницаемости можно объяснить в рамках термодинамической теории наличием особых линий на ФД системы, обусловленным существованием двух критических Кюри на границе СЭ фаз с К- фазой.

В работах [8-12] представлены результаты комплексных исследований структурных и электрофизических параметров ТР системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в широких концентрационном ($0.00 \leq x \leq 1.00$ с $\Delta x = 0.0025-0.025$), температурном ($10 \leq T \leq 1000\text{K}$), частотном ($10^{-2}-10^7$ Гц) интервалах и при воздействии высоких напряженностей постоянного смещающего и переменного электрического поля.

В [8] выявлена специфика спекания ТР системы ЦТС в зависимости от их состава. Показано, что более низкие значения плотности свойственны крайним компонентам системы, близким к PbZrO_3 , что связано с их кристаллохимическими особенностями (практическим отсутствием вакансий в структуре и термической неустойчивостью PbZrO_3). Немонотонное изменение $\rho_{\text{экл}}$ с максимумами при определенных x связано с локализацией в системе вакансионно-насыщенных МО (Р→Рэ, Рэ→Т) и области диффузного $R3c \rightarrow R3m$ перехода, внутри которых создаются благоприятные условия для диффузии и массопереноса при синтезе и спекании ТР, разброс значений $\rho_{\text{экс}}$ Рэ области связан с большим количеством структурных перестроек в этом концентрационном интервале. Микроструктура керамик ТР, в целом, является довольно однородной, мозаичной, с достаточно плотной упаковкой изометрических кристаллитов в сечении от 3 мкм до 11 мкм, но имеется ряд особенностей, связанных с

компонентным и фазовым составом объектов: образование сфероподобных структур в виде кластеров “пора- одно (или много) слойная зеренная оболочка”, “цепей” крупных, в том числе, вторично рекристаллизованных зерен, “каналов” пор, “колоний” чрезвычайно мелких зерен,

полей аномального роста зерен и пр.; немонотонное изменение $\bar{D}$, подобное зависимости $\rho_{\text{экл}}(x)$. Изменения мультифрактальных параметров зеренной структуры исследованных керамик ЦТС с высокой чувствительностью сигнализируют о процессах фазовых преобразований в ТР.

В [9] установлена последовательность фазовых превращений в керамике системы $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) и построена реальная диаграмма состояний ее ТР при комнатной температуре. Рэ область состоит из пяти однофазных областей ($0.065 < x \leq 0.20$, $0.22 < x \leq 0.24$, $0.26 < x \leq 0.28$, $0.30 < x \leq 0.34$, $0.35 < x \leq 0.36$) и четырех ОСФС ($0.20 < x \leq 0.22$, $0.24 < x \leq 0.26$, $0.28 < x \leq 0.30$, $0.34 < x \leq 0.35$), при этом первая широкая однофазная область включает в себя поля структурных изменений, происходящих на уровне кластеров. Т область состоит из четырех однофазных областей ($0.58 \leq x \leq 0.65$, $0.725 < x \leq 0.75$, $0.775 < x \leq 0.925$, $0.95 < x \leq 1.0$) и трех ОСФС ($0.65 < x \leq 0.725$, $0.75 < x \leq 0.775$, $0.925 < x \leq 0.95$), при этом ТР с $x=0.80$ отличается наибольшей устойчивостью структуры. Наблюдаемая периодичность процессов фазообразования в Рэ- и Т- областях объясняется реальной (дефектной) структурой керамик ТР системы ЦТС, во многом, связанной с переменной валентностью ионов Ti и, как следствие, с образованием, накоплением, упорядочением точечных дефектов – кислородных вакансий и исключением их кристаллографическим сдвигом.

На основе высокотемпературных рентгенографических исследований системы $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) в [10] построена полная фазовая x - T - диаграмма ТР, которой свойственны особенности, обусловленные реальной структурой керамик:

- изрезанность линии ФП в параэлектрическое состояние, в большей степени в области Рэ→Т превращения;
- возникновение при $0.20 \leq x \leq 1.0$ промежуточной ОНС, предваряющей переход в неполярную К-фазу при повышении температуры;
- формирование двух МО: сужающейся (Р→Рэ) и расширяющейся (Рэ→Т) по мере повышения температуры;
- насыщенность односимметричных фрагментов ФД областями сосуществования фазовых состояний.

Поля гомогенности реальных твёрдых растворов системы содержат линии межфазных границ нового типа, свидетельствующие о преобладающих в Рэ- области внутрифазовых превращениях, проявляющихся в наличии двух и более значений параметров ячейки (при сохранении глобальной симметрии кристаллической решетки).

В [11] исследованы керамики ТР системы $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) в широком диапазоне температур ($10 \leq T \leq 1000\text{K}$) и частот переменного электрического поля ($10^{-2} \text{ Гц} \leq f \leq 10^7 \text{ Гц}$). Выделено несколько групп ТР, отличающихся немонотонным «поведением» диэлектрических параметров в области криогенных температур и при $T > 300\text{K}$, обусловленных как дефектной ситуацией, так и полиморфизмом ТР. Установлена корреляция релаксационного процесса в ТР $\text{PbTi}_{0.495}\text{Zr}_{0.505}\text{O}_3$ в интервале температур ($100 \dots 300$)К с изменениями структурных характеристик. Дисперсионные характеристики свойств ТР системы ЦТС при $T=(300 \div 1000)\text{K}$ имеют ряд особенностей, позволивших выделить пять концентрационных групп ТР ($0.00 < x \leq 0.12$, $0.12 < x \leq 0.37$, $0.37 < x \leq 0.43$, $0.43 < x \leq 0.505$, $0.505 < x \leq 1.0$), отличающихся термочастотным поведением. Дисперсия ε' в окрестности ФП обусловлена тремя основными причинами, каждая из которых приоритетна в «своем» температурном и концентрационном интервале и обусловлена движением дефектов, образующихся в момент ФП из кубической в низкосимметричную фазу (при повышенных T); кластеров последней, возникающих в недрах парафазы; вакансий, образующихся при восстановлении ионов с переменной валентностью (в основном, Ti).

Результаты исследований ТР системы $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) в широком диапазоне напряженностей постоянного смещающего и переменного электрического поля ($0 \text{ кВ/см} \leq E \leq 30 \text{ кВ/см}$) представлены в [12]. Установлены закономерности изменения физических свойств объектов в широком интервале концентраций компонентов и напряженностей

электрического поля. Определены три типа зависимостей реверсивной диэлектрической проницаемости объектов, обусловленных различной степенью сегнетожесткости ТР и их разным положением на ФД. Установлено, что появление Р(Е)- петель с “перетяжкой” не связано с эффектом старения образцов, а, скорее, обусловлено их разным фазовым наполнением. В формировании деформационных, поляризационных и реверсивных свойств ТР системы существенную роль играет степень их сегнетожесткости, усиливающаяся по мере увеличения концентрации титаната свинца.

В [13] установлено, что с ростом x происходит периодическое изменение фазового состава ТР системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), скорости уменьшения объема ячейки, электрофизических параметров и плотности. Разработан феноменологический подход к описанию поведения однородного параметра деформации в окрестности морфотропного фазового перехода (МФП), выводы которого согласуются с экспериментальными данными. Немонотонный характер изменений электрофизических параметров обусловлен различным вкладом в их формирование спонтанной деформации, преобладающей в Т- фазе, и доменных переориентаций, отличных от 180° -ных, – в Рэ- фазе. Обнаружен различный характер изменений мультифрактальных параметров микроструктуры керамических объектов при образовании кластеров новой фазы, возникновении новых ФС, в ОСФС и МФП. Выявлено усиление роли дефектов как концентраторов механических напряжений в Т- области системы. Подтверждены данные других авторов о том, что в интервале $0.11 < x \leq 0.12$ появляются кластеры Т- фазы, и высказано предположение о том, что в интервале $0.675 < x < 0.80$ появляются кластеры Рэ- фазы.

В [14] по результатам детальных (с малым концентрационным шагом) высокотемпературных ($25 \leq T \leq 700$ °С) рентгеноструктурных исследований уточнены границы фазовых состояний и областей их сосуществования в Рэ- области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в интервале концентраций $0.07 < x \leq 0.36$ и линия фазового перехода $R3c \rightarrow R3m$ по высокотемпературным измерениям частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов, f_r . Показано, что в диапазоне $0.07 \leq x \leq 0.20$ линия $R3c \rightarrow R3m$ перехода практически совпадает с общепринятой, а в интервале $0.20 < x \leq 0.36$ отличается от нее немонотонным поведением, в соответствии с границами ФС и областями сосуществования последних. Обнаружена высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$. Проведено сопоставление полученных данных с результатами рентгеноструктурных исследований и определена линия перехода из области сосуществования Р и Рэ₁ фаз, находящихся в кластеризованном состоянии, в однофазную – Рэ₁ в интервалах концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур (200–250) °С. Построена полная фазовая x - T диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($T = 25\text{--}700$ °С, $0.00 \leq x \leq 1.00$) с учетом полученных результатов. Изучены дисперсионные спектры твердых растворов при вариации частоты измерительного электрического поля в интервале (25– 10^6) Гц и показано, что изменение дисперсионных спектров ТР с ростом x обусловлено особенностями фазовой картины, отмечена существенная роль дефектной (реальной) структуры ТР в их формировании.

Высказанное в [9, 13] предположение о том, что в интервале концентраций $0.11 \leq x \leq 0.12$ в Рэ- области образуются кластеры Т- фазы, а в интервале $0.675 < x < 0.800$ возникают кластеры Рэ- фазы подтверждено в работе [15], в которой рассчитаны и построены зависимости величин микродеформаций, $\Delta d/d$, от концентрации титана в Рэ- и Т- областях ФД системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Определение величины микродеформации ($\Delta d/d$, где d – межплоскостное расстояние) в зависимости от концентрации компонентов ТР являются наиболее информативным методом выявления кластерной структуры. На основе анализа полученных зависимостей $\Delta d/d(x)$ сделано заключение, что в Рэ- области ФД кластеры Т- фазы появляются в интервале $0.11 < x < 0.12$, а в Т- области кластеры Рэ- фазы появляются в интервале $0.725 < x < 0.750$. Изученные дисперсионные спектры относительной диэлектрической проницаемости ТР при частоте измерительного поля 25– 10^6 Гц в исследуемых концентрационных интервалах и анализ зависимостей глубины дисперсии $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)$ от x показал их полное соответствие развитию кластерной структуры в ТР.

Полученные в рассмотренных работах результаты представляют научный интерес и их целесообразно использовать при анализе закономерностей формирования макроскопических свойств керамики на основе системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и при разработке материалов для пьезотехнических устройств, работающих в различных температурных и частотных диапазонах.

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Shirane G., Suzuki K. Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ // J. Phys. Soc. Jpn. 1952. V. 7. P. 333–337.
2. Sawaguchi E. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. P. 615–629.
3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. – 288 с.
4. Титов С.В., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Дудкина С.И., Клевцов А.Н. Влияние кристаллохимических особенностей на электрические свойства титаната свинца // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. С. 849–856.
5. Резниченко Л.А., Андриюшина И.Н., Шилкина Л.А., Андриюшин К.П., Дудкина С.И., Разумовская О.Н. Особенности структуры и макроотклики композиционных материалов на основе твердых растворов системы цирконата-титаната свинца // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 2. С. 59–66.
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., Андриюшина И.Н. Фазообразование в приморфотропной области системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твердых 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., Андриюшина И.Н. Фазовая x - T диаграмма реальных твердых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($0.37 \leq x \leq 0.57$) // ФТТ. 2008. Т. 50. №8. С. 1469–1475.
8. 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 ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 1.0$): specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 1. P. 753–761.
9. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 2. P. 1285–1292.
10. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., and Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature x-ray diffraction studies. Complete x - T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 3. P. 2889–2901.
11. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shmitko I.M., Shilkina L.A., Andrushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): Dielectric response in solid solutions in wide temperature ($10 \leq T \leq 1000\text{K}$) and frequency ($10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^7 \text{ Hz}$) ranges (Part 4) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 4. P. 3979–3986.
12. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andrushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The dependences of electrophysical properties of solid solutions on the electric field strength and component concentration (Part 5) // Ceramics International. 2013. С 39. № 7. P. 7635–7640.
13. Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андриюшина И.Н., Резниченко Л.А., Андриюшин К.П., Титов С.В., Шабанов В.М., Разумовская О.Н. Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 712–726.
14. Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Андриюшина И.Н., Юрасов Ю.И., Андриюшин К.П., Разумовская О.Н. Уточненная фазовая картина ромбоэдрической области x - T диаграммы системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и особенности диэлектрических спектров ее твердых растворов // ФТТ. 2015. Т. 57. № 12. С. 70–79.
15. Шилкина Л.А., Гринь П.Г., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Юрасов Ю.И., Разумовская О.Н. Формирование кластерной структуры в системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ // ФТТ. 2015 (в печати).

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДЕТЕКТОРА НЕЙТРОНОВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

И.А. Ермаков¹, В.В. Сташенко², В.А. Чаплин², Е.А. Бураева²

¹*Физический факультет Южного федерального университета, 3344090, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д.5, e-mail: ivanermakov9459@gmail.com*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: z_machine@mail.ru*

В работе выполнены разработка, изготовление, наладка, испытания и калибровка нейтронного монитора для регистрации нейтронного потока в приземном слое воздуха земли. Нейтронный монитор создан на основе сцинтилляционного детектора с кристаллом NaI(Tl), размером Ø150x100 мм. Метод регистрации нейтронов основан на активации нейтронным потоком элементов, находящихся в составе сцинтиллятора, с последующей регистрацией выхода гамма квантов в объеме этого же сцинтиллятора. По результатам калибровки, временная нестабильность цены канала составила 0.9%, начала отсчета – 10.7% за счет температурной нестабильности постоянного смещения напряжения в усилительном тракте. Эффективность регистрации гамма-квантов по линии 2 МэВ составила 53%, разрешающая способность по линиям 344,3 кэВ и 1408 кэВ – 8,4% и 6,2% соответственно, что достаточно для регистрации и выделения линий γ -излучения, сопутствующего активации ^{127}I и ^{23}Na .

I.A. Ermakov¹, V.V. Stashenko², V.A. Chaplin², E.A. Buraeva²

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: ivanermakov9459@gmail.com*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: z_machine@mail.ru*

In present work development, construction, setup, checkout and calibration of neutron monitor for atmospheric neutrons registration were carried out. Neutron monitor was constructed on the base of scintillation detector with NaI(Tl) crystal of size Ø150x100mm. Neutron detection is based on activation of elements of scintillation crystal by neutron flux with further registration of gamma quanta emission inside the same scintillation crystal. At the result of calibration temporary instability of channel value amounted 0.9% and temporary instability of start point amounted 10.7%. Detection efficiency of gamma quanta of 2 MeV amounted 53%. Energy resolution of 344.3 keV and 1408 keV lines are 8.4% and 6.2% respectively/ That is enough to detect and discriminate gamma radiation lines emerging due to activation ^{127}I and ^{23}Na .

Естественный фон гамма-излучения и нейтронов в атмосфере у поверхности земли и его временные вариации необходимо учитывать при исследовании (контроле) радиационной обстановки на определенной территории и вокруг радиационно-опасного объекта, в том числе при создании Единой государственной автоматизированной системы контроля (ЕГАСКРО), при контроле радиоактивности атмосферы, при поиске и разведке полезных ископаемых на основе регистрации ядерных излучений и при исследовании космических лучей (КЛ).

Для регистрации нейтронного потока в приземном слое воздуха земли в НИИ физики Южного федерального университета (ЮФУ) был разработан и изготовлен нейтронный монитор, способный регистрировать медленные и тепловые нейтроны, осуществлять непрерывную автоматическую запись спектров на протяжении длительных промежутков времени (до полугода). Данный монитор будет включен в систему контроля радиоактивности приземного слоя воздуха г. Ростова-на-Дону (Аспирационную станцию ЮФУ).

Метод регистрации нейтронов основан на активации нейтронным потоком элементов, находящихся в составе сцинтиллятора, с последующей регистрацией выхода гамма квантов в объеме этого же сцинтиллятора, а так же в объеме конвертора из 10В. Активация $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$ –

442,9 кэВ (14,3%), $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ – 1368,5 кэВ (100%) и 2754,1 кэВ (99,9%). Метод пригоден для регистрации медленных и тепловых нейтронов.

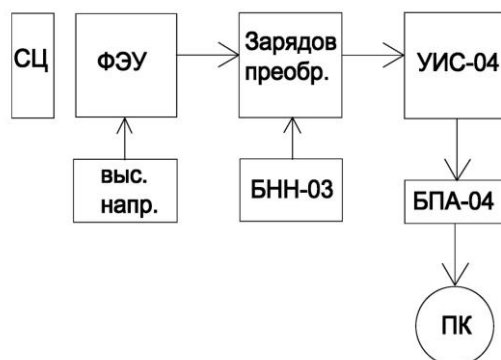


Рис. 1. Блок-схема нейтронного монитора

Нейтронный монитор, блок-схема которого показана на рис. 1 создан на основе сцинтилляционного детектора с кристаллом NaI(Tl), размером Ø150x100 мм, фотоэлектронным умножителем ФЭУ 49-Б. В состав детектора входят зарядовый преобразователь, импульсный спектрометрический усилитель УИС-04, блок напряжения низковольтный БНН-03, высоковольтный блок питания БНВ-15, анализатор спектра БПА-04, соединяемый с персональным компьютером посредством USB-интерфейса.

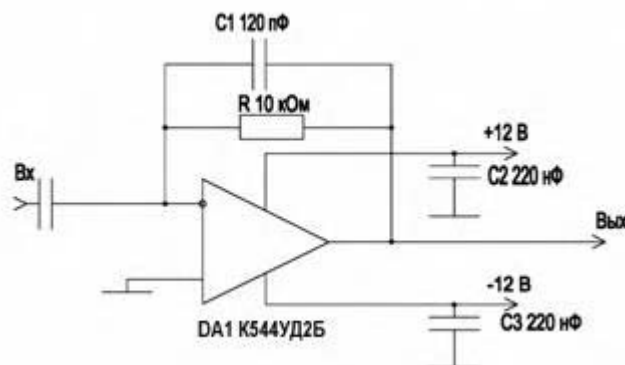


Рис. 2. Схема электрическая принципиальная зарядового преобразователя

Большой габаритный размер кристалла сцинтиллятора обуславливает некоторые технические решения, примененные в разработанном нейтронном мониторе, а именно выбор фотоэлектронного умножителя ФЭУ-49Б с размером фотокатода, сопоставимым с габаритами кристалла сцинтиллятора. Использование длинной линии (1,5 м и более) для передачи сигнала с ФЭУ потребовало установки активного элемента на выходе ФЭУ, в роли которого выступает зарядовый преобразователь, приведенный на рис. 2, выполняющий одновременно функцию формирователя импульса длительностью около 1,5 мкс, что достаточно для получения гладкого импульса и не приводит к существенным просчетам ввиду малой загрузки детектирующего тракта по входу. Импульсный усилитель, наряду с источником высокого напряжения, позволяет подобрать совокупное усиление детектирующего тракта, обеспечивающее регистрацию необходимых линий гамма-излучения в пределах динамического диапазона анализатора импульсов. Питание ФЭУ осуществляется высоким положительным напряжением, что приводит к необходимости использования разделительного конденсатора на входе зарядового усилителя, но снижает темновой ток и уменьшает требования к изоляции корпуса и фотокатода ФЭУ от корпуса детектора, так как в такой схеме включения фотокатод обладает нулевым потенциалом.

В ходе наладки были подобраны высокое напряжение питания ФЭУ, обеспечивающее режим работы ФЭУ на линейном участке счетной характеристики, усиление детектирующего

тракта и режим работы амплитудного анализатора импульсов, обеспечивающие измерение амплитудного спектра в диапазоне энергий от 200 до 1500 кэВ.

Для калибровки нейтронного монитора использовались стандартные источники гамма-излучения $^{137}\text{Cs}+^{40}\text{K}$ и $^{152}\text{Eu}+^{137}\text{Cs}$. Их спектры приведены на рис. 3 и 4, соответственно. Калибровочные источники изготовлены и аттестованы централизованно Всероссийским научно-исследовательским институтом физико-технических и радиационных измерений (ВНИИ ФТРИ, Московская область пос. Менделеево). Для каждого калибровочного источника определены: активность радионуклида, насыпная плотность и погрешность аттестации активности.

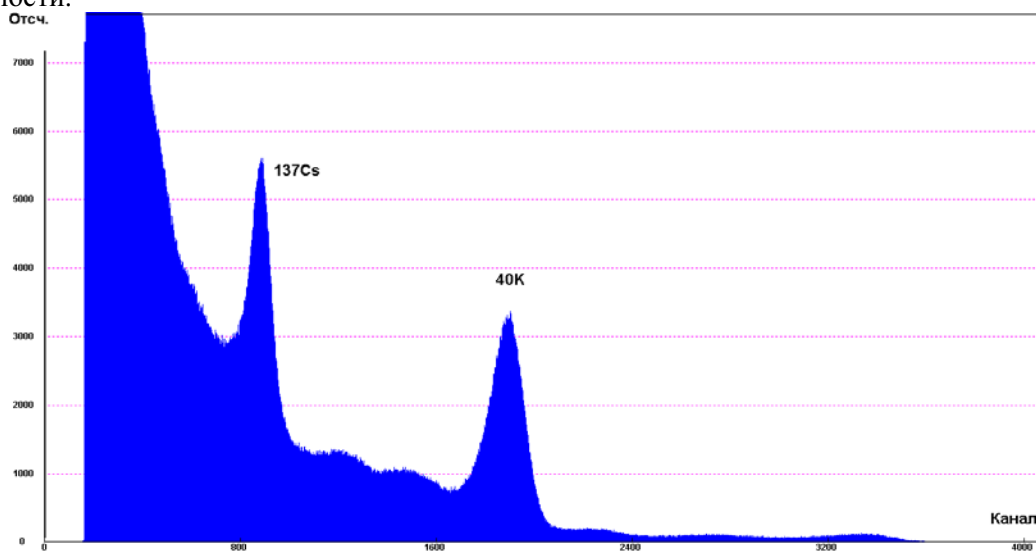


Рис. 3. Спектр источника $^{137}\text{Cs}+^{40}\text{K}$ (приблизительно)

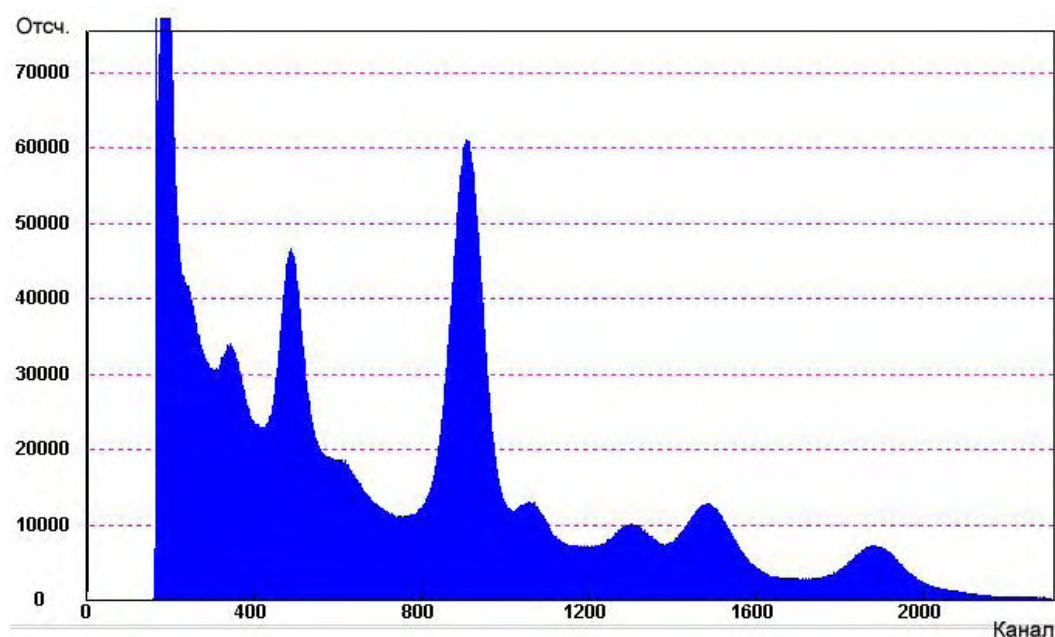


Рис. 4. Спектр источника $^{152}\text{Eu}+^{137}\text{Cs}$

Измерения калибровочных источников проводились в течение двух недель с интервалом в 4 дня для получения данных о временном дрейфе характеристик нейтронного монитора за длительные промежутки времени.

В таблице 2 представлен спектральный состав источников излучения и выделены линии, по которым проводилась калибровка. Для надежной идентификации линий источника $^{152}\text{Eu}+^{137}\text{Cs}$, предварительно проводилась примерная калибровка по двум линиям источника $^{137}\text{Cs}+^{40}\text{K}$.

Таблица 2. Спектральный состав излучения калибровочных источников

Радионуклид ($T_{1/2}$ лет)	Энергия квантов, кэВ	Интенсивность излучения
^{152}Eu (13.5)	121.8	0.2837
	244.7	0.0753
	344.3	0.2657
	411.1	0.0238
	444.0	0.0312
	778.9	0.1297
	867.4	0.0421
	964.1	0.1463
	1112	0.1354
	1408	0.2085
^{137}Cs (30)	661.6	0.852
^{40}K ($1,248 \cdot 10^9$)	1460	0.1067

В ходе испытаний был обнаружен временной дрейф цены канала и начала отсчета энергетической шкалы, обусловленные температурной нестабильностью коэффициента усиления ФЭУ и детектирующего тракта и постоянного смещения напряжения в усилительном тракте. На рис. 5 приведены калибровочные функции, полученные по четырем последовательным измерениям.

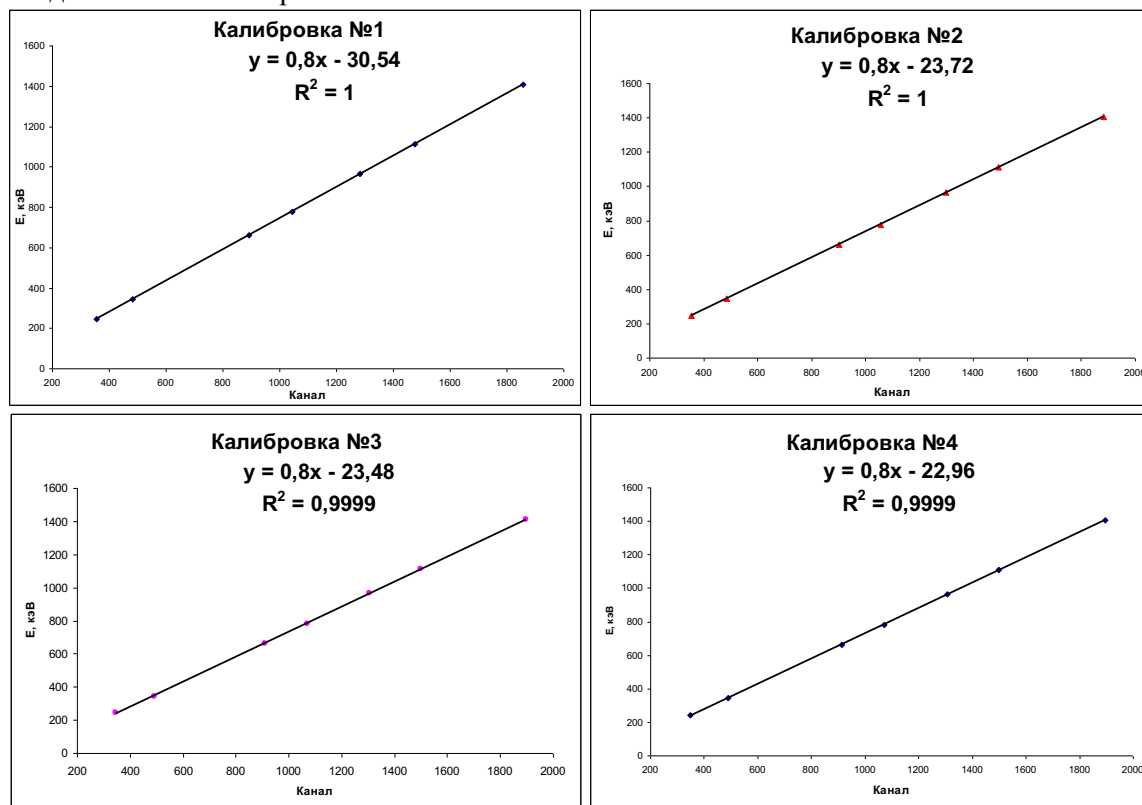


Рис. 5. Калибровочные функции нейтронного монитора вида $a \cdot x + b$, где a – цена канала, b – начало отсчета

Временная нестабильность цены канала составила 0.9%, начала отсчета - 10.7%. Эффективность регистрации гамма-квантов по линии 2 МэВ составила 53%, разрешающая способность по линиям 344,3 кэВ и 1408 кэВ – 8,4% и 6,2% соответственно, что достаточно для регистрации и выделения линий γ -излучения, соответствующего активации ^{127}I и ^{23}Na . Детектор нейтронов к установке и эксплуатации.

Работа проведена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (субсидия № 3.1137.2014К).

**СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИССИПАТИВНЫЕ
СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ
(1-x)NaNbO₃ – xCa₂Nb₂O₇ И (1-x)NaNbO₃ – xSr₂Nb₂O₇**

**М.С. Закриева¹, Л.А. Шилкина¹, И.А. Вербенко¹, В.А. Алешин¹, А.Г. Абубакаров¹,
О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина¹, Л.А. Резниченко¹.**

¹ Научно-исследовательский институт физики ЮФУ (Ростов-на-Дону)

e-mail: cherrymal@yandex.ru

Рассмотрены структура, микроструктура, электрофизические и диссипативные свойства твердых растворов бинарных систем (1-x)NaNbO₃ – xCa₂Nb₂O₇ и (1-x)NaNbO₃ – xSr₂Nb₂O₇ (0,0 ≤ x ≤ 1,0). Выявлены особенности диэлектрических характеристик рассматриваемых объектов и установлена их связь с фазовой картиной систем.

**STRUCTURE, MICROSTRUCTURE, ELECTRICAL AND DISSIPATIVE PROPERTIES OF
SOLID SOLUTIONS OF BINARY SYSTEMS
(1-x) NaNbO₃ - xCa₂Nb₂O₇ AND (1-x) NaNbO₃ - xSr₂Nb₂O₇**

*M.S. Zakrieva¹, L.A. Shilkina¹, I.A. Verbenko¹, V.A. Aleshin¹, A.G. Abubakarov¹, O.N. Razumovskaya¹,
S.I. Dudkina¹, L.A. Reznichenko¹.*

¹ Research Institute of Physics, Southern Federal University (Rostov-on-Don)

e-mail: cherrymal@yandex.ru

Examined the structure, microstructure, electrical and dissipative properties of the solid solutions of binary systems (1-x) NaNbO₃ - xCa₂Nb₂O₇ and (1-x) NaNbO₃ - xSr₂Nb₂O₇ (0,0 ≤ x ≤ 1,0). The features of the dielectric characteristics of the objects and their relation to the phase diagram of the systems.

Введение

Потребности высокотемпературной пьезотехники определяют необходимость разработки сегнетоэлектрических материалов с ультравысокими температурами Кюри, T_C. Таковыми являются пирониобаты стронция (Sr₂Nb₂O₇) и кальция (Ca₂Nb₂O₇) с T_C, соответственно, равными 1350°C и 1830°C. Данные соединения относятся к веществам со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС). В настоящее время известны два класса сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС). К первому относятся вещества с общей химической формулой A_{n-1}Bi₂B_nO_{3n+3} (A=Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Na⁺, K⁺; B=Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, Fe³⁺), ко второму – соединения кислородно-октаэдрического типа с общей формулой A_nB_nX_{3n+2}.

В настоящей работе рассмотрены твердые растворы (ТР) бинарных систем (1-x) NaNbO₃ - xCa₂Nb₂O₇ и (1-x) NaNbO₃ - xSr₂Nb₂O₇. В указанной системе NaNbO₃ – антисегнетоэлектрик со структурой типа перовскита, элементарная ячейка (при комнатной температуре) ромбическая, пространственная группа Pbma. Ca₂Nb₂O₇, Sr₂Nb₂O₇ – сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой, принадлежащие гомологическому ряду с общей химической формулой A_nB_nO_{3n+2} (n-толщина перовскитового слоя, равная количеству октаэдров BO₆), элементарные ячейки – ромбические, пространственная группа Cmc2₁. Интерес к изучению названных систем обусловлен неизоструктурностью крайних компонентов и, как следствие, возможностью образования фаз с уникальными электрическими свойствами, а также эти среды перспективны и как основы для создания экологически безопасных материалов, так как не содержат элементов, входящих в перечень токсичных (например, свинец).

Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования корреляционных связей состав-структура-термодинамическая предыстория-микроструктура-свойства в ТР бинарных систем на основе пирониобатов кальция и стронция.

Объекты. Методы получения и исследования образцов.

Объектами настоящего исследования выступили керамические ТР состава $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с $0,0 \leq x \leq 1,0$; $\Delta x = 0,05$.

Все образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза, с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Подбор температур проводили на серии проб с промежуточным контролем фазового состояния.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП (FeK_α -излучение; Mn -фильтр; FeK_β -излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам [1]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0,002 \div 0,004) \text{ \AA}$; угловых $\Delta \alpha = 3'$; объема $\Delta V = \pm 0,05 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V \cdot 100\% = 0,07\%$).

Определение измеренной ($\rho_{\text{изм.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан [2]. Плотность рассчитывали по формуле $\rho_{\text{изм.}} = (\rho_{\text{окт}} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 + m_4)$, где $\rho_{\text{окт}}$ – плотность октана, m_1 – масса сухой заготовки, m_2 – масса заготовки, насыщенной октаном, m_3 – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, m_4 – масса подвеса для заготовки.

Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1,66 \cdot M/V$, где M – вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в $\text{\AA}^3$. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{изм.}} / \rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$.

Выявление микроструктуры производилось с помощью оптического микроскопа Neophot на специально приготовленных аншлифах. Для визуализации поликристаллического строения керамик использовалась высокотемпературная процедура термического травления, при этом температура, $T_{\text{тр}}$, выбиралась ниже $T_{\text{сп}}$ на $(50-100)^\circ\text{C}$, а время выдержки, $\tau_{\text{тр}}$, при $T_{\text{тр}}$ (определялось экспериментально) и чаще всего было равным $(1-2)$ мин. Такая обработка осуществлялась в изотермических условиях.

Для измерений диэлектрических характеристик готовили образцы в виде дисков диаметром (ϕ) 10 мм и высотой (h) 1 мм с нанесенными на плоские поверхности электродами из серебряносодержащей пасты.

Исследования зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 от температуры, на различных частотах f переменного электрического измерительного поля проводили с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4980A в интервалах температур $(25-600)^\circ\text{C}$ и частот $25\text{ Гц} - 1\text{ МГц}$.

Для исследования диссипативных свойств объектов использовалась установка на основе векторного анализатора цепей PNA E8363B компании Agilent Technologies (диапазон измерительных частот $f = 10\text{ МГц} - 40\text{ ГГц}$).

Экспериментальные результаты и обсуждения.

На рис. 1 приведены рентгенограммы соединений $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, соответственно, анализ которых позволяет говорить о том, что соединения соответствуют исследуемой структуре.

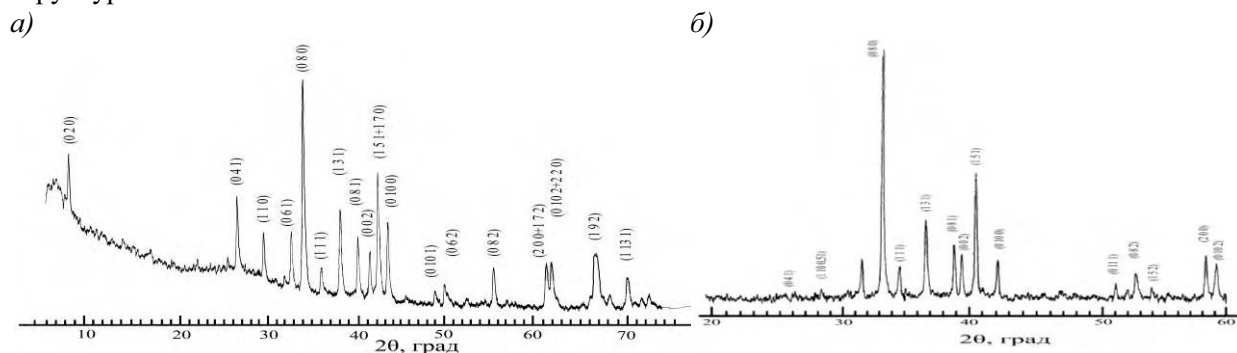


Рис. 1 Рентгенограммы соединений $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (б).

По данным рентгенографического исследования были определены фазовые диаграммы исследованных систем (рис. 2), на которых отмечены типы микроструктуры, наблюдавшиеся в керамиках. Определены области значений x , где сосуществуют оба типа микроструктур (“квазиморфотропные” области).

В обеих системах при $0 \leq x \leq 0,2$ образуются ТР со структурой типа перовскита, симметрия которых, по мере увеличения x , изменяется от ромбической (Р) с учетверенной моноклинной подъячейкой (М4) до кубической со сверхструктурой (К2), далее – без нее (К). Выделяются 2 области со смешанным типом структур, в том числе, сочетающие моноклинные ячейки различной мультиплетности.

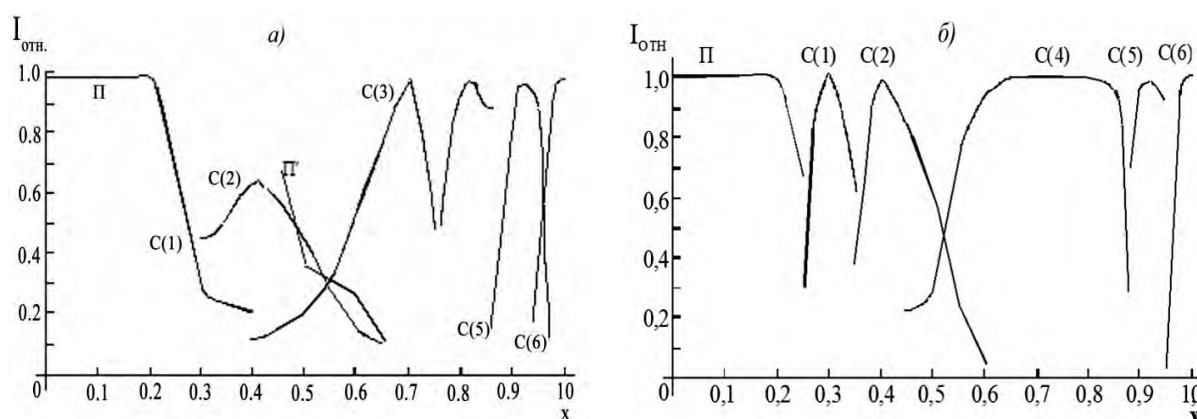


Рис.2 Фазовые диаграммы систем $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (а), $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (б).

С продвижением «вглубь» систем перовскитовая структура сменяется слоистой (с) с различными значениями n . Чередование слоистых фаз, кристаллизующихся в виде самостоятельных форм при $x = 0,33$ (C(1), $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{19}$, $b = 60,14 \div 60,85 \text{ \AA}$, $n = 12$), $0,40$ (C(2), $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{11}$, $b = 52,24 \div 53,3 \text{ \AA}$, $n = 10$), $0,67$ (C(3), $\text{NaCa}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{10}$, $b = 37,7 \text{ \AA}$, $n = 6$), $0,80$ (C(4), $\text{NaCa}(\text{Sr})_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$, $b = 32,1 \div 32,8 \text{ \AA}$, $n = 5$), $0,89$ (C(5), $\text{NaCa}(\text{Sr})_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$, $b = 58,8 \div 59,5 \text{ \AA}$, $n = 4,5$), $1,0$ (C(6), $\text{NaCa}(\text{Sr})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $b = 26,0 \div 26,9 \text{ \AA}$, $n = 4$), сопровождается уменьшением n .

В целом, картина фазовых состояний в обеих системах практически одинакова, за исключением того, что в системе с $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ структуры C(1) и C(2) сосуществуют с другими, образуя многофазные области, а в системе с $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в интервале $0,6 < x < 0,85$ формируется фаза переменного состава на основе соединений C(3) и C(4).

В таблицах 1,2 представлены результаты рентгенофазового анализа ТР бинарных систем $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, полученных при различных технологических режимах

Видно влияние $T_{\text{сп}}$ и времени выдержки $\tau_{\text{сп}}$ на структурные характеристики образцов. Так, например, образец № 9 (таблица 5) при $T_{\text{сп}} = 1220 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_{\text{сп}} = 2$ и $2,5$ часа имеет ромбическую структуру с удвоенной моноклинной подрешеткой (Р(М₂)), а при $\tau_{\text{сп}} = 3$ часа наблюдается ромбическая структура с учетверенной и удвоенной моноклинной подъячейкой (Р(М₄ + М₂)). При $T_{\text{сп}} = 1240 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_{\text{сп}} = 2$ часа видим образование двух фаз: ромбической с учетверенной по оси b моноклинной подрешеткой и кубической с удвоенными параметрами перовскитовой ячейки (Р(М₄) + К₂). Увеличение времени выдержки на 1 час без изменения $T_{\text{сп}}$ приводит к исчезновению кубической фазы и остается ромбическая структура с учетверенной моноклинной подъячейкой и, вновь образовавшейся, удвоенной моноклинной подъячейкой (Р(М₄ + М₂)). Увеличение $T_{\text{сп}}$ на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию ромбической структуры с удвоенной моноклинной подъячейкой (Р(М₂)). Таким образом можно сделать вывод о влиянии условий получения материала на его структуру и тем самым говорить о формировании корреляционных связей термодинамическая предыстория – структура.

Исследования плотностей керамик показали что относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$) составила $\sim 95\%$, что свидетельствует о высоком качестве полученных образцов [3].

Таблица 1. Данные РФА для системы $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в перовскитовой области ($0 \leq x \leq 0,20$)

№ п/п	Сост ав (х)	$T_{\text{ср}} - t, ^\circ\text{C}$	фаз. сост.	Сим- метрия	Параметры перовскитной ячейки					$\bar{a}^*$ теор., Å	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
					$a=c$, Å	b , Å	$\square$, угл. град	$\square$	$V, \text{Å}^3$	$\bar{a}_{\text{эксп}}$, Å			
1	чист	1220-2,5	4% NaNb_3O_8	P(M_4)	3,912	3,883	90,67	0,008	59,42	3,9023	4,32	4,61	94
		1240-2	2% NaNb_3O_8	P(M_4)	3,912	3,884	90,67	0,0083	59,45	3,9028	4,33	4,60	94
		1260-2,5	Сл NaNb_3O_8	P(M_4)	3,913	3,884	90,64	0,008	59,48	3,9034	4,40	4,60	95
2	0,025	1220-2,5	чист	P(M_4+M_2)	3,911	3,887	90,60	0,0073	59,44	3,903	4,43	4,62	96
		1220-3	чист	P(M_4)	3,912	3,884	90,61	0,0071	59,43	3,902	4,38	4,62	95
		1240-3	чист	P(M_4+M_2)	3,913	3,884	90,62	0,0080	59,47	3,903	3,83	4,62	83
3	0,05	1220-2,5	чист	P(M_4+M_2)	3,916	3,887	90,62	0,008	59,62	3,906	3,81	4,63	82
		1220-3	чист	P(M_4)	3,909	3,887	90,60	0,007	59,40	3,902	4,30	4,64	93
		1240-3	чист	P(M_4)	3,911	3,886	90,61	0,007	59,45	3,903	4,21	4,64	91
4	0,10	1220-2,5	чист	P(M_2) + ПСК	3,918	3,889	90,48	0,007	59,71	3,908	3,52	4,64	76
		1240-3	чист	P(M_4)	3,911	3,892	90,56	0,006	59,52	3,904	4,19	4,65	90
		1260-3	чист	P(M_4+M_2)	3,909	3,889	90,58	0,0068	59,42	3,902	4,67	4,66	100
5	0,125	1260-3	Чист	P(M_4+M_2)	3,910	3,895	90,55	0,006	59,53	3,905	4,29	4,67	92
6	0,15	1260-3	чист	ПСК ₂	3,902				59,41	3,902	4,24	4,69	90
7	0,175	1260-3	Чист П	K ₂	3,902				59,41	3,902	4,26	4,71	90
8	0,20	1260-2,5	Чист	K ₂	3,904				59,51	3,904			
		1260-2,5	Чист	K ₂	3,904				59,51	3,904	4,44	4,72	94

Таблица 2. Данные РФА для системы $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в перовскитовой области ($0 \leq x \leq 0,20$)

$N_{\text{ср}}^{\text{ср}}$ n/n	Состав x	$T_{\text{ср}} - t, ^\circ\text{C}$	фаз. сост.	Сим- метрия	Параметры перовскитной ячейки						$\bar{\rho}_{\text{теор}}^*$ $\text{\AA}$	$\rho_{\text{эксп}}^*$ г/см^3	$\rho_{\text{рентг}}^*$ г/см^3	$\rho_{\text{отн}}^*$ %
					$a=c, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$\alpha, \text{угл. град}$	$\square$	$V, \text{\AA}^3$	$\bar{a}_{\text{эксп}}$ $\text{\AA}$				
9	0,025	1220-2	Чист. П	$P(M_2)$	3,921	3,889	90,50	0,0071 $y=0,0081$	59,78	3,9101	3,9041			
		1220-2,5	Чист. П	$P(M_2)$	3,920	3,896	90,54	0,0068 $y=0,0062$	59,86	3,9118		3,98	4,62	86
		1220-3	Чист. П	$P(M_4^+M_2)$	3,917	3,887	90,57	0,0075 $y=0,0075$	59,63	3,9067		4,18	4,64	90
		1240-2	Чист. П	$P(M_4^+K_2)$	3,918	3,891	90,54	0,0071 $y=0,0070$	59,73	3,9089				
		1240-3	Чист. П	$P(M_4^+M_2)$	3,920	3,892	90,54	0,0070 $y=0,0070$	59,79	3,9104		4,52	4,62	98
10	0,05	1260-3	Чист. П	$P(M_2)$	3,918	3,887	90,5790,48	0,0076 $y=0,0079$	59,66	3,9075				
		1220-2	Чист. П	$P(M_2)$	3,921	3,896	90,48	0,0064 $y=0,0065$	59,89	3,9126	3,9045			
		1220-2,5	Чист. П	$P(M_4^+M_2)$	3,912	3,884	90,62	0,0078 $y=0,0070$	59,44	3,9026		4,05	4,71	86
		1220-3	Чист. П	$P(M_4^+M_2)$	3,917	3,893	90,56	0,0070 $y=0,0062$	59,74	3,9091		4,23	4,68	90
		1240-2	Чист. П	$P(M_2)$	3,921	3,895	90,53	0,0069 $y=0,0067$	59,88	3,9122				
11	0,075	1240-3	Чист. П	$P(M_2)$	3,921	3,895	90,51	0,0067 $y=0,0066$	59,89	3,9125		4,38	4,66	94
		1260-3	Чист. П	$P(M_2)$	3,921	3,895	90,42	0,0070 $y=0,0065$	59,86	3,9119				
		1220-2	Чист. П	$P(M_2)$	3,920	3,914	90,55	0,0041 $y=0,0014$	60,15	3,9181	3,9048			
		1220-2,5	Чист. П	$P(M_4)$	3,909	3,890	90,59	0,0067 $y=0,0046$	59,44	3,9026		3,78	4,76	79
		1240-2	Чист.	$P(M_4^+)$	3,918	3,888	90,58	0,0077	59,68	3,9079				

Рассмотрены процессы формирования и эволюции зеренных структур в ТР систем $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ где $0 \leq x \leq 1,0$.

Установлено, что микроструктура керамики NaNbO_3 изометрическая. Форма кристаллитов – кубическая, в результате чего на плоскости аншлифа наблюдаются различные сечения куба: квадраты, прямоугольники, трапеции, треугольники. Границы крупных кристаллитов – равновесные, а упаковка в области их скоплений – плотная. Керамика неоднородна по размерам кристаллитов: приведенный диаметр имеет разброс от ~ 2 до 20 мкм. В керамиках $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ кристаллиты имеют игольчатую форму и ориентированы в пространстве хаотически. Вследствие этого на плоскости аншлифа наблюдаются всевозможные сечения удлиненных призм, размер которых (по длине) колеблется от 20 до 80 мкм при повышении температуры спекания образцов.

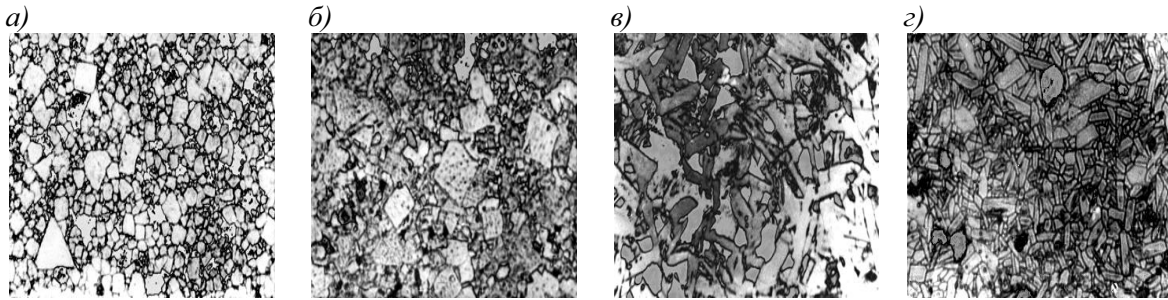


Рис.3 Эволюция микроструктуры ТР $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. На рисунках $x=0$ (а), $x=0,20$ (б), $x=0,70$ (е), $x=1,0$ (з). Фотографии приведены с увеличением 300.

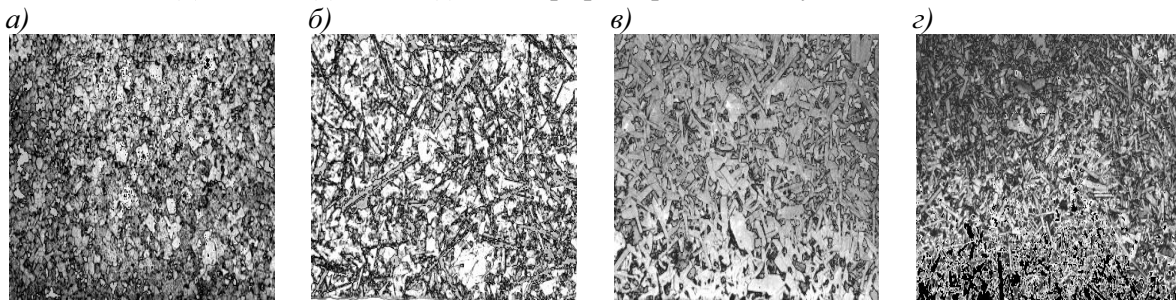


Рис. 4 Эволюция микроструктуры ТР $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. На рисунках $x=0,075$ (а), $x=0,20$ (б), $x=0,80$ (в), $x=1,0$ (з). Фотографии приведены с увеличением 300

Эволюция микроструктуры исследованных ТР при изменении x показана на рис 3 ($(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) и Рис.4 ($(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). Установлено, что в диапазоне значений $0 \leq x < 0,20$ для обеих систем преобладает изометрический тип зёрненной структуры, при $0,20 \leq x \leq 1$ – игольчатый [4].

Результаты исследования диэлектрических свойств ТР обеих систем в широком термочастотном диапазоне представлены на рис. 5, 6. Общим для кривых, соответствующих перовскитовой области, является характерное для антисегнетоэлектриков поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$ с максимумом в точке Кюри (T_K). При этом интервал формирования таких экстремальных зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)/f$ в случае с $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ограничивается $x=0,10$, а в ТР со $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ он несколько шире и простирается до $x=0,15$ (мы рассматриваем только область температур, начиная с комнатных). В обоих случаях сегнето-параэлектрический переход размыт (в большей степени с кальциевым соединением), и ширина его в пределах перовскитовой области меняется немонотонно, следуя за фазовыми превращениями в этом фрагменте фазовых диаграмм систем. (Нами показана следующая последовательность наблюдаемых здесь изменений структуры $P(M_4) \rightarrow P(M_4 + M_2) \rightarrow P(M_2) \rightarrow P(M_2) + K \rightarrow K$). В областях сосуществования фаз наблюдается наибольшее размытие перехода.

Отмечается существование многочисленных аномалий $\varepsilon/\varepsilon_0$ как ниже, так и выше T_K ; формирование слабой дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ ниже T_K с различной степенью ее проявления в обеих системах при разных x и на разных температурных участках; возникновение заметной дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в точке Кюри и значительно выше нее, усиливающийся по мере нарастания температуры и снижения частоты, f , переменного электрического поля; небольшой сдвиг

максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$ в область более низких температур в некоторых случаях (ТР с $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $x=0,025$); снижение пикового значения $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\text{max}}$ при повышении f .

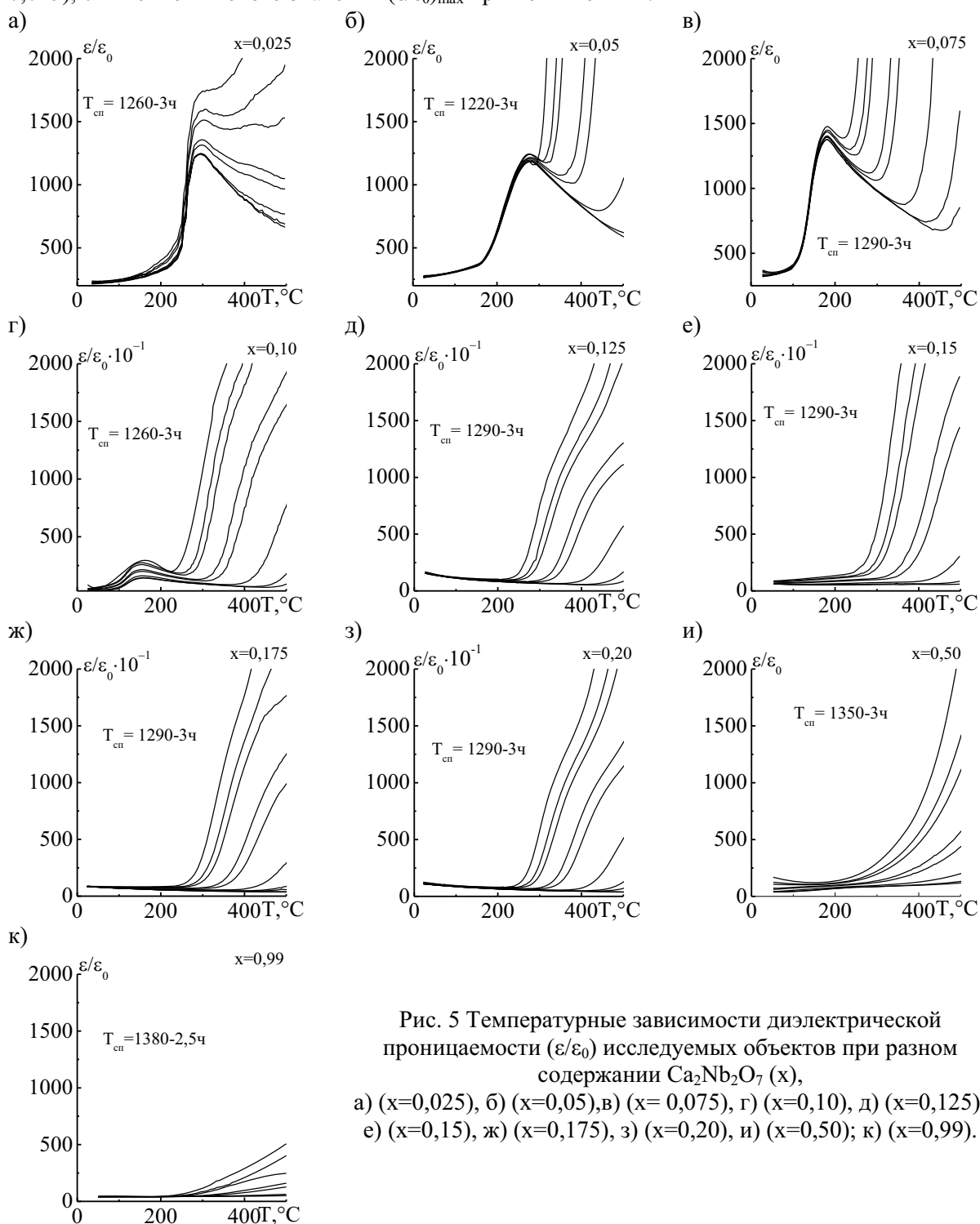


Рис. 5 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) исследуемых объектов при разном содержании $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (x), а) ($x=0,025$), б) ($x=0,05$), в) ($x=0,075$), г) ($x=0,10$), д) ($x=0,125$), е) ($x=0,15$), ж) ($x=0,175$), з) ($x=0,20$), и) ($x=0,50$); к) ($x=0,99$).

Наблюдаемые эффекты низкотемпературной и высокотемпературной (выше T_K) дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$, сдвига T_K в область низких температур, стремительного роста $\varepsilon/\varepsilon_0$ выше T_K на низких частотах, снижения $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\text{max}}$ при увеличении f связаны с влиянием электропроводности (рис. 8), обусловленной присутствием даже небольшого количества примесей и дефектов [5]. При высоких температурах в образцах с большим содержанием второго компонента возможно увеличение электропроводности за счет возникновения кислородных вакансий при восстановлении $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$ [6]. (Схема этого явления, например, в NaNbO_3 такова: $\text{Na}^{1+} \text{Nb}_{1-x}^{5+} \text{Nb}_x^{4+} \text{O}_{3-x/2}^{2+}$ □ $_{x/2}$, где □ – вакансия).

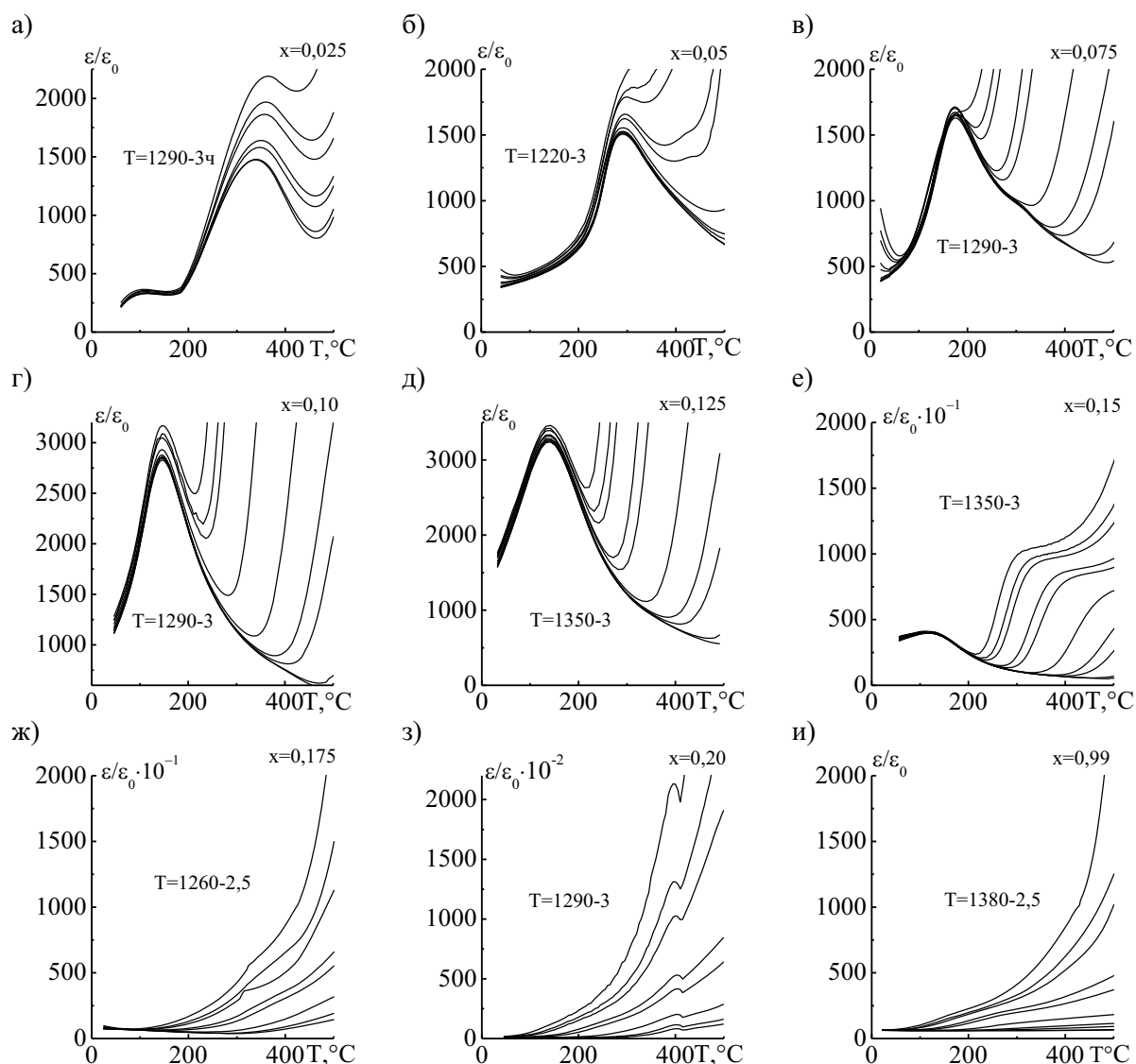


Рис. 6 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) исследуемых объектов при разном содержании $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (x), а) ($x=0,025$), б) ($x=0,05$), в) ($x=0,075$), г) ($x=0,1$), д) ($x=0,125$), е) ($x=0,15$), ж) ($x=0,175$), з) ($x=0,20$); и) ($x=0,99$)

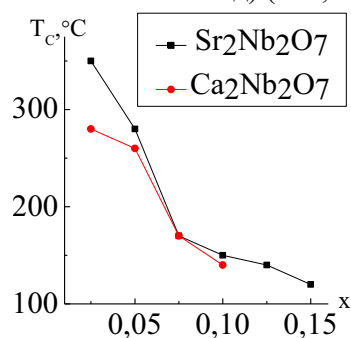


Рис. 7 Зависимость $T_C = f(x)$.

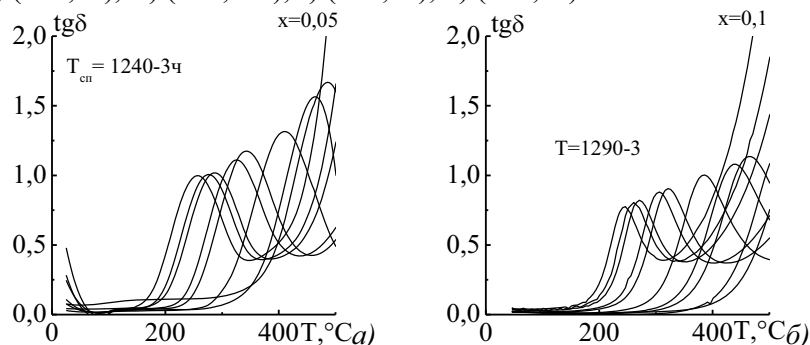


Рис. 8 Температурная зависимость угла диэлектрических потерь систем а) $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; б) $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

На рис. 7 показана зависимость $T_K(x)$ в обеих системах в перовскитовой области. Вместо ожидаемого (из-за высоких T_K в пирониобатах Ca и Sr) повышения T_K этих ТР мы наблюдаем его уменьшение, что, несомненно, является следствием возникающего при малых концентрациях вводимого компонента, кристаллохимического беспорядка [7]. Отсутствие экстремальных зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)/f$ в ТР с $x > 0,20$ связано с формированием в этой области

отдельных слоистых несегнетоэлектрических фаз, а в ТР вблизи $\text{Ca}(\text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_7$ – с ограниченными возможностями экспериментальных установок, не позволяющих проводить исследования при очень высоких температурах объектов с высокой электропроводностью.

В данной работе были исследованы диссипативные характеристики изучаемых объектов.

На рис. 9 (а)-(б) показаны спектры поглощения (зависимости $S_{21}(f)$) СВЧ-мощности изученных образцов в диапазоне (1-11) ГГц. Из рисунков хорошо видно, что представленные спектры немонотонны с максимумами резонансного типа либо в интервале (6 ÷ 10.5) ГГц (а), либо в интервале (3 ÷ 10) ГГц (б – з).

На рис. 9 (в)-(з) показаны зависимости от x минимальных значений коэффициента передачи $|S_{21}|$, соответствующих максимуму поглощения (вносимых потерь) сегнетоэлектрических образцов в диапазоне частот (1-11) ГГц, а на рис. 9 (д)-(е) – то же, но при фиксированных частотах.

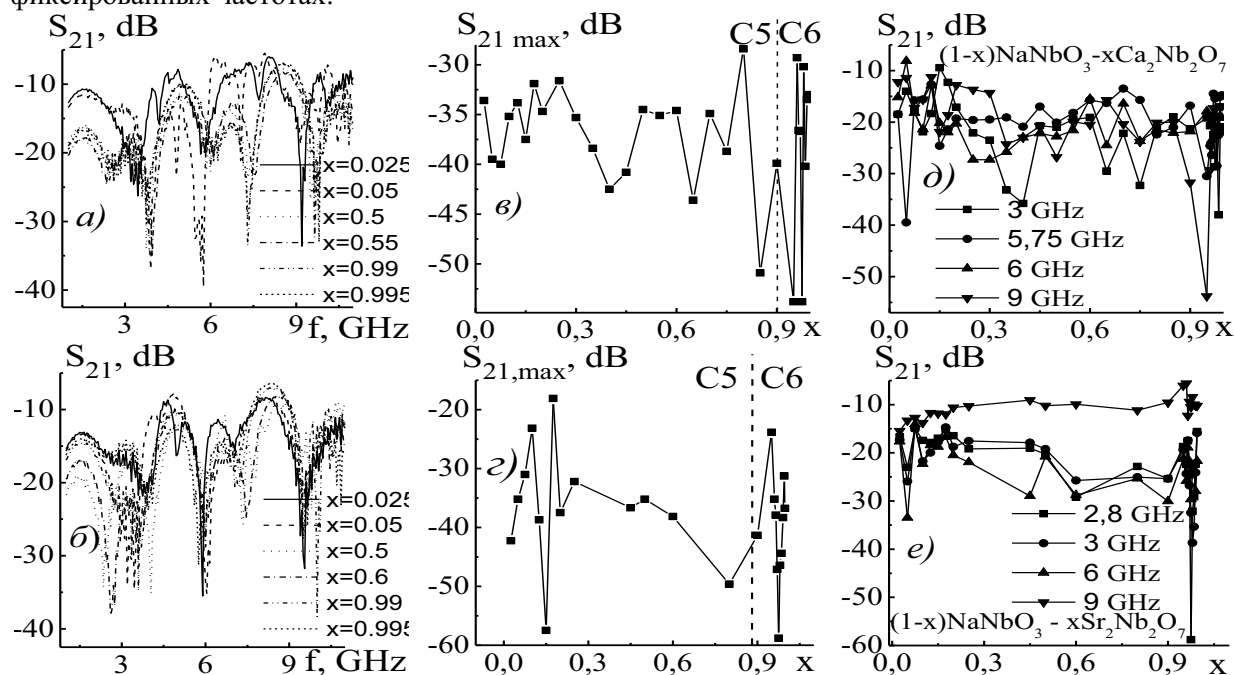


Рис. 9

В системах со слоистыми структурами (в, г; д, е) максимальное поглощение (~ 35÷40 dB, ~ 60 dB) наблюдается вблизи крайних компонентов, а «средней» (основной) части систем свойственны умеренные значения $|S_{21}|$, большие в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (~ 30 dB). Общим для всех исследуемых объектов является тот факт, что наибольшие значения вносимых потерь наблюдаются в областях структурных неустойчивостей, сопровождающихся изменением симметрии кристаллических структур (в,г) [8].

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) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Выводы. Заключение

1. На основе рентгенографических исследований построены фазовые диаграммы ТР бинарных систем $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; б) $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, в концентрационном интервале. $0,0 \leq x \leq 1,0$. Фазовые диаграммы содержат области со структурой типа перовскита и со слоистыми перовскитоподобными структурами, кристаллизующимися в виде самостоятельных форм.
2. При изучении диэлектрических характеристик образцов перовскитовой области показано, что в обеих системах сегнето-параэлектрический переход размыт. Его ширина в пределах перовскитовой области меняется немонотонно, следуя за фазовыми превращениями в этом фрагменте фазовых диаграмм $P(M_4) \rightarrow P(M_4 + M_2) \rightarrow P(M_2) \rightarrow P(M_2) + K \rightarrow K$. Установлены корреляции между особенностями поведения диэлектрической проницаемости вблизи указанного перехода и фазовыми диаграммами систем.

3. Дисперсия диэлектрических спектров, сдвиг T_K в область низких температур, стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ на низких частотах, снижение $(\varepsilon/\varepsilon_0)_{\max}$ при увеличении частоты переменного электрического поля f связаны с влиянием электропроводности, обусловленной присутствием примесей и дефектов. (в том числе, кислородных вакансий, образующихся при восстановлении $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$ при температурах выше 300 °C)
4. В перовскитовой области, вместо ожидаемого повышения T_K этих ТР установлено ее уменьшение, являющееся следствием возникающего при малых концентрациях вводимого компонента кристаллохимического беспорядка.
5. На основе изучения диссипативных характеристик обнаружено, что в системах со слоистыми структурами (в, г; д, е) максимальное поглощение ($\sim 35 \div 40$ dB, ~ 60 dB) наблюдается вблизи крайних компонентов, а «средней» (основной) части систем свойственны умеренные значения $|S_{21}|$, большие в системе $(1-x)NaNbO_3 - xCa_2Nb_2O_7$ (~ 30 dB). Максимальное СВЧ-поглощение реализуется в областях структурных неустойчивостей, обусловленных переходом из одной слоистой структуры (C5) в другую (C6)
6. Сделано заключение о целесообразности использования полученных результатов при разработке устройств высокочастотной техники, а также в аппаратуре, использующей эффект высокого СВЧ-поглощения. .

Список цитируемой литературы

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М. Атомиздат. 1972. -248 с.
2. Хаякава, С. Электронно-техническая керамика: Симпозиум по электротехнической и электронной технике при выставке электронной техники. М. 1975.-56 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М. Изд-во «Энергия». 1976. – 327 с.
4. Титов, В.В. Особенности формирования микроструктуры в поликристаллических сегнетоактивных средах на основе ниобатов щелочных металлов (мультифрактальный анализ). // Дисс.... к.ф-м.н. Ростов-на-Дону. 2003.- 118 с.
5. А. Хучуа Н.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита на высоких и сверхвысоких частотах. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 11. С. 1870 – 1873.
6. B. Vizzoli G.C. Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon. // Phys/ Rev. 1992. V. 26. № 7. P. 3954 – 3957.
7. M.F. Kupryianov, R. Skulski, J. Dudek. The investigation of the R3c – R3m phase transition in PZT – type ceramics. Correlation with ordering effects. // Ferroelectrics. 1997. V. 192. P. 339-344.
8. Абубакаров А.Г, Закриева М.С. Особенности СВЧ – поглощения электромагнитного излучения сегнетоэлектрическими ниобиевыми сложными оксидами. // Сб-к материалов XXI Всероссийской конференции студентов – физиков и молодых ученых (ВНКСФ-21). 2015г. Омск. С. 109-110.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ СО СЛОЖНЫМ РЕЛЬЕФОМ НА ПРИМЕРЕ ГОРНОЙ АДЫГЕИ

**А.А. Заруднев¹, Е.В. Дергачева¹, В.С. Нефедов^{1,2}, А.М. Давыденко¹, С.Р. Аветисян¹,
В.В. Стасов², Е.А. Бураева²**

¹*Физический факультет Южного федерального университета. 3344090, Россия, Ростов-на-Дону. ул. Зорге, д.5, e-mail: zarudnew.ru@bk.ru*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

В работе представлены данные по распределению и содержанию естественных и искусственных радионуклидов в горных почвах Республики Адыгеи. Содержание ЕРН в почвах в среднем составляют 27 Бк/кг для ²²⁶Ra, 35 Бк/кг для ²³²Th, 418 Бк/кг для ⁴⁰K. Концентрация искусственного радионуклида ¹³⁷Cs ~ 30 Бк/кг. Показано, что на распределение искусственного ¹³⁷Cs в почвах территорий со сложным рельефом и различными склонами могут оказывать влияние такие факторы, как: крутизна склона, тип почвы, содержание гумуса и гранулометрический состав почвенных фракций, увлажненность почвы и тип почвенного режима, а так же климатические условия региона, расположение почвенных разрезов, структура почвенных профилей. Оценена миграция искусственных радионуклидов в почвах со сложным рельефом и рассчитаны скорости конвекции во влажных горных почвах на различных модельных площадках.

STUDY OF RADIONUCLIDE MIGRATION ON AREAS WITH DIFFICULT TERRAIN ON EXAMPLE OF MOUNTAIN ADYGEA

**A.A. Zarudnew¹, E.V. Dergacheva¹, V.S. Nefedov², A.M. Davydenko¹, S.R. Avetisyan¹,
V.V. Stasov², E.A. Buraeva²**

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: zarudnew.ru@bk.ru*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

This work presents the data of the distribution and content of natural and artificial radionuclides in mountain soils of the Republic of Adygea. Contents of artificial radionuclides in soils at an average are 27 Bq/kg for ²²⁶Ra, 35 Bq/kg for ²³²Th, 418 Bq/kg for ⁴⁰K. Fraction of artificial radionuclide ¹³⁷Cs is about 30 Bq/kg. Steepness of slope, soil type, humus content and granulometric composition of soil fractions, soil moisture and soil type mode, and climatic conditions of the region can be influence on the distribution of artificial ¹³⁷Cs in the soils of areas with difficult terrain and different slopes, the location of the soil profiles, the structure of the soil profiles. Migration of artificial radionuclides had been estimated in soils with complex topography. Moreover, convection speed has been calculated in moist mountain soil in different model sites.

На миграцию радионуклидов в почве влияют различные факторы, которые приводят к перемещению радионуклидов в почве в горизонтальном и вертикальном направлениях. В результате миграции происходит перераспределение естественных (ЕРН) и искусственных (ИРН) радионуклидов по площади с накоплением в понижениях рельефа (долинах, ущельях), вынос растительностью, поступление в гидросистемы и приземный слой воздуха. Оценка скорости и особенностей миграции радионуклидов является достаточной сложной задачей со множеством переменных и неизвестных. И актуальна при оценке последствий при инцидентах на предприятиях ядерного топливного цикла.

Целью данной работы является исследование особенностей миграции естественных (²²⁶Ra, ²³²Th и ⁴⁰K) и искусственного (¹³⁷Cs) радионуклидов в почвах на территориях со сложным рельефом на примере горных почв Майкопского района Республики Адыгея.

Объектом исследований настоящей работы являются почвы горных территорий Республики Адыгея. Радионуклидный состав почвенных образцов определяли на сцинтилляционном гамма-спектрометре «Прогресс-гамма», методики отбора и подготовки проб применялись стандартные, геометрии счетного образца – Маринелли 1 литр, Маринелли ½ литра, Чашка Петри. Время набора спектра не превышало 24 часа для различных геометрий счетного образца. Активность радионуклидов в исследуемых образцах определялась с помощью стандартного пакета программ «Прогресс».

Удельная активность естественных радионуклидов в горных почвах характерна для данного региона и, в основном, обусловлена радиоактивностью почвообразующих пород и условиями формирования данных типов почв. В таблице 1 представлены средние содержания радионуклидов в основных зональных и интразональных почвах Адыгеи.

Таблица 1. Средние содержания радионуклидов в основных почвах Адыгеи

Тип почвы	A _{уд} (среднее)±Погрешность, Бк/кг			
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	¹³⁷ Cs
Ранкер лесной среднесуглинистый ненасыщенный на элювии гранитов	33±3	30±3	405±40	48±4
Луговая ненасыщенная (кислая) тяжелосуглинистая на валунно-галечниковых отложениях	27±2	41±4	458±45	20±2
Бурая лесная ненасыщенная глееватая глинистая на желто-бурой глине	25±2	35±3	418±41	43±4

Подобное распределение средних значений ЕРН по типам почвы (таблица 1) связано с агрохимическими свойствами почвы (гранулометрическим составом, реакцией почвенного раствора, содержанием гумуса и др.) и химическими свойствами самих радионуклидов. Данное различие в уровне загрязненности цезием почв объясняется, как неравномерностью выпадения данного радионуклида по территории России, так и влиянием рельефа, свойствами почвы, почвенным режимом и климатическими условиями. В условиях горного ландшафта происходит вымывание ¹³⁷Cs из почв с последующим его накоплением на низинных территориях и на дне ущелий.

На распределение искусственного ¹³⁷Cs в почвах территорий со сложным рельефом и различными склонами могут оказывать влияние такие факторы, как: крутизна склона, тип почвы, содержание гумуса и гранулометрический состав почвенных фракций, увлажненность почвы и тип почвенного режима. На рисунках 1-3 представлены профили распределения цезия на исследуемых модельных участках.

Для влажных почв (ранкер лесной, луговые почвы), характерных для модельных площадок «Гранитное ущелье» и «Бурые лесные – луговые почвы» имеет место увеличение удельной активности радиоцезия в верхнем слое разрезов РЛ2 и МЛ/БЛ-8 соответственно. Это может быть обусловлено для РЛ-2 расположением данных участков на достаточно крутом склоне (имеет место смыв радионуклидов по склону), так и повышенной сорбцией радионуклидов гумусовым горизонтом. МЛ/БЛ-8 расположена на лугу у подножья склона рядом с трассой.

Высокая влажность почв может обуславливать значительную миграцию цезия по глубине почвенного профиля, его размытую структуру и наличие максимумов удельной активности данного радионуклида на различных глубинах.

На модельной площадке «Спуск к реке Сюк» наблюдается значительное увеличение удельной активности ¹³⁷Cs в почвенных разрезах, расположенных в нижней части склона. Почвы – бурые лесные, на склоне – примитивные и неполноразвитые. Разрез СС-6 характеризуется влажными дерново-аллювиальными почвами.

Скорость конвективного переноса и коэффициента диффузии ¹³⁷Cs в почве находят путем численного решения уравнений, предложенного в работе [58]. Скорость конвекции, полученные в работе, для искусственного радионуклида ¹³⁷Cs во влажных горных почвах на различных модельных площадках составляет (0,003...1,8) см/год и обусловлена почвенным режимом. Коэффициенты миграции для данного радионуклида в почвах региона исследования составляют (0,01...48,7) см²/год.

Низкие скорости конвективного переноса радиоцезия в горных почвах связаны с типом почвенного режима – на данных территориях преобладает промывной почвенный режим (количество осадков превышает количество испарений). И влияние осадков на движение почвенного раствора, как следствие, фильтрацию и транспирацию радионуклидов по почвенному профилю незначительное или полностью отсутствует.

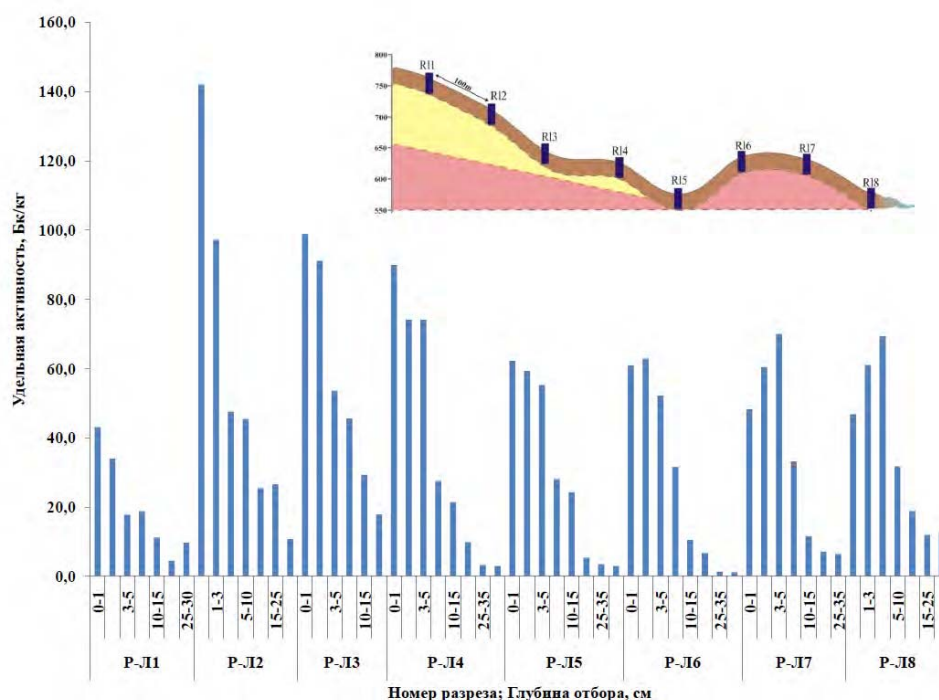


Рис. 1. Распределение ^{137}Cs на модельном участке «Гранитное ущелье»

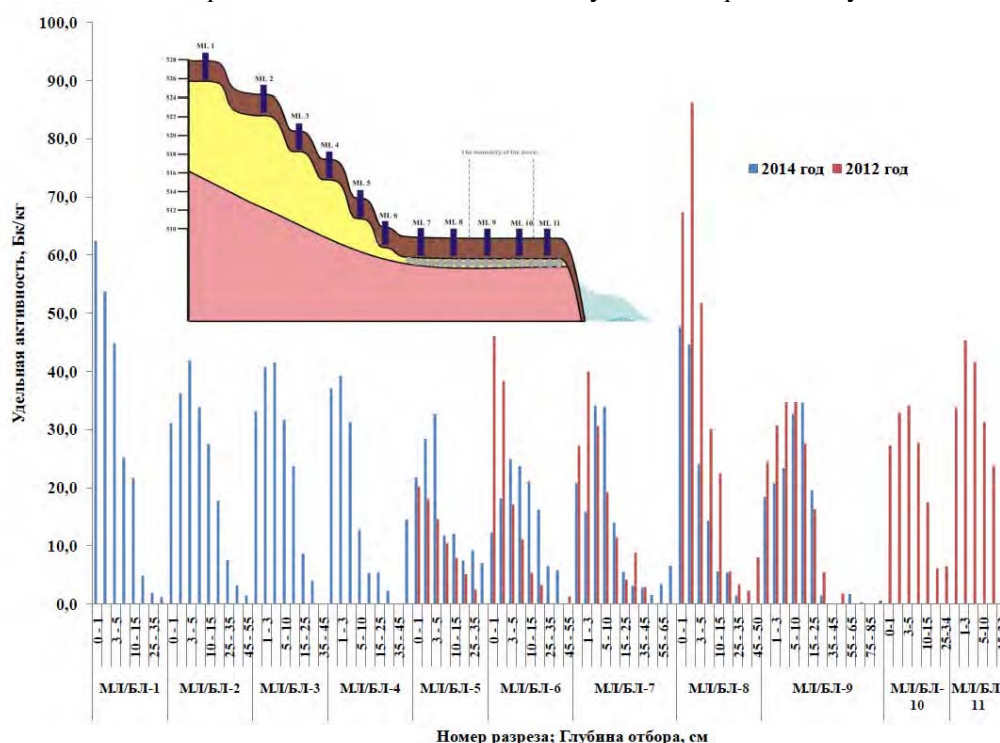


Рис. 2. Распределение ^{137}Cs на модельном участке «Бурые лесные – луговые почвы»

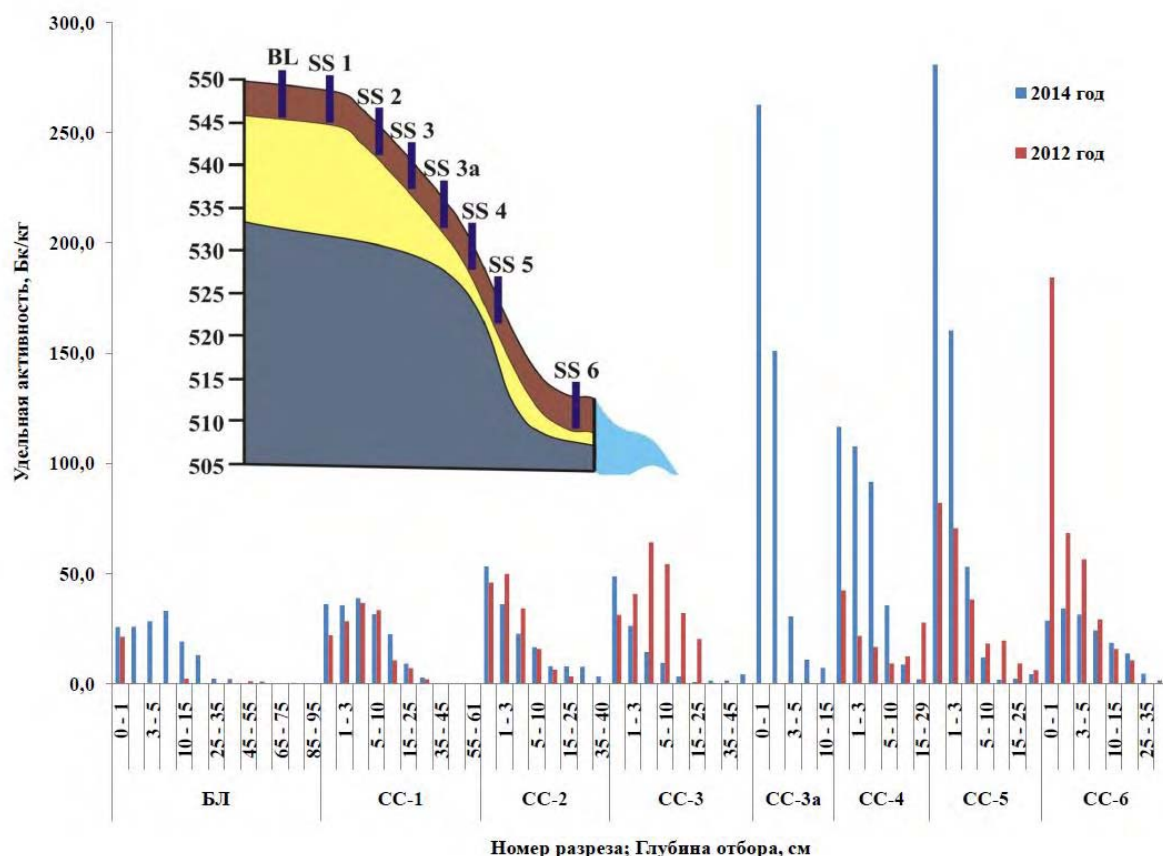


Рис. 3. Распределение ^{137}Cs на модельном участке «Спуск к реке Сюк»

В целом, средние содержания радионуклидов в основных зональных и интразональных почвах Адыгеи варьируются в зависимости от типа почвы: ^{226}Ra в пределах – 23 %, ^{232}Th в пределах 30%, ^{137}Cs – в 2,5 раза. Вариация удельной активности ^{40}K отсутствует. Содержание ЕРН в почвах в среднем составляют 27 Бк/кг для ^{226}Ra , 35 Бк/кг для ^{232}Th , 418 Бк/кг для ^{40}K . Концентрация искусственного радионуклида ^{137}Cs ~ 30 Бк/кг.

На распределение искусственного ^{137}Cs в почвах территорий со сложным рельефом могут оказывать влияние такие факторы, как: крутизна склона, тип почвы, содержание гумуса и гранулометрический состав почвенных фракций, увлажненность почвы и тип почвенного режима. а так же климатические условия региона, расположение почвенных разрезов и структура почвенных профилей. Естественные радионуклиды в горных почвах распределены равномерно, без значительных вариаций их удельной активности по глубине.

Исследование выполнено в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Список литературы

1. Соколов Э.М. и др. // Горный вестник. 1996. №4. С. 81-84.

ДИНАМИЧЕСКИЙ ПИРОЭФФЕКТ УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ BaTiO₃ НА ЭТАПАХ УМЕНЬШЕНИЯ ИХ ТОЛЩИНЫ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

**В.А. Бабанских, В.З. Бородин, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин,
А.А. Павелко, А.Т. Козаков**

*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, Россия
delta-46@mail.ru*

Методом динамического пироэффекта исследовано изменение пространственно-неоднородного распределения поляризованности (ПНРП) в объеме униполярных кристаллов BaTiO₃, выращенных в НИИфизики ЮФУ методом Ремейки, при уменьшения их толщины химическим травлением от 300 до 140 мкм с шагом ~20÷40мкм. Химическое травление проводилось в параэлектрической фазе при температуре 1400°C, а динамический пироэффект и доменная структура (ДС) в проходящем поляризованном свете регистрировались при нормальной температуре. В результате послойного уменьшения толщины в кристаллах изменялись: ДС и перераспределение внутренних электрических полей, соответствующих новому количеству и распределению заряженных дефектов структуры, а также ПНРП. Сравнение полученных результатов с параллельными исследованиями партий «девственных» кристаллов с аналогичными толщинами находится в достаточном соответствии.

DYNAMIC PYROELECTRIC EFFECT IN UNIPOLAR CRYSTALS OF BaTiO₃ AT PHASES OF REDUCTION OF THEIR THICKNESS BY CHEMICAL ETCHING

**V.A. Babunski, V.Z. Borodin, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, V.G. Smotrov, V.V. Eremkin,
A.A. Pavelko, A.T. Kozakov**

*Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
delta-46@mail.ru*

With the help of dynamic pyroeffect method, changes of spatially inhomogeneous distribution of polarization (SIDP) were investigated in the volume of unipolar crystals BaTiO₃, grown in the Research Institute for Physics of Southern Federal University by Remaki method, at reducing their thickness by chemical etching from 300 to 140 microns with increment about 20 ÷ 40 micrometers. Chemical etching was carried out in the paraelectric phase at a temperature 1400°C and dynamic pyroelectric effect and domain structure (DS) in transmitted polarized light were detected at normal temperature. As a result of layerwise reduction of the thickness of crystals varied: DS and reallocation of internal electric fields corresponding to the new amount and distribution of charged defects in the structure, as well as SIDP. Comparison of the results with parallel studies of parties of "virgin" crystals with the same thickness is in sufficient compliance.

Введение

Кристаллы BaTiO₃ при выращивании методом Ремейки быстро растут в высоту в течение 3-3,5 часов, затем преобладает рост по толщине в течение 10-12 часов. Условия роста внутренней и внешней граней «бабочки» двойника различны, что связано с различной скоростью омывания кристалла расплавом. Внутренняя грань растет в толщину медленнее, чем внешняя. В растворе всегда имеются примеси, например: К, F, Pt. Неравные скорости нарастания внутренней и внешней граней обуславливают в результате захвата дефектов неоднородное распределение дефектов по толщине кристаллов. Наличие такого распределения примеси по толщине кристаллов BaTiO₃ подтверждается работами группы Кудзина А.Ю. [1, 2, 3]. Простейшая модель роста кристалла по методу Ремейки предполагает наличие такой неоднородности. В процессе роста кристалла в длину примесь входит примерно однородно, Затем начинается рост в толщину. За время Δt количество примеси, захваченной со стороны внутренней и внешней граней, будет одинаковым.

Внутренняя грань при этом вырастет на меньшую толщину, чем внешняя:

$$\frac{\Delta L_{\text{вн}}}{\Delta L_{\text{вн}}} \approx \Delta L_{\text{вн}}$$

В результате степень неоднородности распределения дефектов по толщине внутренней грани будет выше, чем по толщине внешней. Наличие дефектов приводит к образованию в запрещенной зоне BaTiO_3 структуры локальных уровней-ловушек, на которые в парафазе наиболее вероятен захват электронов [4]. Неоднородное распределение дефектов (их концентрация увеличивается к поверхности) приводит к формированию поля, направленного к поверхности больших граней. Итак, в парафазе будет существовать поле, обусловленное неоднородным по толщине распределением ловушек с захваченным отрицательным зарядом. Наличие такого распределения полей ловушек приведет, в свою очередь, к перераспределению свободного заряда в объеме кристалла. Положительные заряды будут притягиваться к приповерхностным областям для экранирования отрицательного заряда этих областей. В зависимости от относительных величин полей неоднородно распределенных отрицательных зарядов в приповерхностных областях будет существовать и поле в объемной области. Если поле в приповерхностной области одной из граней будет больше поля в приповерхностной области противоположной грани, тогда результирующее поле перераспределенных свободных зарядов в объемной области будет направлено от грани с более сильным полем к грани с менее сильным. При равенстве полей в приповерхностных областях поле в объемной части будет отсутствовать. Поскольку степень неоднородности распределения дефектов по толщине приповерхностных областей со стороны внутренней выше, чем со стороны внешней, тогда в парафазе в образце будет сформировано распределение полей, показанное на рис. 1. Когда при охлаждении образца в T_k образуется спонтанная поляризованность P_s и доменная структура, формирование доменной структуры происходит при наличии выделенного направления (перпендикулярного большим граням) в полях, направления которых в различных по толщине областях различны. При отсутствии распределения полей в кристалле вдоль линии, перпендикулярной большим граням, следует ожидать в этом направлении образования структуры антипараллельных с-доменов, площади "+" и "-" выходов которых на поверхность граней будут равны, т.е. кристалл не будет обладать пироактивностью. Когда спонтанная поляризованность возникает при охлаждении через T_k во внутренних полях, показанных на рис. 1, то объемы антипараллельных доменов уже не будут равны, объемы доменов с направлением P_s совпадающим с направлением поля, будут превышать объемы доменов с P_s противоположного направления. Многочисленные экспериментальные данные, полученные на кристаллах титаната бария, свидетельствуют о наличии в них униполярного состояния. Униполярным состоянием будем называть такое состояние, при котором в сегнетоэлектрическом кристалле вдоль одного или нескольких направлений имеет место полярная анизотропия. Различают статическую и динамическую униполярность. Статическая униполярность заключается в существовании ненулевой средней поляризованности в естественном (неполяризованном) кристалле. Такая униполярность наблюдается при исследовании пироактивности [5, 6] пьезоактивности [7], рельефа травления поверхности кристаллов [8], картин декорирования поверхности электростатическими заряженными порошками [9], оптических свойств [10]. Динамическая униполярность проявляется в процессах циклического переключения поляризованности. Униполярное состояние, помимо кристаллов BaTiO_3 , обнаружено также в кристаллах сегнетовой соли [11-14], триглицинсульфата [15], колеманита [16-18], титанита стронция [19], титаната свинца [20, 21].

Имеются несколько моделей, объясняющих наличие ПНРП в сегнетоэлектрических кристаллах, в частности, образование системы встречных доменов. В основе этих моделей лежат следующие физические явления: образование истощенных поверхностных слоев за счет захвата основных носителей на поверхностные состояния, что может иметь место уже в парафазе [22-24]; контактная разность потенциалов (при наличии электродов), связанная с разной работой выхода из металла в сегнетоэлектрик и в обратном направлении [25]; неоднородное распределение ионизированной примеси [26]; поле экранирования которое само может стимулировать образование обратных доменов [27-30]. Развив работы [27-30], Ченский Е.В., рассматривая вопрос об экранировании поляризации монодоменного образца [31] показал, что параметром распределения поля и объемного заряда является дебаевская длина экранирования LD .

На рис.1 показано распределение функции D , электрического поля E и плотности свободного заряда ρ в пластине с монодоменной поляризацией, полученное Ченским.

Деполяризующее поле имеет максимум, равный коэрцитивному полю E_k , что обеспечивает возможность под влиянием этого поля переключение части объема образца. Экранирующий заряд возникает в результате перераспределения носителей. В дальнейшем Селюк Б.В. [32,33] показал, что при анализе внутреннего экранирования необходимо учитывать наличие поверхностных состояний (с плотностью 10^{14} см^{-2} и более). Это позволило объяснить тенденцию к с-доменизации проявляющуюся в тонких сегнетоэлектрических пластинах. Однако в рассмотрении Селюка использовано условие полного внутреннего экранирования. В этом случае заряд, захваченный на поверхностные состояния однозначно связывается с наличием P_s . Экспериментальные же данные [34, 35] свидетельствуют о захвате носителей на поверхностные состояния еще в парафазе в отсутствие P_s . Гуро Г.М. с соавторами [25] подробно рассмотрели возможность образования системы встречных доменов в объеме закороченного сегнетоэлектрического конденсатора при различии работ выхода из сегнетоэлектрика и из металла, используемого в качестве электрода. При этом для титаната бария без примесей была принята работа выхода $A_2 = 2,8 \text{ эВ}$.

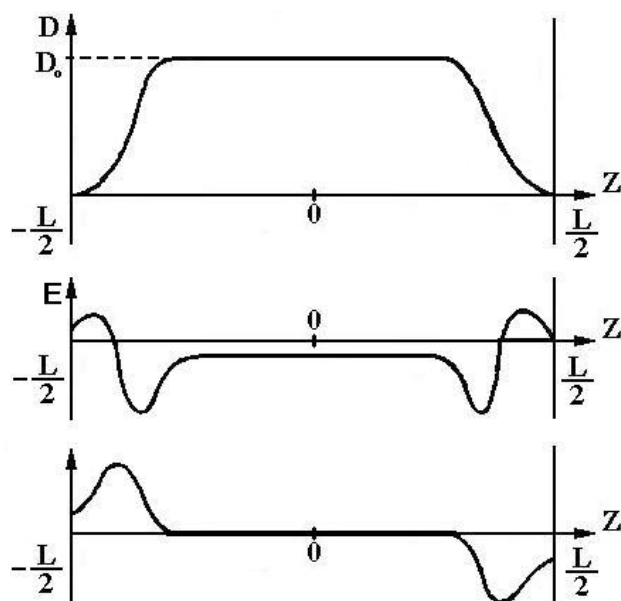


Рис.1. Распределение индукции D , электрического поля E и плотности свободного заряда ρ в пластине титаната бария с монодоменной поляризацией (согласно [31]).

Согласно оценкам [25], при работе выхода из металла $A_1 \geq 4,7 \text{ эВ}$, должна формироваться дырочная граница встречных доменов (рис. 2 а), при $A_1 \leq 0,9 \text{ эВ}$ – электронная (рис.2 б). Также подчеркивается, что металлы с работой выхода $A_1 \leq 0,9 \text{ эВ}$ практически не встречаются, следовательно, для чистого титаната бария и электродов с $A_1 \geq 4,7 \text{ эВ}$ должны наблюдаться домены типа "голова-к-голове".

Неоднородное распределение некомпенсированной полупроводниковой примеси может привести к устойчивому состоянию встречных доменов. Такая возможность достаточно подробно рассмотрена Юдиным С.П.[26]. Помимо вышеописанных причин формирования ПНРП в кристаллах титаната бария большую роль могут играть чисто ростовые неоднородности. Широкий интервал температур роста кристаллов BaTiO_3 обуславливает их различную, в зависимости от температуры, степень дефектности; в результате как кислородные вакансии, так и ионизированные примеси, например K^{+1} , F^{-1} входят в кристалл неоднородно по толщине. Неоднородность подтверждается обнаружением слоевой структуры кристаллов BaTiO_3 [1]. Условия роста обуславливают также неэквивалентность внутренней и внешней граней кристалла [36]. Со стороны внешней грани кристалл утолщается быстрее, чем со стороны внутренней. Неравномерность роста по толщине подтверждается неравномерностью распределения потенциала по толщине [2], а также полученным на микрорентгеновском анализаторе "Сомека" распределением относительной концентрации K [3] (см. рис. 3). В [37] отмечено также, что распределение дислокаций по толщине кристалла титаната бария,

выращенного в KF, соответствует распределению K. Распределение кислородных вакансий по толщине противоположно распределению примеси (наряду с K^{+1} следует учитывать также распределение Fe^{+3} , Pt^{+2} , F^{-1}), вакансий больше в центральной области и меньше в приповерхностных областях. Это обусловлено более высокой температурой роста центральной области кристалла [38].

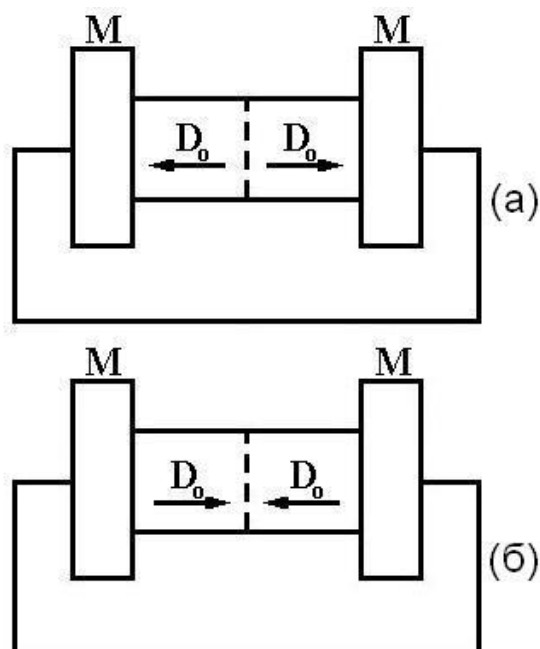


Рис. 2. Формирование встречных доменов с электронной (а) и дырочной границей (б) (согласно [25]).

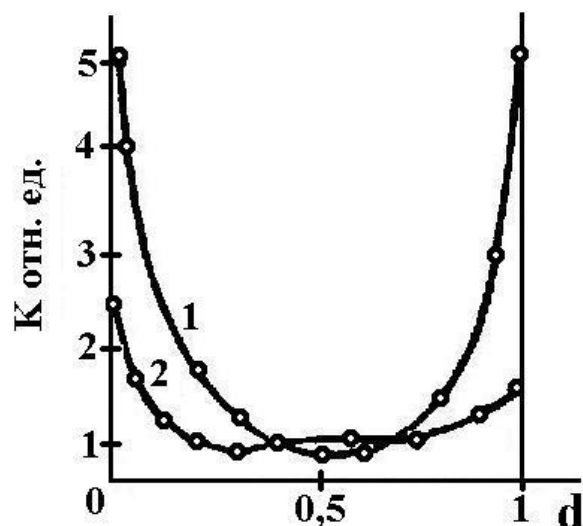


Рис. 3. Экспериментальная зависимость распределения примеси К по толщине кристалла BaTiO₃ (согласно [3]).

Настоящая работа поставлена в предположении, что метод химического травления совместно с исследованием локальной динамической пироактивности позволят проводить ретроспективу динамики ПНРП на последовательных во времени этапах роста кристаллов BaTiO₃.

Методика проведения эксперимента, образцы для исследования

Для исследования топографии пироактивности поверхности кристаллов, использован модифицированный метод динамического пироэффекта, который отличается от известного [8] возможностью изменять эффективную глубину проникновения нестационарного теплового поля в пределах 0,5–250 мкм от поверхности кристаллической пластинки, вариацией частоты и скважности прямоугольных тепловых импульсов [9]. Исследования проводились по следующей схеме: вначале с помощью низкочастотных импульсов проводилось зондирование по всей толщине образца, а затем, с помощью вариации частоты и длительности тепловых импульсов производилось уменьшение глубины проникновения теплового поля и выявлялась поляризация в поверхностном слое. Не ограничиваясь результатами, полученными методом локальной динамической пироактивности исследовался рельеф травления поверхности кристаллов, позволяющий выявить относительные концентрации выходов "+" и "-" доменов на обеих поверхностях кристаллов. Использовался травитель H₂O + HNO₃ + HF=95 об. % + 4 об. % + 1 об. %, время травления – 1 минута. После такой затравки поверхности положительные выходы доменов (P_S направлена к поверхности) выглядят более темными за счет более интенсивного протравливания. Химическое травление для уменьшения толщины проводилось в парафазе концентрированным раствором H₃PO₄. Были отобраны 10 пар образцов одинаковой исходной толщины ($d = 290$ мкм) с подобной а-с доменной структурой и приблизительно одинаковыми пирооткликами. Для каждой пары проводилось сравнение одного из образцов, второй использовался в качестве контрольного. Оба кристалла нагревались до 140°C (скорость нагрева

не превышала 2 К/мин), затем один из кристаллов погружался в травитель той же температуры, и после травления оба образца охлаждались до $T_{\text{норм}}$ с малой скоростью. При однократном травлении толщина образца уменьшалась на 10-20 мкм. После исследования ПРП и наблюдения изменения доменной структуры проводились последующие стравливания. В итоге толщина кристалла, подвергавшаяся стравливанию, уменьшалась до 140 мкм. Существенных изменений ПНРП и доменной структуры на контрольном образце зафиксировано не было, что свидетельствует об отсутствии закалочных эффектов на обоих образцах, которые могли иметь место при быстром изменении температуры.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 4 показаны типичные осциллограммы, получаемые методом динамического пироэффекта для кристаллов с различными ПНРП, которое изменяется с уменьшением толщины как «девственных» кристаллов, так и в результате химического травления.

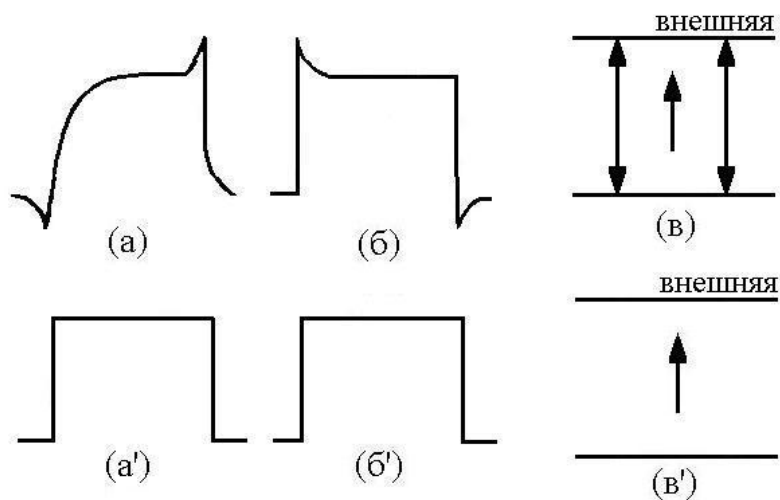


Рис. 4. Пироотклики кристаллов BaTiO_3 , полученные при нагреве со стороны внутренней (в) и внешней (б) граней, соответствующие толщинному распределению поляризованности (в). (а, б) – соответствует системе встречных доменов, (а', б') – отсутствию системы встречных доменов.

На рис.5 представлены усредненные результаты проведенного эксперимента, где 5.а. схематичное представление изменений ПНРП с уменьшением толщины кристаллов на всех этапах травления, а на 5.б изменение величин пироактивности в относительных единицах в поверхностных слоях у «внутренней», «внешней» граней и объеме (кривые 1,2 и 3 соответственно)

Наблюдение за изменением доменной структуры в проходящем свете свидетельствует о резкой α -доменизации кристалла при $d = 220$ мкм, затем при $d = 195$ мкм о с-доменизации и о последующей α -доменизации при $d < 150$ мкм. На рис. 5 показано изменение амплитудной величины пироотклика (в условных единицах) приповерхностных и объемных областей кристалла при изменении толщины d . Обращает на себя внимание, что в исходном, естественном, кристалле, поляризованность в приповерхностной области, с направлением, антипараллельным направлению поляризованности в остальной части кристалла формируется у внутренней грани ($d = 290$ мкм), при $d = 245$ мкм качественно ПРП не изменяется, при $d = 220$ мкм поляризованность сохраняется в приповерхностных областях обеих граней, поляризованность объемной области отсутствует (при этом в проходящем свете кристалл α -доменный). После утоньшения образца до 195 мкм опять наблюдается с-доменизация, и слой с направлением поляризованности, антипараллельным остальной части кристалла, формируется у противоположной, внешней грани; при дальнейшем утоньшении кристалла до 170 мкм поляризованность сохраняется только в приповерхностных областях внешней грани, и при $d = 140$ мкм пироактивность перестает проявляться.

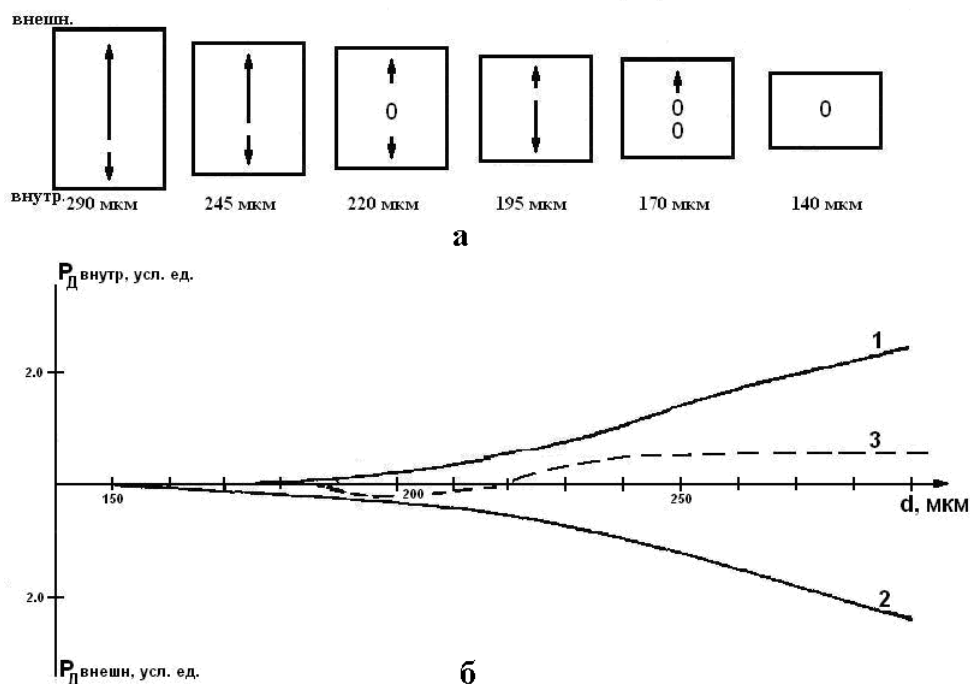


Рис.5. Усредненные результаты проведенного эксперимента, где 5.а. схематичное представление изменений ПНРП с уменьшением толщины кристаллов на всех этапах травления, а на 5.б изменение величин пироактивности в относительных единицах в поверхностных слоях у «внутренней», «внешней» граней и объема (кривые 1,2 и 3 соответственно).

В процессе послойного травления с уменьшением толщины (d) кристаллов от 300 до 140 мкм происходят следующие изменения ПНРП:

1. Интервал d-(290-240 мкм). Последовательное уменьшения пироотклика поверхностных областей, т.к. степень неоднородности распределения дефектов усиливается при приближении к поверхности за счет уменьшения скорости роста при снижении температуры. Сохранения до некоторых толщин исходного распределения ПРП, на данном образце до ~240 мкм;
2. Интервал (240–220 мкм). Исчезновение пироактивности в объемной области при равенстве полей в приповерхностных областях противоположных больших граней.
3. Интервал (220–195 мкм). Сохранения слоя у противоположной исходной грани с изменением направления поляризованности в объемной области за счет того, что степень неоднородности распределения дефектов со стороны внешней грани оказывается выраженной сильнее, чем у внутренней;
4. Интервал (195-170мкм). Отсутствие пироактивности со стороны внутренней грани, т.к. это уже область изотропного распределения дефектов в направлении, перпендикулярном большим граням, с сохранением слабой пироактивности со стороны внешней грани;
5. Интервал (170-140 мкм). Полное исчезновения пироактивности и а-доменизации в области изотропного распределения дефектов в направлении от грани к грани;

Таким образом, проведенный эксперимент полностью подтверждает модель формирования естественной униполярности и структуры встречных доменов в кристаллах BaTiO_3 , в основе которой чисто ростовое неоднородное распределение дефектов (независимо от их заряженности, приводящее к образованию неоднородно распределенных по объему образца систем ловушечных уровней, на которые захватывается заряд определенного знака. Неоднородное распределение этого заряда создает поле униполярности в образце еще в парафазе. Перераспределением свободных зарядов в образце, при неэквивалентности полей у противоположных граней, обеспечивается выделенное направление поля и во внутренней объемной области кристалла. В результате показано, что метод химического травления совместно с исследованием локальной динамической пироактивности позволяют проводить

ретроспективу динамики ПНРП на последовательных во времени этапах роста кристаллов BaTiO₃.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания проект 1880.

Список использованных источников

1. Бунина Л.К., Гуенок Е.П., Кудзин А.Ю. Влияние примесей и условий выращивания на структуру кристаллов BaTiO₃, выращенных из раствора в расплаве KF // Сегнетоэлектрики и оксидные полупроводники. Днепропетровск: Изд-во ДГУ. 1971. С.3-1.
2. Забара Ю.В., Кудзин А.Ю. Анизотропия электропроводности кристаллов BaTiO₃, выращенных из раствора в расплаве KF // Кристаллография. 1971. Т.16. В.1. С.177-180.
3. Забара Ю.В., Кудзин А.Ю., Фомичев О.И. Дислокация в монокристаллах BaTiO₃ // ФТТ. 1973. Т.15. В.9. С.2783-2785.
4. Прокопало О.И., Раевский И.П. Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита.- Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1985.- 103с.
5. Копчик В.А., Гаврилова Н.Д. Экспериментальное исследование пирозлектрического эффекта сегнетоэлектрических кристаллов // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1965. Т.29. № 11. С.1969-1973.
6. Chynoweth A.G. Surface space-charge layers in barium titanate // Physical Review. 1956. V.102. № 3. P.705-714.
7. Ройтберг М.Б., Рабинович А.З., Пятигорская Л.И., Шапиро З.И. Пирозлектрический эффект в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках //Титанат бария. М. 1973.С.133-140.
8. Экнадиосянц Е.И., Бородин В.З. Электронномикроскопические исследования доменной и дефектной структуры в монокристаллах титаната бария // Кристаллография. 1978. Т.23. В.2. С.393-396.
9. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М., Кобзарева С.А., Кортукоева Е.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В., Шеняевская Л.А. Декорирование поверхности твердых тел.- М.: Наука. 1976.- 112с.
10. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков.- М.: Наука. 1968.- 461с.
11. Кармен К.Н. Влияние униполярности сегнетовой соли на ее электрические свойства // Кристаллография. 1961. Т.6. В.3. С.426-431.
12. Кармен К.Н. Влияние постоянного электрического поля на гистерезис сегнетовой соли // ФТТ. 1960. Т.2. В.76. С.1671-1675.
13. Stankowski J. Non-linear effect on Rochell salt // Bull. Acad. Sci. 1958. V.6. № 9. P.599-622.
14. Müser H.E., Unrich H.G. Unterschiedliche ferroelectrische Eigenschaften in verschiedenen Gebieten von Scieffektkristallen // Z. Physik. 1961. Bd.162. H.3. H.313-328.
15. Мелешина В.А., Желудев И.С., Рез И.С. Применение метода заряженных порошков для изучения доменной структуры и морфологических особенностей роста кристаллов триглицинсульфата // Кристаллография. 1960. Т.5. В.2. С.322-323.
16. Fatuzzo E. Bias in ferroelectric colemantite // J. Appl. Phys. 1960. V.31. № 6. P.1029-1034.
17. Wieder H.H. Ferroelectric properties of colemantite // J. Appl. Phys. 1959. V.30. № 7. P.1010-1018.
18. Wieder H.H., Lawson A.R., Parkerson C.R. Ferroelectric and pyroelectric properties of mineral and synthetic colemantite // J. Appl. Phys. 1962. V.33. № 5. P.1720-1725.
19. Harman G.G. Electroluminescence from the surface of BaTiO₃, SrTiO₃ and associated materials // Phys. Rev. 1958. V.111. № 1. P.27-33.
20. Фесенко Е.Г., Мартыненко М.А., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Фазовый переход и образование доменной структуры в кристаллах титаната свинца // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1975. Т.39. № 4. С.762-765.
21. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Мартыненко М.А., Семенчев А.Ф., Лапин И.П. Особенности доменного строения кристаллов титаната свинца // Кристаллография. 1973. Т.18. В.5. С.1014-1017.
22. Triebwasser S. Space charge field in BaTiO₃ // Phys. Rev. 1960. V.118. № 1. P.100-105.
23. Känzig W. Space charge layers near the surface of ferroelectric // Phys. Rev. 1955. V.98. № 2. P.549-550.

24. Fatuzzo E., Merz W.J. Surface layers in BaTiO₃ single crystals // J. Appl. Phys. 1961. V.32. № 9. P.1685-1687.
25. Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк И.Ф. С-доменный кристалл BaTiO₃ в короткозамкнутом конденсаторе // ФТТ. 1969. Т.11. В.7. С.1956-1964.
26. Юдин С.П. Экранирование в неоднородных сегнетоэлектриках // Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 1983.- 20с.
27. Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк И.Ф. Полупроводниковые свойства сегнетоэлектриков // Письма в ЖЭТФ. 1967. В.5. № 1. С.9-12.
28. Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк И.Ф. Полупроводниковые свойства титаната бария // ФТТ. 1968. Т.10. В.1. С.135-143.
29. Волк Т.Р., Греков А.А., Косоногов Н.А., Фридкин В.М. Влияние освещения на доменную структуру и температуру Кюри в титанате бария // ФТТ. 1972. Т.14. В.11. С.3214-3218.
30. Иванчик И.И. К макроскопической теории сегнетоэлектриков // ФТТ. 1961. Т.3. В.12. С.3731-3742.
31. Ченский Е.В. О монодоменной поляризации сегнетоэлектриков с фазовым переходом первого рода // ФТТ. 1970. Т.12. № 2. С.586-591.
32. Селюк Б.В. Поверхностные уровни сегнетоэлектрических кристаллов // Кристаллография. 1972. Т.19. В.2. С.221-227.
33. Селюк Б.В. Высота барьеров Шоттки в сегнетоэлектриках // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1971. Т.35. № 9. С.1798-1801.
34. Гах С.Г., Бородин В.З., Крамаров О.П. Влияние высокотемпературной поляризации на пирозэффект и электрические свойства титаната бария // Электронная техника. Сер. 14. Материалы. 1970. В.8. С.92-96.
35. Гах С.Г., Бородин В.З. Аномальная поляризация и термостимулированные токи в сегнетоэлектриках // Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1971. С.110-119.
36. Спинко Р.И., Фесенко Е.Г. Выращивание кристаллов титаната бария // Титанат бария. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1971. С.20-68.
37. Гуенок Е.П., Забара Ю.В., Кудзин А.Ю., Фомичев О.И. Исследование тонкой структуры монокристаллов титаната бария // ФТТ. 1970. Т.12. В.3. С.956-958.
38. Dvorak V. On surface layers on BaTiO₃ single crystals // Czech. J. Phys. 1959. V.9. № 6. P.710-716.

**ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ, ФОРМИРУЕМОЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ
СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН С ТОРЦЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

**Ю.Н. Захаров¹, В.А. Чебаненко², А.Г. Лутохин¹, А.А. Павелко¹, В.А. Бабанских¹,
В.З. Бородин, Ю.Ф. Мальцев¹**

¹*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, Россия, delta-46@mail.ru*

²*Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный
федеральный университет, Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 200/1, Россия,
vchebanenko@sfn.ru*

Установлено, что при приложении сильного электрического поля вдоль длины тонких сегнетокерамических пластин с торцевыми электродами формируется два вида поляризованности. Первая, в объеме, направлена от катода к аноду, а вторая ортогональна поляризующему полю в поверхностных слоях у больших граней. Методом динамического пироэлектрического зонда определены величины и направления этой поляризованности по толщине и длине с двух сторон пластин. Со стороны катода до середины их длины ее объемное распределение, имея вид «голова к голове», убывает по амплитуде до 0, а затем, принимая вид «хвост к хвосту», достигает максимального значения у анода. Эффект обусловлен инжекцией электронов в поверхностные слои у катода, а также их экстракцией у анода и зарегистрирован в образцах, изготовленных из сегнетокерамик ПКР-1, ПКР-3, ПКР-7М, ПКР-8, ПКР-11, ЦТС-19.

**SPATIALLY-INHOMOGENEOUS DISTRIBUTION OF POLARIZATION,
GENERATED DURING POLARIZATION OF FERROELECTRIC CERAMIC PLATES
WITH THE END ELECTRODES**

**Yu.N. Zakharov¹, V.A. Chebanenko², A.G. Lutokhin¹, A.A. Pavelko¹, V.A. Babanskih¹,
V.Z. Borodin¹, Yu.F. Maltsev¹**

¹*Physics Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

²*Vorovich Mathematics, Mechanics and Computer Science Institute, Southern Federal
University, Rostov-on-Don, Russia*

It was found that by applying an intense electric field along the length of thin ferroelectric ceramic plates with end electrodes two kinds of polarization were formed. First type is directed from the cathode to the anode in the volume, and the second is orthogonal to the polarizing field in the surface layers near large faces. With the help of dynamic pyroelectric probe method, the magnitude and direction of the polarization along the thickness and length of the two sides of the plates were determined. From the cathode side to the middle of the length amplitude of its volume distribution with form of "head to head" decreases to 0, then taking the form of "tail to tail" reaches its maximum value at the anode. The effect is caused by the injection of electrons into the surface layers of the cathode, and their extraction near anode, and registered in the samples prepared from ferroelectric ceramics PCR-1, PCR -3, PCR -7M, PCR -8, PCR -11, PZT-19.

Введение

В [1] при исследовании рельефа травления в проходящем поляризованном свете было установлено, что при поляризации постоянным электрическим полем $E_{\parallel}$ прямоугольных пластин с торцевыми электродами, вырезанных из монокристаллов BaTiO_3 в координатах $[100]$, кроме остаточной поляризованности ($P_{\text{ост}}$) в объеме $P_{\text{ост}} \parallel E_{\parallel}$, в поверхностных прикатодных и прианодных слоях возникает дополнительная поляризованность, ортогональная $E_{\parallel}$ ($P_{\text{ост}} \perp E_{\parallel}$). Эти исследования были продолжены в [2,3] динамическим пироэлектрическим методом

(лазерным зондом, измеряющим величину и направление пьезоэлектрического отклика γ_d в поляризованных кристаллах при изменении температуры в локальных областях). На рис.1 показано типичное распределение $\gamma_d \perp E_{\parallel}$ в поверхностном слое вдоль длины пластины (L) от катода (К) к аноду (А). Для $P_{ост} \perp E_{\parallel}$ пьезоэлектрический отклик $\gamma_d \perp$ у катода имеет положительную величину, а у анода он отрицателен.

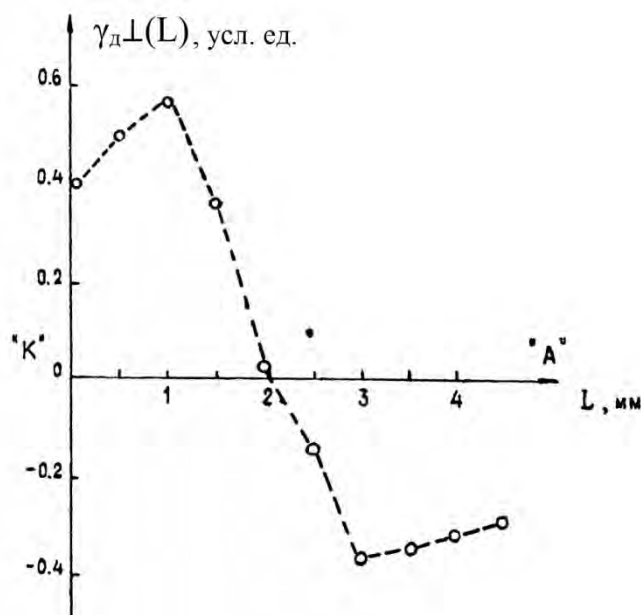


Рис.1. Распределение $\gamma_d \perp(L)$, полученное при зондировании со стороны одной из больших поверхностей кристалла $BaTiO_3$, поляризованного вдоль $[100]$. (К – катод, А – анод)

Распределение $\gamma_d \perp(L)$, в приповерхностных областях образцов, показанное на рис.1, должно формироваться в том случае, если поле силовых линий поляризующего поля в процессе поляризации имеет вид, показанный на рис.2.б, в отличие от обычно предполагаемого вида распределения (рис.2.а). Перераспределение силовых линий от 2.а. к 2.б может происходить в случае, если на поверхности образца, параллельной направлению поляризующего поля, в процессе поляризации имеется или возникает распределение зарядов. В прикатодной области - электронов, а в прианодной - дырок. Такое распределение может возникать, если электроды, нанесенные на торцевые поверхности, в процессе поляризации "растекаются" по боковым поверхностям, рис. 2.б. "Растекание" электродов по боковым поверхностям должно быть обусловлено преобладанием поверхностной инжекции электронов от катода и экстракции электронов в анод. Это может быть реализовано при условии, что поверхностная инжекция не только будет преобладать, но и инжектированный заряд будет захватываться на поверхности. Отличие свойств приповерхностных областей, в частности, повышенная дефектность, предполагающая появление дополнительных ловушечных уровней, как раз и обеспечивают возможность "растекания" электродов по поверхности. В процессе поляризации электроны, инжектируемые с катода, двигаясь вдоль боковой поверхности пластины, частично рекомбинируют с дырками, движущимися от анода, а частично захватываются на уровне прилипания, образуя отрицательный экранирующий заряд. Аналогично в прианодной области происходит захват дырок, на боковой поверхности при этом образуется положительный заряд. В результате в прикатодной области, в направлении, перпендикулярном направлению поляризующего поля, возникает составляющая $P_{ост} \perp E_{\parallel}$ с положительным экранирующим зарядом в объемной области, а в прианодной – составляющая $P_{ост} \perp E_{\parallel}$ с отрицательным экранирующим зарядом в объемной области. Искривление силовых линий в приэлектродных областях приводит к снижению эффективного "продольного" поляризующего поля и, соответственно, к уменьшению в этой области $P_{ост} \parallel E_{\parallel}$.

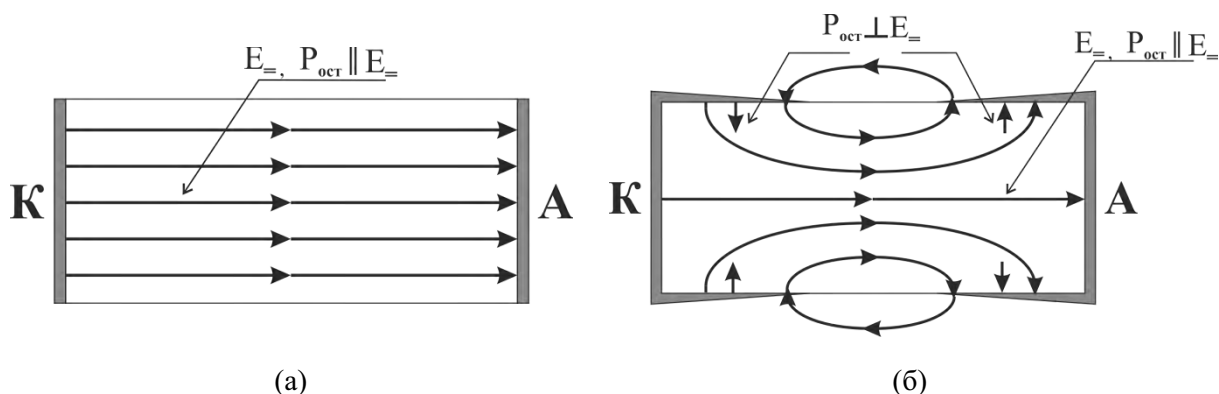


Рис.2. Качественная картина поля силовых линий $E_$ и $P_{ост} \parallel E_$ формируемая при изотропных свойствах сегнетоэлектрического образца (а); изменение распределения, обусловленное «растеканием» электрода при анизотропии свойств приповерхностных и объемных областей, приводящей к формированию в приповерхностных областях боковых граней пластины экспериментально наблюдаемого распределения $P_{ост} \perp E_$.

Целью настоящей работы исследовать возможность проявления этого эффекта в сегнетокерамических пластинах с торцевыми электродами.

Образцы для исследования и методика эксперимента.

Образцы сегнетокерамик ПКР-1, ПКР-3, ПКР-7М, ПКР-8, ПКР-11 и ЦТС-19 получали в виде пластин длиной – L , шириной – b и толщиной – h ($20 \times 4 \times 0,3$ мм³) с торцевыми электродами из воженного азотнокислого серебра. Поляризация проводилась в масле электрическим полем $E_ = 6 \cdot 10^6$ В·м⁻¹ при комнатной температуре. Исследование распределений $\gamma_d \parallel E_$ в координатах (L00); (-L00) и $\gamma_d \perp E_$ для (h00); (-h00) на верхней и нижней гранях пластин соответственно, проводилось при использовании пирозффекта. Пирозффект исследовался динамическим методом с использованием лазерного зонда (диаметр пятна 100 мкм, длина волны 630 нм, мощность 0,2 мВт) с модуляцией интенсивности по прямоугольному закону на частоте 1 Гц (скважность 10) [1]. Электрический отклик от этих областей регистрировался осциллографированием. Для исследования распределения $\gamma_d \parallel E_$ на поверхности (L00) и (-L00) наносилось чернящее слабопроводящее покрытие (черная тушь), повышающее поглощение лучистой энергии и соответственно величину изменений температуры ΔT в локальной зоне измерения. После этого обе поверхности тщательно очищались от туши растворителем и покрывались аквадагом (коллоидальным графитом), который для регистрации $\gamma_d \perp E_$ одновременно служил электродами и поглощающим излучение покрытием

Результаты эксперимента и обсуждение.

На рис. 3 представлены: схема распределения $P_{ост} \parallel E_$ и $P_{ост} \perp E_$ в пластине из ЦТС - 19 (а), построенная по данным $\gamma_d \parallel E_$ - б и $\gamma_d \perp E_$, полученным со сторон (h,0,0) (с) и (-h,0,0) (d).

Аналогичные результаты были получены для всех пластин из других перечисленных сегнетокерамик. Этот эффект открывает широкие возможности его прикладного использования. Например, распределения $P_{ост}$, представленные на рис.3а, позволяют их использовать в координатно-чувствительных устройствах для регистрации направлений перемещения, нагретых тел. Такой активный элемент с локальными электродами, показанными на рис.3.а, может быть использован в информационных каналах Y_1 и Y_2 (рис.3.е). При этом Y_1 , где $\gamma_d \parallel E_ (L)$ (резистор нагрузки R_n между электродами 2-4) измеряет мощность теплового излучения от объекта, а Y_2 , в котором $\gamma_d \perp E_ (L)$ (резистор нагрузки R_n между электродами 2-3 или 6-5) определяет координаты объекта «вправо-влево» (рис.3с и 3d). Монолитная конструкция такого активного элемента обеспечит высокую степень точности измерений координаты в случае изменения температуры объекта наблюдения при его движении. Путем сравнения сигналов $\gamma_d \parallel E_ (L)$ и $\gamma_d \perp E_ (L)$ не сложно обеспечить синхронное подавление таких изменений в каналах Y_1 и Y_2 .

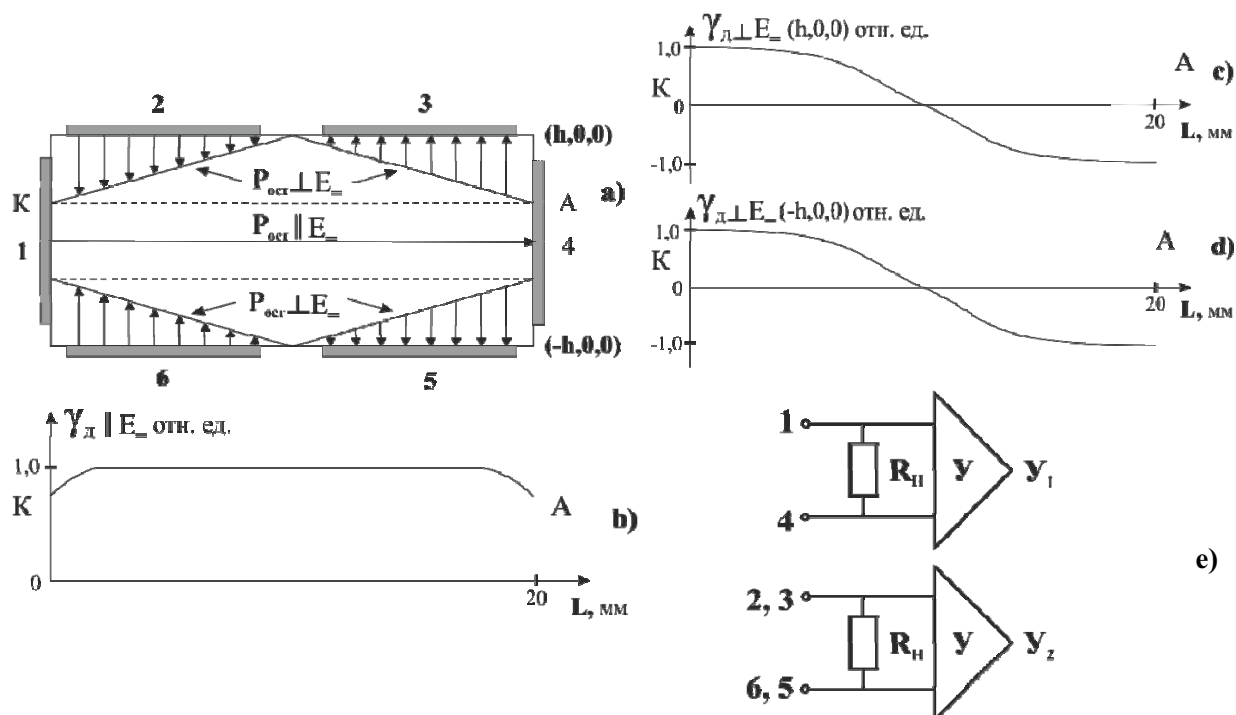


Рис.3.Схема распределения $P_{ост} \parallel E_=(L)$ и $P_{ост} \perp E_=(h)$ в пластине из ЦТС – 19, где 1,2,3,4,5 и 6 – локальные электроды для измерения пьезоэлектрических откликов (а), построенная по данным $\gamma_d \parallel E_=(L)$ – (б) и зависимостям $\gamma_d \perp E_=(L)$, полученным лазерным зондом со сторон (h,0,0) (с) и (-h,0,0) (d). Варианты коммутаций локальных электродов с нагрузочными резисторами R_n предусилителей «У» в информационных каналах 1 – Y_1 и 2 – Y_2 координатно-чувствительного детектора теплового излучения (е).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания проект 1880.

Список цитируемой литературы

1. Бородин В.А., Бабанских В.А., Захаров Ю.Н.// Физические явления в сегнетоэлектрических. Кристаллах. -М.-Л.: изд-во ИФТТ им.А.Ф. Иоффе АН СССР,1981. С.46-50.
2. Бабанских В.А., Бородин В.З., Захаров Ю.Н. Пьезоэлектрические свойства естественно униполярных сегнетоэлектриков в окрестности фазовых переходов - Изв. АН СССР, сер. физич., т.54, №4, 1990, с.756-759.
3. Babanskikh V.A., Borodin V.Z. and Zakharov Y.N. Polarization screening mechanisms near the FE-PE phase transition in the unipolar crystal barium titanate (dynamic pyroelectric method) // Ferroelectrics. 1994. V. 158. P. 1-6.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$

С.В. Зубков, В.Г. Власенко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090,
пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия.

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Методом твердотельной реакции синтезирован сложный оксид $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$, исследованы его кристаллическая структура и диэлектрические характеристики. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ является однофазным, имеющим структуру фаз Ауривиллиуса ($m=5$) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа $A2_1am$) и параметрами эл.яч. $a=5.469(4)$ Å, $b=5.489(1)$ Å, $c=49.285(2)$ Å. Из температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ соединения получено значение температуры Кюри $T_C=772$ °C.

CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$

S.V. Zubkov, V.G. Vlasenko

Research institute of physics of Southern Federal University, 344090, Stachki Ave. 194, Rostov-on-Don, Russian Federation

The complex oxide $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ has been synthesized using the conventional solid-state sintering route. Single phase formation and orthorhombic structure with the space group $B2cb$ and unit cell parameters was $a=5.469(4)$ Å, $b=5.489(1)$ Å, $c=49.285(2)$ Å confirmed from the X-ray powder diffraction. The temperature dependence of dielectric constant $\varepsilon(T)$ and dielectric loss $\tan(\delta)$ at different frequencies for $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ ceramic are investigated. The Curie temperature is found to be $T_C=772$ °C.

Введение

Слоистые перовскитоподобные оксиды висмута со структурой фаз Ауривиллиуса (ФА) известны не одно десятилетие, но и до настоящего времени интерес к ним не ослабевает из-за их потенциальных практических применений. ФА являются перспективными материалами для изготовления высокотемпературных пьезодатчиков, работающих в экстремальных условиях, рассматриваются как элементы для сегнетоэлектрических запоминающих устройств (FeRAM) [1, 2], как мультифункциональные материалы, обладающие магнитными свойствами (мультиферроики) [3, 4] и др. Общая формула ФА имеет вид $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, кристаллическое строение представляет собой чередующиеся слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, между которыми находятся m перовскитоподобных слоев $[A_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где ионы A с большими радиусами (Bi^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^{+} , K^{+} , и Ln^{3+} (лантаниды)) имеют додекаэдрическую координацию, позиции B внутри кислородных октаэдров занимают ионы с малыми радиусами (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и др.). Если ФА с $m \leq 4$ известно большое количество, то соединений с $m \geq 5$ известно очень мало, несмотря на то, что ряд ФА $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($A=\text{Sr}$, Ba и Pb) впервые был получен еще в 1962 году [5,6]. В последнее время повышенный интерес представляют ФА содержащие 3d-металлы и лантаноиды, с целью получения новых соединений-мультиферроиков. Синтезированы ФА $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_5\text{LaFeCoTi}_3\text{O}_{18}$ [7], $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) [8], $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ [9], $\text{SrBi}_{5-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$ ($x = 0.65, 0.75, 0.85$) [10], $\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$) [11] и исследованы их диэлектрические и магнитные характеристики.

В настоящей работе синтезирован новый слоистый перовскитоподобный оксид висмута $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$, определены его кристаллическая структура и диэлектрические характеристики. По составу он близок к хорошо известному ФА $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ и представляет

интерес, как замещения в позициях *A* и *B* скажутся на структурных и электрофизических характеристиках полученного соединения.

Методика эксперимента

Поликристаллический образец $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ был синтезирован методом твердофазной реакции соответствующих высокочистых оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и CaCO_3 . После взвешивания в соответствии со стехиометрическим составом и тщательного измельчения исходных соединений с добавлением этилового спирта проводился обжиг прессованного в виде таблетки образца при температуре 800 °С (4 часа). Затем проводилось повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 – 1.5 мм и окончательный синтез при температуре 1030 °С (3 часа).

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-4 с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Си. $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале 2θ -углов от 5° до 90° с шагом 0.02° и экспозицией в точке 20 сек. Анализ профиля дифрактограммы, определение положений линий, их индентификация (*hkl*) и уточнение параметров элементарной ячейки было проведено при помощи программы PCW-2.4 [12]. Фон, вычитаемый из дифрактограмм, был представлен в виде полинома седьмой степени. Для описания профиля дифракционных линий использовалась псевдо-Voigt функция, являющаяся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца. При подгонке модельной дифрактограммы к экспериментальной варьировалось 16 параметров: 8 параметров фона, 3 параметра формы линий, смещение нуля гониометра, шкальный фактор, 3 параметра элементарной ячейки.

Для проведения диэлектрических измерений на плоские поверхности образцов в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм наносили электроды, используя Ag-Pt пасту, после чего отжигали при 700 °С (1 час). Для измерения температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик использовали измеритель иммитанса E7-20 в частотном интервале 100 кГц – 1 МГц и в области температур от комнатной до 950° С.

Обсуждение результатов

Кристаллическая структура. На рис.1 показана рентгеновская дифрактограмма порошка $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$.

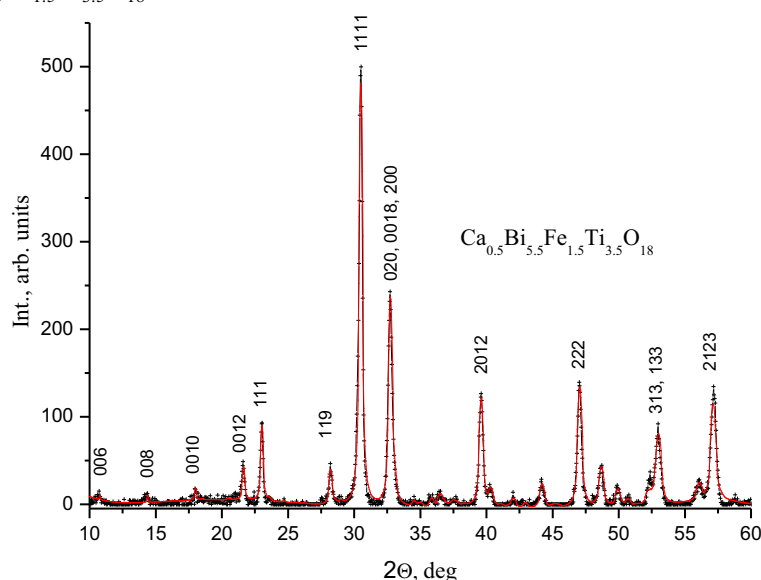


Рис.1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ (эксперимент- точки, теория- сплошная линия).

Исходя из модели орторомбической кристаллической решетки для этого соединения были получены параметры эл.яч. (*B2cb*, №41) $a = 5.489(1)$ Å, $b = 5.469(4)$ Å, $c = 49.285(2)$ Å,

которые соответствуют параметрам ФА с $m=5$. Дифрактограмма не содержит пиков, относящихся к другим фазам кроме искомой ФА, указывая на однофазность образца. Полученные значения эл.ч. близки к параметрам для ФА $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ $a=5.4942(2)$ Å, $b=5.4664(2)$ Å, $c=49.4103(18)$ Å [13] и ($F2mm$) $a=5.4967(2)$ Å, $b=5.4655(2)$ Å, $c=49.342(1)$ Å [14].

Диэлектрические измерения. Наряду со структурными исследованиями получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при различных частотах 100 kHz – 1000 kHz и энергии активации E_a носителей заряда в широком температурном интервале. На рис.2 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и диэлектрических потерь $\tan\delta(T)$ для $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ при 0.1-1.0 МГц. Все $\epsilon(T)$ демонстрируют две аномалии при температурах T_1 и T_c , причем первая низкотемпературная аномалия при T_1 претерпевает значительный температурный сдвиг в область высоких температур при увеличении частоты измерений, тогда как высокотемпературная аномалия T_c частотнонезависима.

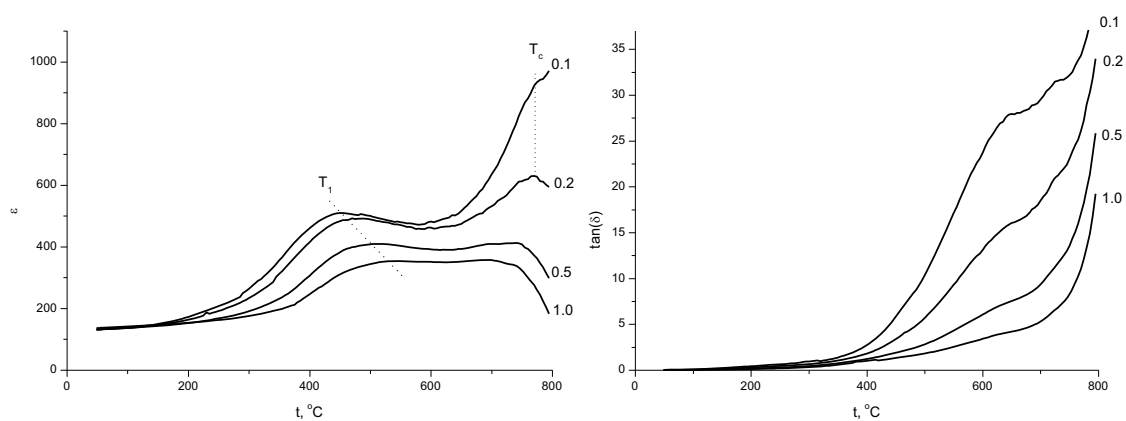


Рис.2. Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon(T)$ (левая панель) и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan(\delta)$ $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ в зависимости от температуры.

Методами температурной рентгеновской дифракции и измерений зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для близкого по составу $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ показано, что высокотемпературная аномалия $\epsilon(T)$ соответствует структурному переходу из орторомбической в тетрагональную фазу $F2mm-I4mm-I4/mmm$ с температурой Кюри около $T_c=700$ °C [13]. Для ФА $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ температура Кюри оказалась выше $T_c=772$ °C, что характерно для ФА в которых происходит увеличение T_c при замещениях в позициях А ионов Bi^{3+} на ионы меньшего радиуса ($T_c^{\text{Ca}} > T_c^{\text{Sr}} > T_c^{\text{Pb}} > T_c^{\text{Ba}}$). Например, для ФА $\text{PbBi}_5\text{Ti}_4\text{MnO}_{18}$ $T_c \approx 550$ °C [11].

Подтверждением существования структурного фазового перехода в ФА $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ служит также уменьшение диэлектрических потерь при соответствующих температурах T_c , что проявляется в виде локальных минимумов на $\tan\delta(T)$ (рис.2).

Сдвиг первой низкотемпературной аномалии $\epsilon(T)$ при T_1 в область высоких температур при увеличении частоты измерений и частотная зависимость $\tan\delta(T)$ характерно для сегнетоэлектриков релаксорного типа и такая диэлектрическая релаксация обусловлена, обычно, термически активационными процессами [7, 9].

Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ «Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками» и №.213.01-2014/011ВГ «Устойчивость веществ и материалов в различных твердотельных состояниях».

Список цитируемой литературы

1. *Park B.H., Kang B.S., Bu S.D., Noh T.W., Lee J., Jo W.* // Nature. 1999. V.401. P.682.
2. *Araujo A.P., Cuchiaro J.D., Mcmillan L.D., Scott M.C., Scott J.F.* // Nature. 1995. V.374. P.627.
3. *Chen X., Xiao J., Xue Y., Zeng X., Yang F., Su P.* // Ceram. Intern. 2014. V.40. P.2635.
4. *Vlasenko V.G., Shuvaeva V.A., Levchenkov S.I., Zubavichus Ya.V., Zubkov S.V.* // Journ. of Alloys and Comp. 2014. V.610. P.184.
5. *Subbarao E.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V.45. P.166.
6. *Subbarao E.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V.45. P.564.
7. *Yang J., Yin L.H., Liu Z., Zhu X.B., Song W.H., Dai J.M., Yang Z.R., Sun Y.P.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V.101. P.012402.
8. *Zuo X., Yang J., Yuan B., Song D., Tang X., Zhang K., Zhu X., Song W., Dai J., Sun Y.* // RSC Adv. 2014. V.4. P.46704.
9. *Zuo X.Z., Yang J., Song D.P., Yuan B., Tang X.W., Zhang K.J., Zhu X.B., Song W.H., Dai J.M., Sun Y.P.* // J. Appl. Phys. 2014. V.116. P.154102.
10. *Venkata Ramana E., Suryanarayana S.V., Bhima Sankaram T.* // Mat. Res. Bull. 2006. V.41. P.1077.
11. *Zulhadjri, Prijamboedi B., Nugroho A.A., Mufti N., Ismunandar* // ITB J. Sci. 2011. V. 43A. N.2. P.139.
12. *W. Kraus, G. Nolze.* "PowderCell for Windows", version 2.3, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany. (1999).
13. *Li J.-B., Huang Y.P., Rao G.H., Liu G.Y., Luo J., Chen J.R., Liang J.K.* // J. Appl. Phys. 2010. V.96. P.222903.
14. *M. Garcia-Guaderrama, L. Fuentes-Montero, A. Rodriguez, L. Fuentes* // Integr. Ferroelectrics. 2006. V.83. P.41.

ОЦЕНКА ВЕТРОВОГО ПОДЪЕМА РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ СТЕПНЫХ РЕГИОНОВ В УСЛОВИЯХ УМЕРЕННО КОНТИНЕНТАЛЬНОГО КЛИМАТА

**Е.С. Иванов¹, Е.В. Дергачева¹, В.С. Нефедов^{1,2}, А.М. Давыденко¹, С.Р. Аветисян¹,
В.В. Стасов², Е.А. Бураева²**

¹*Физический факультет Южного федерального университета. 3344090, Россия, Ростов-на-Дону. ул. Зорге, д.5, e-mail: adeven@list.ru*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

В данной работе представлены обобщенные данные по содержанию ^{137}Cs в почве и приземном слое воздуха в г. Ростове-на-Дону и Ростовской области. Средняя объемная активность ^{137}Cs в приземном слое воздуха варьируется от 1 до 4 мкБк/м³. Для почвы характерны значения в пределах от 0,1 до 81 Бк/кг. Анализ климатических условий на территории данного региона показал, что наиболее засушливыми месяцами в году являются август и сентябрь, что в свою очередь объясняет высокую объемную активность ^{137}Cs в приземном слое воздуха в данный период времени. Для Ростовской области восточное и северо-восточное направления ветра являются преобладающими и дают наибольший вклад в ветровой подъем пыли с подстилающей поверхности. Коэффициенты ветрового подъема составляют от $4,8 \cdot 10^{-17}$ до $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$.

EVALUATION OF WIND LIFT OF RADIONUCLIDES IN THE TERRITORIES OF STEPPE REGIONS IN THE CONDITIONS OF MODERATE CONTINENTAL CLIMATE

**E.S. Ivanov¹, E.V. Dergacheva¹, V.S. Nefedov², A.M. Davydenko¹, S.R. Avetisyan¹, V.V. Stasov²,
E.A. Buraeva²**

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: adeven@list.ru*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

This work presents generalized data on the ^{137}Cs content in soil and the surface atmospheric layer in Rostov-on-Don and the Rostov region. The average volumetric activity of ^{137}Cs in surface air varies from 1 to 4 мкБк / м³. For soil, typical values are from 0.1 to 81 Bq/kg. An analysis of climatic parameters in the territory of this region shows that the driest months of the year are August and September, which in turn explains the high volumetric activity of ^{137}Cs in the surface layer of air in the aforementioned period. For the Rostov region, East and North-East wind directions are dominant and give the greatest contribution into the wind re-suspension of dust from the land surface. In turn, this has a direct influence on the wind uplift, as in the East side of the city there are various kinds of agricultural areas that provide significant, if not decisive, contribution into this process. Coefficients of the wind re-suspension are from $4.8 \cdot 10^{-17}$ to $1.6 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. A comparison of the present results to those from available works on the coefficient of the wind re-suspension is drawn. Discrepancies between the results from different works are accounted for by features of territories where measurements have been carried out.

Процесс ветрового подъема радиоактивной пыли с подстилающей поверхности изучается со времен первых глобальных выпадений. Большой интерес к данной проблеме появился после аварии на Чернобыльской АЭС (1986 год) в связи с необходимостью оценки вторичного загрязнения дезактивированной или ранее чистой территории за счет ветрового подъема. Особенно сложно учитывать ветровой подъем пыли для крупных промышленных центров. Способы, которые существуют на данный момент, не могут быть применены в условиях города, так как процесс осаждения и переноса радионуклидов очень разнообразен.

Работа посвящена исследованию содержания и поведения искусственного радионуклида ^{137}Cs для оценки ветрового подъема радионуклидов на территориях степных регионов в условиях умеренно-континентального климата.

В данной работе используются образцы почвы и атмосферных аэрозолей, отобранные на территории Ростовской области и г. Ростова-на-Дону. Для оценки объемной активности ^{137}Cs ($A_{об}$) в атмосферных аэрозолях использовали радиометрическую низкофоновую установку на основе коаксиального полупроводникового детектора из особо чистого германия (GeHP) с эффективностью 25 % в диапазоне 13–1500 кэВ, отношением пик/Комптон 51.7:1. ^{137}Cs определяли по пику с энергией 661,7 кэВ. По разности весов экспонированного и чистого фильтра определяется запыленность воздуха $P_0 = P/V$ (мкг/м³), где P_0 – удельная загрязненность воздуха, P – количество аэрозольной пыли (мкг), V – объем прокаченного за время экспозиции фильтра воздуха (м³). Ниже представлены данные по содержанию ^{137}Cs в объектах окружающей среды Ростовской области и г. Ростова-на-Дону.

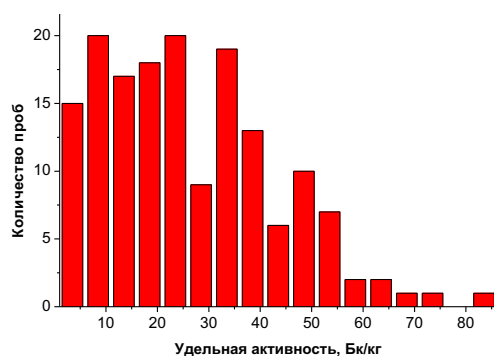


Рис. 1. Распределение удельной активности ^{137}Cs в почвах Ростовской области

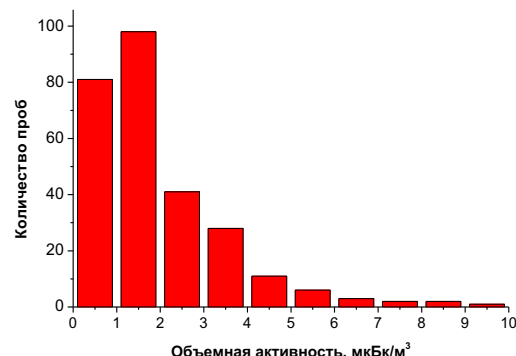


Рис. 2. Распределение объемной активности ^{137}Cs в атмосфере

Достаточно широкие вариации удельной активности радиоцезия в почвах Ростовской области связаны с неравномерностью выпадения данного радионуклида по территории исследований, с особенностями сорбции и миграции данного радионуклида в различных типах почвы. В целом, содержание ^{137}Cs характерно для данной территории и, в основном, обусловлено аварией на Чернобыльской АЭС. Объемная активность цезия в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону за период с 2002 по 2008 годы составляла от 1 мкБк/м³ до 20 мкБк/м³. Такой разброс содержания цезия может быть обусловлен совокупным влиянием метеопараметров в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону. На рис. 3 представлены данные по сезонному поведению радиоцезия в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону.

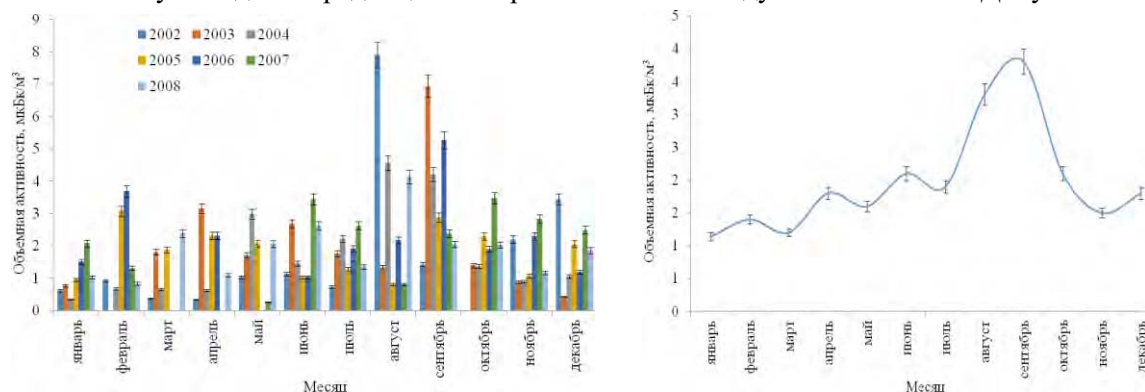


Рис. 3. Сезонное поведение ^{137}Cs в приземном слое воздуха г. Ростова-на-Дону

В основном, максимумы объемной активности цезия приходятся на август или сентябрь каждого года, как в отдельные годы наблюдений, так и в усредненном за весь период варианте. Подобное поведение может быть связано с сочетанием погодных условий в данный период времени – низким количеством осадков, максимальной скоростью ветра, достаточно высокой

температурой воздуха, а также расположением фильтровентиляционной установки на юго-восточной окраине г. Ростова-на-Дону.

В августе-сентябре, в условиях Ростовской области открывается, так называемый, «восточный коридор ветров», что в совокупности с наличием сельскохозяйственных угодий в восточном направлении от аспирационной станции и отсутствием растительности на полях после сбора урожая может способствовать усилению ветрового подъема пыли, вплоть до пыльных бурь при усилении ветра (или при порывах ветра до 20-25 м/с).

Метод оценки ветрового подъема радионуклидов детально представлен в [1]. Данный способ описания и моделирования ветрового подъема основан на измерении концентрации радиоактивности в точке на периферии загрязненной зоны. Окончательный вид расчетной формулы для коэффициента ветрового подъема будет зависеть от выбранной модели распространения примеси от элементарных источников, на которые разбита загрязненная зона. Поскольку за период отбора пробы радиоактивной пыли из воздуха направление ветра, как правило, неоднократно меняется, необходимо в расчетах проводить усреднение по розе ветров.:

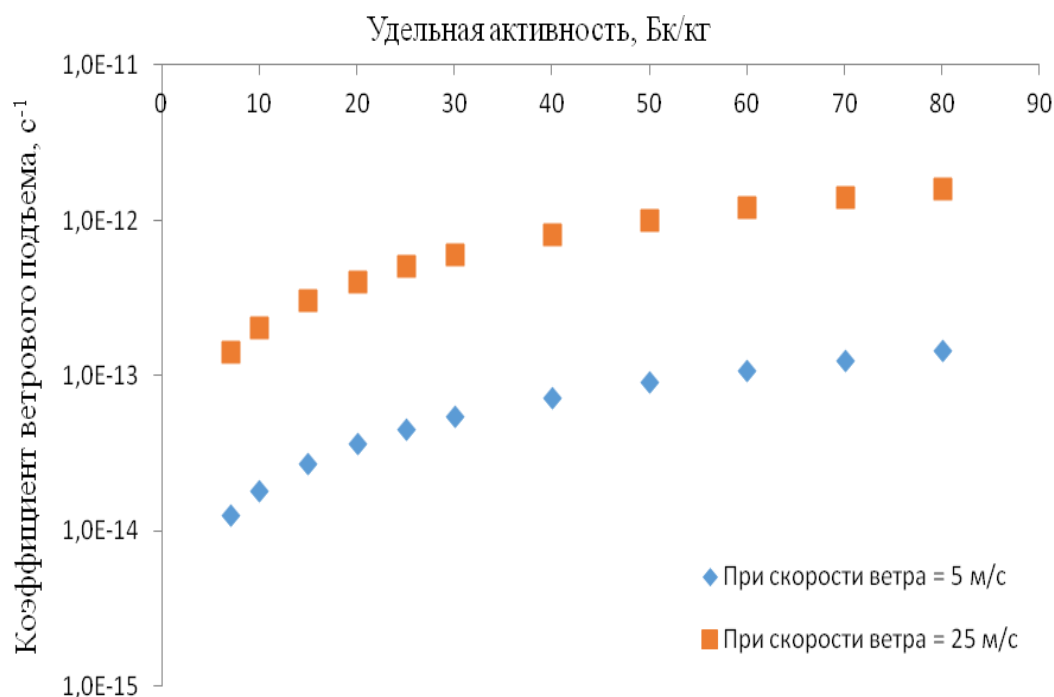


Рис. 4. Зависимость удельной активности ^{137}Cs в почве от скорости ветра

При средней скорости ветра в 5 м/с, характерной для ветрового подъема пыли с подстилающей поверхности, значения коэффициента ветрового подъема варьируют так же широко, как и при порывах ветра до 25 м/с, с различием лишь в порядке величин. На рис. 5 представлен пример зависимости коэффициента ветрового подъема от скорости ветра в 2007 г.

На графиках отражены различные коэффициенты ветрового подъема: a_1 – коэффициент ветрового подъема, рассчитанный для минимальной объемной активности ^{137}Cs в приземном слое воздуха равной $0,1 \text{ мкБк/м}^3$, a_2 – коэффициент ветрового подъема, рассчитанный для средней объемной активности ^{137}Cs в приземном слое воздуха равной 10 мкБк/м^3 , a_3 – коэффициент ветрового подъема, рассчитанный для максимальной объемной активности ^{137}Cs в приземном слое воздуха равной $19,9 \text{ мкБк/м}^3$. Данные величины объемной активности были взяты для упрощения задачи оценки процесса ветрового подъема пыли с подстилающей поверхности.

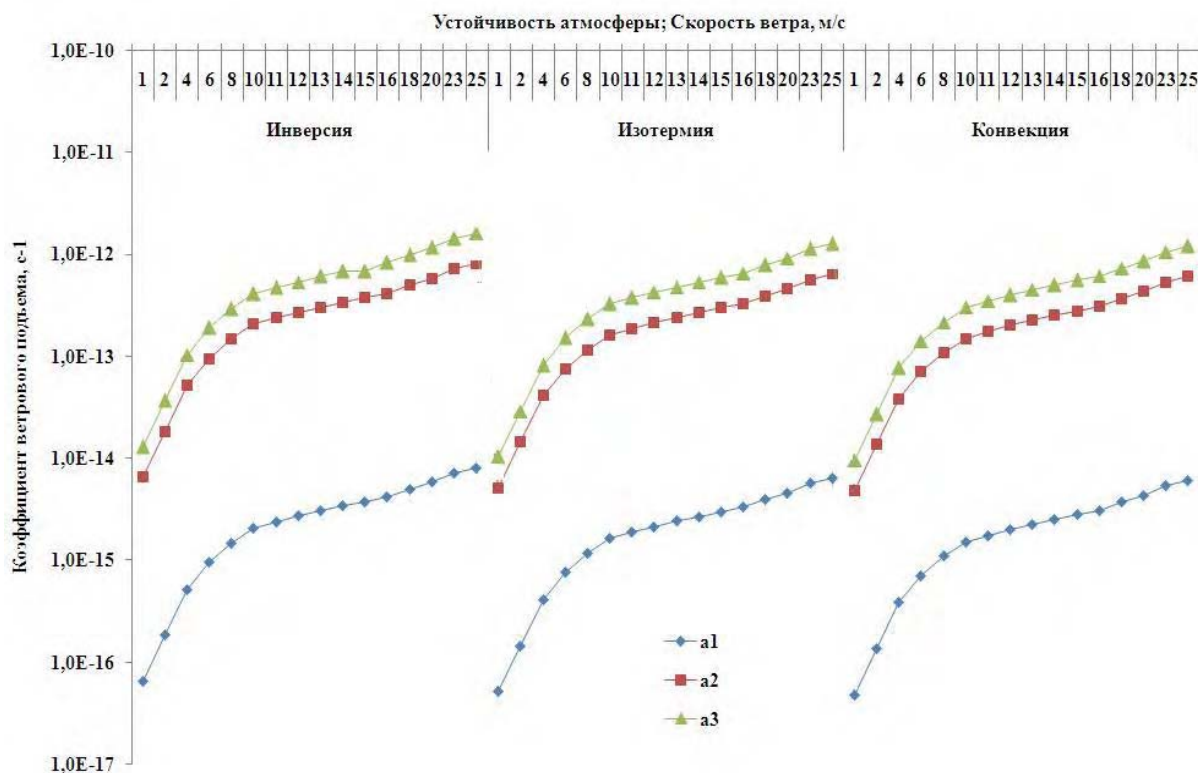


Рис. 5. Зависимость коэффициента ветрового подъема от скорости ветра в 2007 г.

В целом, данной работе представлены обобщенные данные по содержанию ^{137}Cs в почве и приземном слое воздуха Ростовской области. Средняя объемная активность ^{137}Cs в приземном слое воздуха варьируется в пределах $(1...4)$ мкБк/м³. В почвах региона исследования удельная активность радиоцезия составила $(0,1...81)$ Бк/кг.

Оцененные коэффициенты ветрового подъема, для преобладающих восточного и северо-восточного направления ветра, составляют от $4,8 \cdot 10^{-17}$ до $1,6 \cdot 10^{-12}$ с⁻¹, в зависимости от параметров устойчивости атмосферы, объемной активности радиоцезия и скорости ветра.

Для восточного и северо-восточного направления ветра в 2003 году при минимальной объемной активности ($0,1 \text{ мкБк/м}^3$) коэффициент ветрового подъема составил $5 \cdot 10^{-16}$ с⁻¹, для средней объемной активности – $2 \cdot 10^{-14}$ с⁻¹, для максимальной объемной активности – $9 \cdot 10^{-13}$ с⁻¹.

Для восточного направления ветра в 2007 году при минимальной объемной активности коэффициент ветрового подъема составил $3 \cdot 10^{-16}$ с⁻¹, для средней объемной активности – $2,5 \cdot 10^{-14}$ с⁻¹, для максимальной объемной активности – $9,5 \cdot 10^{-13}$ с⁻¹.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-01413\13 и в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Список литературы

1. Махонько К.П. // Атомная энергия. 1992. №5. С. 523-530.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР СФОКУСИРОВАННЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ В ВАКУУМЕ

В.А. Ирха

*ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (Новочеркасский политехнический институт)» 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
E-mail: irkha.vladimir@gmail.com*

Обсуждаются результаты исследований процесса получения углеродных наноструктур сфокусированным электронным пучком в вакууме. Описан эффект управляемого роста наноострий, инициированного действием электронного пучка.

THE CARBON NANOSTRUCTURES PRODUCED BY FOCUSED ELECTRON BEAM IN VACUUM

V.A. Irkha

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)
346428 Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshanya street 132
E-mail: irkha.vladimir@gmail.com*

The results of studies of the process of obtaining carbon nanostructures focused electron beam in a vacuum. Describe the effect of managed growth nanospikes initiated by the electron beam.

При взаимодействии остросфокусированного пучка электронов с материалом поверхности твердотельного объекта в вакууме происходит осаждение остаточных газов на поверхности объекта. Данное явление было обнаружено на заре появления электронной микроскопии и считалось паразитным загрязнением поверхности образца [1]. Дальнейшие исследования показали, что главной составляющей получаемого осадка является углерод, источником которого служат углеродосодержащие соединения, присутствующие в остаточной газовой среде вакуумной камеры микроскопа. В малых количествах в этом осадке обнаруживаются кислород и водород, присутствующие в молекулах остаточных газов - прекурсора; азот, имеющийся в окружающей атмосфере, в осадок не попадает [2]. При подаче в область взаимодействия поверхность мишени и электронного пучка направленного потока газа-прекурсора иного состава, то состав осадка изменяется. Таким образом могут быть получены структуры, содержащие различные металлы, если они присутствуют в молекулах газа-прекурсора [3]. В настоящее время явление осаждения материала заданного состава на поверхность твердого тела вызывает интерес у многих исследователей в области материаловедения и микроэлектроники, а сам эффект получил название электронно-стимулированное осаждение (ЭСО).

Сфокусированный пучок электронов является достаточно точным наноразмерным инструментом и позволяет создавать на поверхности твердого тела, структуры, имеющие наноразмеры в одном, двух или трех измерениях. Метод электронно-стимулированного осаждения обладает широким спектром прикладного использования в области нанотехнологий. Данный метод позволяет получать наносенсоры для зондовой микроскопии, токопроводящие дорожки интегральных микросхем, электронные эмиттеры, проводить микро- и наносварку элементов ИМС [4]. Метод ЭСО лежит в основе нового направления в нанолитографии с разрешением <10 нм.

Промышленное освоение метода ЭСО осложнено отсутствием теории, в необходимой степени, учитывающей влияние всех составляющих процесса ЭСО на воспроизводимость результатов. Поэтому необходимы всесторонние исследования процесса ЭСО как метода получения нанообразований конкретного назначения с применением заданного газа-прекурсора и подложек.

Настоящая работа посвящена краткому описанию результатов теоретического анализа и экспериментальных исследований кинетики выращивания углеродных наноструктур,

выращиваемых методом ЭСО на кремниевых подложках без использования специально вводимого в зону роста углеродосодержащего газа-прекурсора. Такой подход обеспечивает однородное поступление углеродосодержащих молекул в зону формирования нанобъектов методом ЭСО. В этом случае углеродосодержащие молекулы поступают на поверхность подложки однородно и адсорбируются на ней равномерно.

На основе выполненных расчетов [5] скорость роста углеродных нанобъектов зависит только от интенсивности адсорбции углеродосодержащих молекул и одинакова при любом потоке электронов, таким образом каждая адсорбированная на поверхность объекта молекула в области взаимодействия пучка электронов сразу преобразуется в ростовое вещество.

По данным приведенных в [6] видно, что скорость роста углеродных нанобъектов при фиксированных значениях тока пучка электронов и времени экспонирования ($t = 5$ мин, $I = 2-3$ пА), возрастает с увеличением ускоряющего напряжения пучка первичных электронов (см. рисунок 1) и может варьироваться от 0,3 до 2 нм/с.

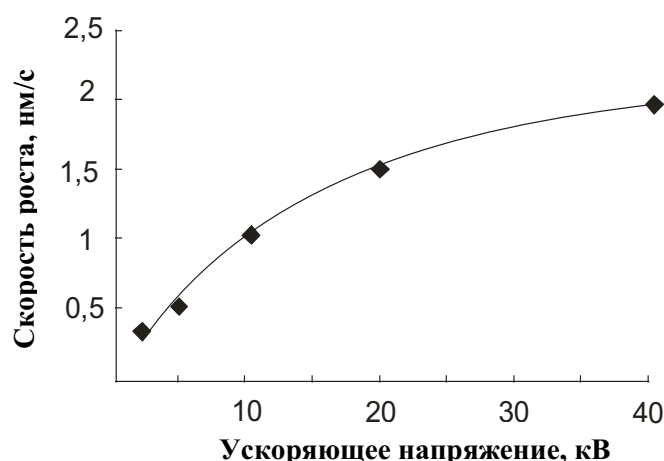


Рисунок 1. Зависимость ЭСО от напряжения

Сравнение с экспериментом полученных в работе зависимостей скорости роста углеродных наноструктур от различных факторов — задача отдельной статьи. Отметим только, что соответствующие сравнения не обнаруживают принципиальных противоречий теории эксперименту.

Список цитируемой литературы

1. P. Hoffmann, I. Utke, and F. Cicoira "Limits of 3-D nanostructures fabricated by focused electron beam (FEB) induced deposition", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2003, 5023, 4-10
2. P. Hoffmann, I. Utke, F. Cicoira, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon and P. Doppelt. Focused electron beam induced deposition of gold and rhodium" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., San Francisco, 624 (2000) p 171
3. Lemoine P., Roy S.S., Quinn J.P., Maguire P.D., McLaughlin J.A.D. Carbon nanostructures grown with electron and ion beam methods. Appl. Phys. A-materials science&Processing 86 (4): 451-456, mar. 2007
4. L. Reimer, Scanning Electron Microscopy; 2nd ed.; Springer: Berlin, Vol. 45, 1998
5. Лозовский В.Н., Чеботарев С.Н., Ирха В.А. Скорость электронно-стимулированного осаждения углеродных квазидно-мерных наноструктур. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2011. - № 4
6. N. Silvis-Cividjian, Electron Beam Induced Nanometer Scale Deposition (Dimension, 2002).

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$

**Ю.В. Кабилов, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов,
Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев**

*Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону,
Зорге 5, Россия
e-mail: salv62@mail.ru*

Синтезированы керамические композиты $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2)$ и $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, где $x=0.1 - 0.3$. Достигнуты значения отрицательной изотропной магниторезистивности (MR) $\text{MR} = 15$ и 16% для образцов с массовой долей 15% барьерного вещества GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в магнитном поле 18 kOe при комнатной температуре.

NEGATIVE MAGNETORESISTANCE OF THE COMPOSITE CERAMICS $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$

**Yu.V. Kabirov, V.G. Gavriyachenko, A.S. Bogatin, N.V. Lyanguzov,
T.V. Gavriyachenko, B.S. Medvedev**

*Southern federal university, physical department, 344090, Rostov-on-Don, Zorge 5, Russia
e-mail: salv62@mail.ru*

Ceramic composites $(1-x)$ by $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2)$ and $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, where $x=0.1 - 0.3$ are synthesized. Values of a negative isotropic magnetoresistance (MR) of $\text{MR} = 15$ and 16% for samples with a mass fraction of 15% of the barrier substance GeO_2 and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in a magnetic field of 18 kOe are reached at the room temperature.

Введение

Синтезу композитов, обладающих слабополевой изотропной отрицательной магниторезистивностью (LFMR) на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) уделяется немало внимания [1-15]. Практический интерес к ним связан с возможностью применения чувствительной керамики в качестве сенсоров магнитного поля. С научной стороны, интерес представляют магнитоэлектрические процессы, происходящие в такой композитной керамике. Принцип функционирования таких материалов основан на туннелировании спин-поляризованных электронов в магнитном поле через тонкие барьеры и на рассеянии электронов на немагнитных включениях, которые могут быть как диэлектриками, так и металлами [1, 15]. Максимум LFMR обычно наблюдается вблизи порога перколяции, который связан с различным соотношением компонент. При этом в случае керамических композитов для создания барьерных границ (I) между кристаллитами (LSMO) применяются различные соединения: Ta_2O_5 , La_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , ZnO , NiO , CeO_2 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , SrTiO_3 , SrZrO_3 , TiO_2 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [1-15]. Значение концентрации изолятора I в композите LSMO/I в области порога перколяции изменяется от 10% до 30% [3- 13]. Использование LSMO связано с высокой степенью спиновой поляризации носителей в нем и достаточно высокой температурой Кюри. Как отмечается в [16], барьерные слои играют не пассивную роль туннельного барьера, а активную. Наибольшее влияние на величину магниторезистивности (и даже ее знак) оказывает контактная прослойка между немагнитной компонентой и LSMO. Целью нашей работы является синтез магниторезистивной керамики с высокими значениями MR на основе LSMO и стеклообразующих соединений GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве изолирующих барьеров. Соединения GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ имеют низкую электронную проводимость, высокие адгезивные качества, необходимые для «окутывания» кристаллитов LSMO, температуры их плавления (1100 и 1000°C) близки к температуре синтеза LSMO [17, 18].

Методика эксперимента

В нашей работе использована методика приготовления керамики, близкая к стандартной, описанная в [9]. Обычно применяется технология смешивания двух фаз (LSMO и

изолирующего соединения), а затем дальнейшего спекания [2-8, 10-14]. Для синтеза композитов в стехиометрическую смесь La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ вводились добавки оксида германия GeO_2 (или пиррофосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (5-35 % по массе). После измельчения и гомогенизации прессованные таблетки диаметром 8 mm и толщиной 2 mm выдерживались для синтеза при температуре 1100°C в течении 4 часов с последующим медленным охлаждением. Приготовленная керамика тестировалась на дифрактометре ARL-X'TRA с помощью излучения $\text{Cu K}\alpha$ 1.5406 Å. Обработку рентгенограмм осуществляли полнопрофильным методом Ритвельда. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25. Электроды на развитые поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 500 °C. Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле 0-18 kOe при комнатной температуре. MR рассчитывалось по формуле:

$$\text{MR} = \{((R(H) - R(0))/R(0))\} \cdot 100\% \quad (1),$$

где $R(0)$ – сопротивление образца без поля, $R(H)$ – сопротивление образца в магнитном поле.

Результаты исследований и их обсуждение

Использованная технология позволяет получить образцы композита в «один шаг», так как стадия синтеза LSMO в присутствии стеклообразующих добавок GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ объединена со спеканием керамики. Рентгендифракционные исследования приготовленных образцов показали наличие оксида германия, помимо основного компонента LSMO, пространственная группа R-3c, № 167 с параметрами ячейки $a=5.4855\text{Å}$, $c=13.3495\text{Å}$, для керамики первого типа (рис. 1). Во втором случае кроме LSMO, в суммарной концентрации до 15 % присутствуют: LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфат лантана LaPO_4 .

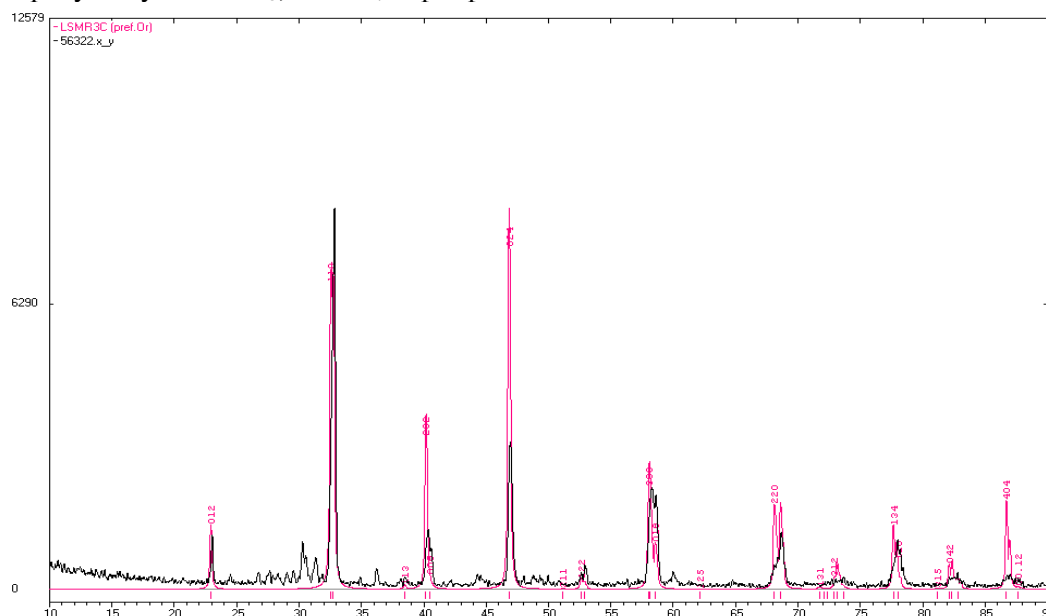


Рис. 1. Фрагмент дифракционной картины композита 85%LSMO/15%GeO₂

В зависимости электрического сопротивления образцов с добавкой оксида германия наблюдается резкий рост сопротивления при концентрации 25 % GeO_2 в LSMO. Этот факт свидетельствует о существовании перколяционной границы. Отметим, что при этом меняется тип проводимости, с дырочной на электронную. В случае добавок $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в концентрационной зависимости сопротивления не наблюдается признаков перколяционных явлений, что, вероятно, связано с высокой ионной проводимостью пиррофосфата лития [18], применяемого как катодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Вносит свой вклад в высокую проводимость и влияние стеклодобавки LiPO_3 , имеющее занятное название

«антикомпозиционный» эффект [19]. На рис. 2, 3 показана микроструктура поверхности двух образцов, содержащих LSMO и по 15 % добавок GeO_2 или $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

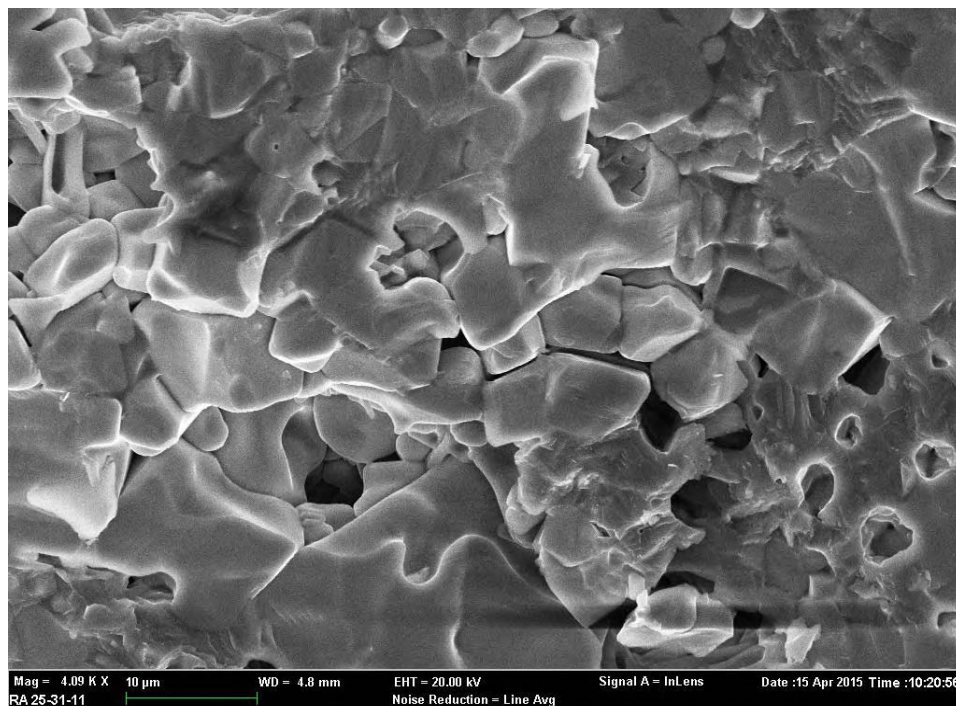


Рис. 2. SEM-микрофотография поверхности образца 85%LSMO/15% GeO_2

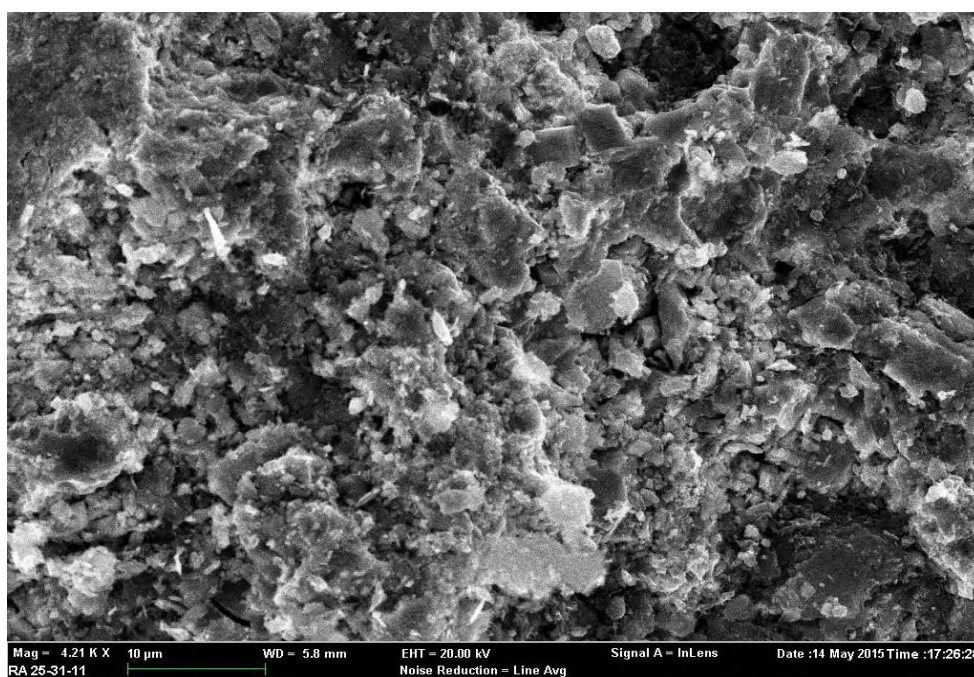


Рис. 3. SEM-микрофотография поверхности образца 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Для образцов с добавкой оксида германия характерно существование стеклообразных барьеров, а в случае пирофосфата лития между кристаллитами наблюдается мелкодисперсные барьерные примеси. При этом средние размеры кристаллитов LSMO порядка 2-3 мкм.

На рис. 4 показаны зависимости отрицательной магниторезистивности при комнатной температуре для двух образцов с различными добавками.

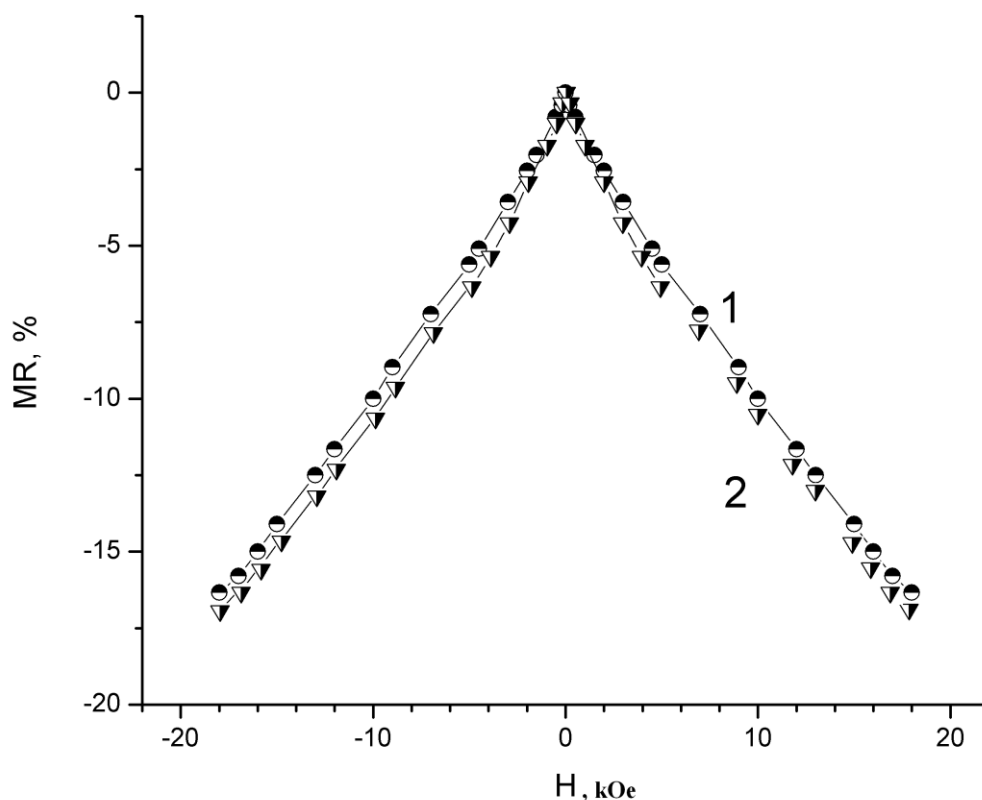


Рис. 4. Зависимости магниторезистивности от напряженности магнитного поля для двух керамических образцов, 1 - 80%LSMO/20%GeO₂, 2 - 85%LSMO/15% Li₄P₂O₇.

Отметим, что зависимости магниторезистивности от напряженности поля близки к линейным, и не имеют насыщения в области слабых полей до 18 kOe.

Заключение

В нашей работе показано, что в керамических композитах 85% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ /15% Li₄P₂O₇ и 80%LSMO/20%GeO₂ при комнатной температуре реализуются вполне пригодные для практического применения отрицательной изотропной магниторезистивности туннельного типа значения 16 % и 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-03-00103

Список цитируемой литературы

1. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., and Gladkikh A. Phys. Rev. B. 55. No 10. 6446 (1997)
2. Yang X. S., Yang Y., He W., C. H. Cheng and Y. Zhao. J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 115009
3. Kim Hyo-Jin, Yoo Sang-Im. Journal of Alloys and Compounds 521 (2012) 30
4. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., and Pinto R. Appl. Phys. Lett. 78, 3, (2000) 362
5. Zheng-you Zhou, Xiao-shan Wu, Guang-sheng Luo, Feng-yi Jiang. Trans. nonferrous met. Soc. China. 18 (2008) 890
6. Gaur A., Varma G.D. Solid State Communications 139 (2006) 310
7. Balcells Ll., Carrillo A. E., Martinez B., and Fontcuberta J. Appl. Phys. Lett., 74, № 26, (1999), 4014
8. Miao Ju-Hong, Yuan Song-Liu, Ren Guang-Ming, Xiao Xun, Yu Gong-Qi, Wang Yong-Qiang and Shi Yin-Yan. J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2897
9. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Гавриляченко Т.В. ФТТ. 2015, 57, вып. 1. С. 16
10. Shlyakhtin O. A., Shin K. H., and Oh Young-Jei. J. Appl. Phys. 91, № 10 (2002) 7403

11. *Gaur A. and Varma G. D.* Cryst. Res. Technol. 42, No. 2, 164, (2007)
12. *Seo Y. J., Kim G. W., Sung C. H., Lee C. G. and Koo B. H.* Journal of Physics: Conference Series 266 (2011) 012106
13. *Seo Y. J., Kim G. W., Sung C. H., Lee C. G. and Koo B. H.* Kor. J. Mater. Res. Vol. 20, No. 3 (2010). 137
14. *Zi Zhenfa, Fu Yankun, Liu Qiangchun, Dai Jianming, Sun Yuping.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 1117
15. *Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином., 2012. 352 с.
16. *De Teresa J. M., Barthélémy A., Fert A., Contour J. P., Lyonnet R., Montaigne F., Seneor P., and Vaurès A.* Phys. Rev. Lett. 1999. **82**. 21. P. 4288-4291.
17. *Micoulaut M., Cormier L. and Henderson G. S. J.* Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R753–R784
18. *Xun S., Chong J., Song X., Liua G. and Battaglia V. S. J.* Mater. Chem., 2012, 22, 15775.
19. *Andreev O.L., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Zhuravlyov N.A., Denisova T.A.* Solid State Ionics 220 (2012) 12–17

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ С ПОМОЩЬЮ СТРУКТУР ТИПА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ

Г.Я. Карапетян¹, В.Г. Днепровский¹, И.А. Паринов¹, Guido Parchi²

¹*Институт математики, механики и компьютерных наук имени Воровича И.И. Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 200/1, Россия,
jorichkaka@yandex.ru*

²*Prometeon srl, BOLOGNA, Via Santo Stefano, n.16, CF/PI: 02848180234, n° REA BO –506616, Italy*

Основой предлагаемого преобразования является система «металл-диэлектрик-полупроводник-металл», в которой возможно ненулевое преобразование тепла окружающей среды в электрическую энергию без предварительного создания градиента температур. Показано, что в этой системе различие электростатического и термодинамического равновесий приводит к появлению разности потенциалов между донным электродом и стоком-источником, что и приводит к появлению эдс между этими электродами за счет поглощения тепла из окружающей среды, что и является движущей силой неэлектрического происхождения. Приведены доказательства появления эдс на основе экспериментов с полевыми транзисторами и исследования изменения эдс в электролите между сплошным и сетчатым электродом, нанесенным на сегнетоэлектрическую пластину.

STUDY OF THE POSSIBILITY TO CONVERT THERMAL ENERGY OF ENVIRONMENT INTO ELECTRICAL ENERGY BY USING STRUCTURE OF METAL-DIELECTRIC-SEMICONDUCTOR-METAL TYPE

G. Ya. Karapetyan¹, V. G. Dneprovski¹, I. A. Parinov¹, Guido Parchi²

¹*Vorovich Mechanics and Applied Mathematics Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
jorichkaka@yandex.ru*

²*Prometeon srl, BOLOGNA, Via Santo Stefano, n.16, CF/PI: 02848180234, n° REA BO –506616, Italy*

The base of the proposed conversion is a metal-insulator-semiconductor-metal system, in which it is possible a non-zero conversion of environmental heat into electric energy without preliminary creation of temperature gradient. It is shown that difference between electrostatic and thermodynamic equilibrium in this system leads to the appearance of a potential difference between bottom electrode and drain-source, which leads to the appearance of the electromotive force between these electrodes due to the absorption of ambient heat. This heat is the driving force of non-electrical origin. Proofs of the appearance of EMF based on experiments with field-effect transistors and study of the EMF change in electrolyte between solid and mesh electrode deposited on the ferroelectric plate are cited.

Тепловая энергия окружающей среды, т.е. нагретых солнцем воды, воздуха и земли, представляет собой огромный резервуар практически неисчерпаемой и плохо используемой экологически чистой энергии. В настоящее время не существует преобразователей этой тепловой энергии в другие виды энергии, работающих без предварительно созданной разности температур, которую все время надо поддерживать. Для работы преобразователя одну его сторону необходимо все время нагревать, тогда окружающая среда будет холодильником, либо другую его сторону все время охлаждать, тогда окружающая среда будет источником тепловой энергии. А на создание источников тепла и холода необходимо, в конечном счете, ископаемое топливо, что приводит к загрязнению воздушного и водного бассейнов вредными выбросами, а также к тепловому загрязнению окружающей среды. Таким образом, создание преобразователя тепловой энергии, работающего без предварительной разности температур, является актуальной задачей, на решение которой направлена данная работа.

В работах [1,3,4] показано, что в термоэлектрическом преобразователе, содержащем термоэлектрический конденсатор, представляющий систему «металл–диэлектрик–полупроводник–металл» (МДПМ), возможно ненулевое преобразование теплоты окружающей среды в электрическую энергию за счет изменения магнитного поля, которое изменяет термоэдс в полупроводнике. Однако создать термоэлектрический преобразователь на основе изменения термоэдс за счет магнитного поля достаточно сложно. Для этого необходимы сверхпроводящие магниты или высокочастотные механические системы с постоянными магнитами, создающие изменяющееся магнитное поле. В то же время, изменение электрического поля в полупроводниках всего на несколько вольт может заметно изменить энергию электронов из-за искривления энергетических зон [2], что приводит к значительному изменению термоэдс и коэффициента Пельтье.

Основой преобразователя является термоэлектрический конденсатор (рис.1), который состоит из низкоомной полупроводниковой подложки n^{++} - типа, на нижней поверхности которой расположен донный электрод, имеющий омический контакт с подложкой. На поверхности этой подложки выращен высокоомный слой n -типа с удельным сопротивлением 1-4 Ом·см. На противоположной верхней стороне в углублениях находятся металлические области, образующие запиорный слой в контакте с n -слоем. На поверхности подложки расположен диэлектрический слой, расположенный между металлическими областями, который слегка перекрывает их на поверхности [4].

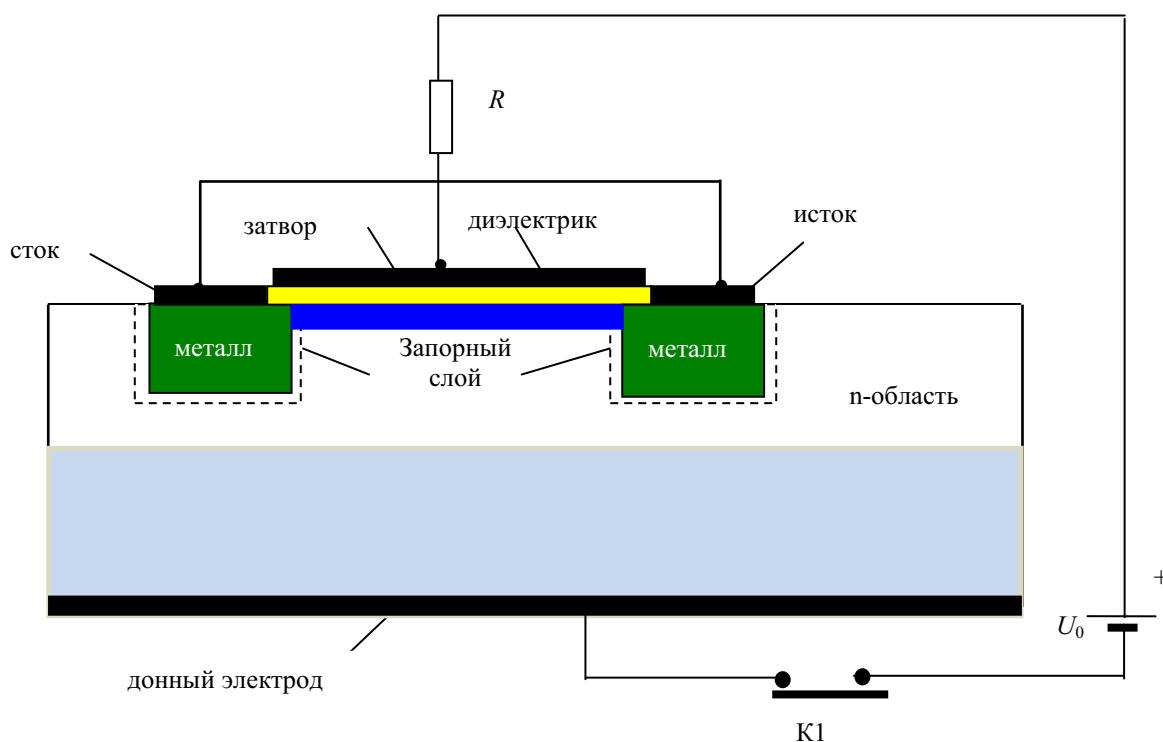


Рис.1. Предлагаемый термоэлектрический преобразователь на основе МДПМ структуры.

На этот диэлектрический слой нанесен электрод, называемый затвором, а на металлические области нанесены электроды, называемые стоком и истоком соответственно. Эта структура напоминает полевой транзистор [5] с теми же обозначениями электродов (сток, исток, затвор), только сток и исток соединены вместе, но с тем отличием, что в полевом транзисторе низкоомные области имеют другой тип проводимости, чем высокоомный слой. Между высокоомным слоем и низкоомной подложкой также образуется потенциальный барьер высотой U_k . Потенциальным барьером между n^{++} подложкой и донным электродом можно пренебречь из-за высокой концентрации электронов или добавить его к потенциальному барьеру между высокоомным слоем и подложкой, т.е. можно считать, что потенциальный барьер образуется между металлическим электродом и высокоомным слоем.

Потенциальная диаграмма конденсатора, электродами которого являются донный электрод и затвор, когда к нему не приложено напряжение ($U_0 = 0$) имеет вид, показанный на рис.2. Полагается, что конденсатор уже заряжен до напряжения U_k .

Рассмотрим теперь заряд такого термоэлектрического конденсатора (рис.1, ключ К1 замыкается), от постоянного источника напряжения через резистор R . В результате зарядки конденсатора под диэлектриком образуется приповерхностный заряд, который подсоединяется к сильнолегированным областям (рис.1).

Уравнение, описывающее процесс зарядки, имеет вид:

$$RC \frac{du}{dt} + u = U_k + U_0 \quad (1)$$

где u – напряжение на обкладках конденсатора (см. рис.5), C – емкость термоэлектрического конденсатора, U_k – контактная разность потенциалов между металлами, U_0 – напряжение источника питания.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$u(t) = Ae^{-\frac{t}{RC}} + U_k + U_0 \quad (2)$$

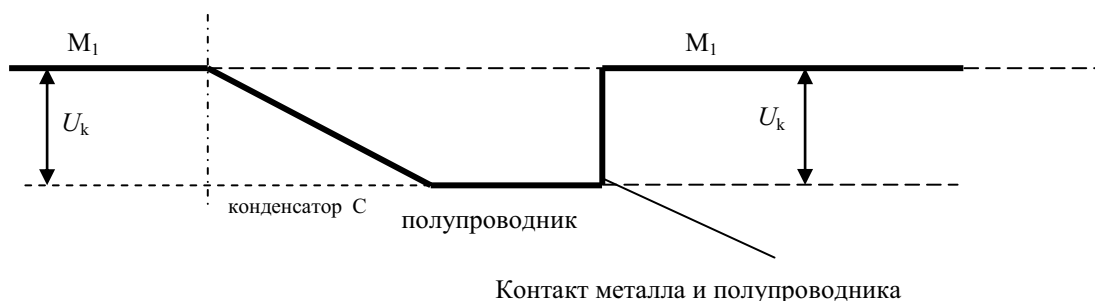


Рис. 2. Потенциальная диаграмма незаряженного термоэлектрического конденсатора.

В начальный момент времени конденсатор заряжен до напряжения U_k , поэтому $u(0) = U_k$. Тогда $A + U_k + U_0 = U_k$, $A = -U_0$ и

$$u(t) = U_0(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) + U_k. \quad (3)$$

Ток через конденсатор $i = \frac{U_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$, а энергия заряженного конденсатора имеет вид:

$$W = \int_0^\infty u i dt = \int_0^\infty U_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \frac{U_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}} + \int_0^\infty \frac{U_0 U_k}{R} e^{-\frac{t}{RC}} = \frac{CU_0^2}{2} + CU_k U_0 = \frac{U_0^2 + 2U_0 U_k}{2} C, \quad (4)$$

где: $\frac{CU_0^2}{2}$ – энергия, полученная конденсатором от источника напряжения, $CU_0 U_k$ – энергия,

поглощенная из окружающей среды, так как направление тока заряда выбрано таким образом, что в контакте металл 1-металл 2 (или полупроводник), электроны переходят из металла 1 с меньшей энергией электронов в полупроводник с большей энергией электронов.

При направлении тока, когда электроны переходят из металла 1 в полупроводник, им приходится преодолевать потенциальный барьер, равный U_k . Это могут сделать только самые энергичные или «горячие» электроны. Поэтому в контакте с избытком остаются менее энергичные или «холодные» электроны [2] и он охлаждается, так как они, приходя в термодинамическое равновесие с кристаллической решеткой металла 1, отбирают у нее энергию. Это явление называется эффектом Пельтье, а коэффициент Пельтье Π определяется внутренней контактной разности потенциалов. Для контакта металла с полупроводником коэффициент Пельтье Π равен внутренней контактной разности потенциалов ($\Pi = U_k$), если под

внутренней контактной разностью понимать $(E_c - F)/e$ [2], где E_c – энергия на дне зоны проводимости полупроводника; F – уровень Ферми; e – заряд электрона.

Таким образом, как следует из рис. 3 конденсатор получает энергию W_C от источников энергии с напряжениями U_0 и U_k посредством электронов, которые переносят эту энергию в конденсатор. Следовательно, при заряде термоэлектрического конденсатора и при охлаждении контакта металл-полупроводник электроны увеличивают свою энергию, поглощая тепло из окружающей среды, затем отдают ее электрическому полю конденсатора, накапливаясь на внутренней обкладке конденсатора. Электроны при переходе из металла в приповерхностный заряд не могут отдать энергию кристаллической решетке (нагревание), так как это противоречит закону сохранения энергии. Электроны, как следует из выражения 4, отдают всю свою энергию, включая и энергию, приобретенную при переходе в металл 2 из металла 1 с поглощением тепла. Потенциальная диаграмма заряженного термоэлектрического конденсатора имеет вид, показанный на рис.4. На ней видно, что разность потенциалов между поверхностным зарядом и затвором равна $U = U_0 + U_k$, поскольку энергия заряженного конденсатора определяется формулой (4). При этом конденсатор заряжается до напряжения $U = U_0 + U_k$. Тот факт, что конденсатор заряжается до $U = U_0 + U_k$, а не до U_0 означает, что в процессе зарядки конденсатор приобретает дополнительную энергию из-за поглощения тепла в контакте: кинетическая энергия теплового движения превращается в потенциальную энергию заряженного конденсатора, что фиксируется слагаемым $U_0 U_k C$ в формуле (4).

В работах [1,3,4] показано, что в заряженном конденсаторе расчет должен производиться не от уровня Ферми, а от дна зоны проводимости. Это сделано на основании исследования процесса зарядки конденсатора, представляющего МДПМ-структуру. Было показано, что энергия такого заряженного конденсатора определяется выражением (см. формулу 4):

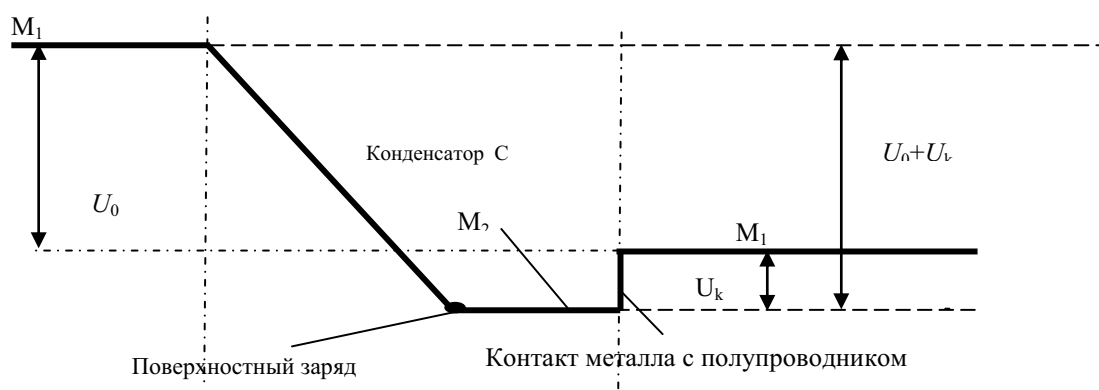


Рис.4. Потенциальная диаграмма заряженного термоэлектрического конденсатора.

$$W_C = \frac{U_0^2 + 2U_{kA}U_0}{2} C, \quad (5)$$

где C – емкость МДПМ структуры, U_{kA} – контактная разность между металлом и полупроводником в присутствии поперечного магнитного поля или при температуре T_1 , а коэффициент Пельтье равен внутренней контактной разности потенциалов ($\Pi = U_{kA}$). При снятии магнитного поля или при понижении температуры до T_2 коэффициент Пельтье уменьшается, а энергия конденсатора не изменяется, поскольку предполагается, что диэлектрическая проницаемость и размеры конденсатора и заряд на конденсаторе не зависят от изменения магнитного поля или температуры. При этом контактная разность уменьшается до величины U_k , а энергия заряженного конденсатора становится равной

$$W_C = \frac{U^2 + 2U_k U_0}{2} C. \quad (6)$$

Поскольку емкость конденсатора и его заряд не меняются, то и его энергия также не изменится. Тогда можно записать

$$C \frac{U^2 + 2U_k U}{2} = C \frac{U_0^2 + 2U_0 U_{kA}}{2}, \quad (7)$$

где U - напряжение на металлических электродах термоэлектрического конденсатора равно:

$$U = -U_k + \sqrt{U_k^2 + U_0^2 + 2U_0 U_{kA}}. \quad (8)$$

Не трудно видеть, что при $U_0=0$, $U=0$, а при $U_0 \gg U_{kA}$, U_k $U \approx U_0 + \Delta U$, $\Delta U = U_{kA} - U_k$.

Потенциальная диаграмма заряженного конденсатора показана на рис.5. Из этой диаграммы очевидно, что контактную разность надо отсчитывать не от уровня Ферми, а от дна зоны проводимости. Это происходит потому, что потенциал дна зоны проводимости не меняется при изменении внешних условий (изменения магнитного поля или температуры) как видно из рис.5, так как в конденсаторе устанавливается *электростатическое равновесие*.

Выше было показано, что к подзатворному конденсатору приложено напряжение $U_0 + U_k$. Как показано в [5], толщина приповерхностного заряда будет не более 3-5 нм, что всего в несколько раз меньше толщины приповерхностного слоя в металлах. Тогда можно считать, что заряд концентрируется около поверхности под затвором. Согласно законам электростатики для проводящих тел, каждый электрод конденсатора имеет один и тот же потенциал во всех его точках. Применительно к МДПМ-структуре высокоомная область имеет один и тот же потенциал во всех точках, включая и приповерхностный заряд. В результате, как и выше, потенциал дна зоны проводимости, не меняется при наличии электрического поля.

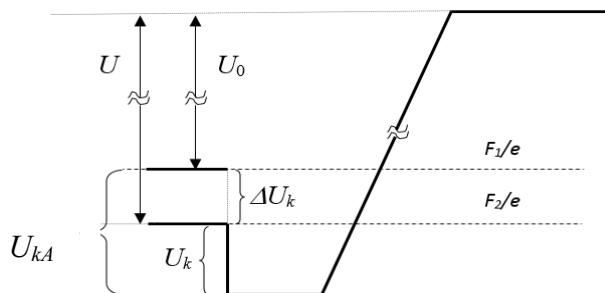


Рис.5. Потенциальная диаграмма заряженного конденсатора МДПМ структуры.

Концентрация носителей в приповерхностном заряде намного больше, чем в объеме полупроводника. Но эта концентрация зависит от расстояния между дном зоны проводимости и уровнем Ферми, при этом дно зоны проводимости фиксировано. Тогда расстояние между ними должно уменьшаться при увеличении концентрации носителей, а уровень Ферми в районе приповерхностного заряда должен искривиться таким образом, чтобы расстояние между дном зоны проводимости и ним уменьшилось. (см. рис.6). Только в этом случае потенциал приповерхностного заряда будет такой же, как и во всем высокоомном слое, а концентрация электронов намного больше, чем в объеме полупроводника.

Тот факт, что приповерхностный заряд имеет один и тот же потенциал с объемом полупроводника (ввиду его малой толщины), говорит о том, что там возникает *электростатическое равновесие*, при котором заряды распределены по поверхности в отсутствие токов. В контакте нижних электродов с полупроводниковой пластиной устанавливается *термодинамическое равновесие*, при котором уровень Ферми в металле и полупроводнике совпадают. Это происходит потому, что электрод был подсоединен до зарядки конденсатора, когда такое равновесие было единственно возможным. Металлические области, образующие запорный слой (рис.1) также были созданы до зарядки конденсатора и находятся в термодинамическом равновесии с высокоомным слоем (рис.7а). Эти области имеют размеры намного меньшие размеров подзатворной области, и поэтому их влиянием на распределение электрического поля можно пренебречь. Напряжение U_0 подбирается таким образом, чтобы

концентрация электронов в приповерхностном заряде была такая, чтобы электроны в приповерхностном заряде находились в вырожденном состоянии. В этом случае запиорный слой между металлом и высокоомным слоем исчезает, так как запиорные слои характерны только для контакта металла с невырожденным полупроводником.

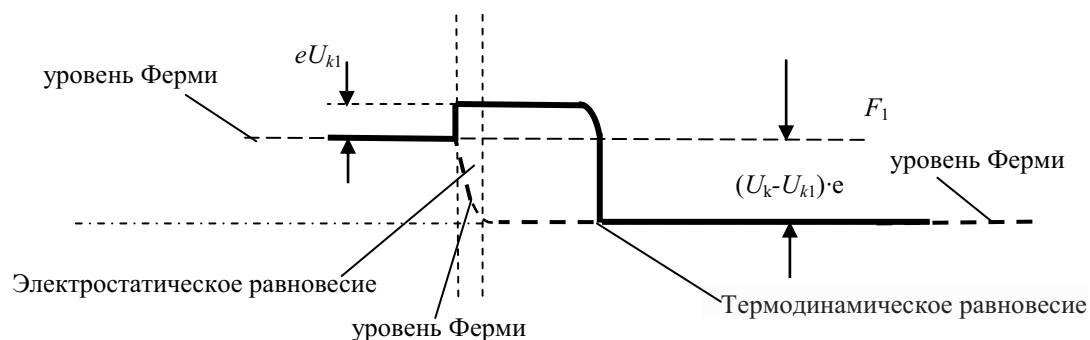


Рис.6. Энергетическая диаграмма нижней обкладки конденсатора по рис.3.

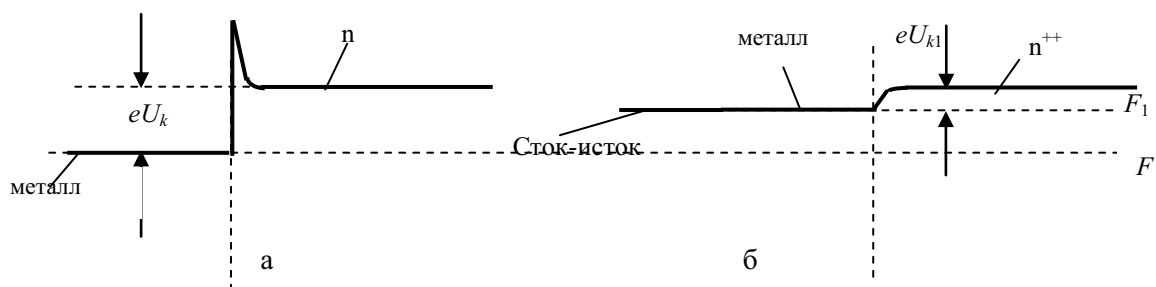


Рис.7. Изменение уровня Ферми в металлических областях. F_1 – уровень Ферми в приповерхностном заряде.

При этом контактная разность потенциалов между металлом и приповерхностным зарядом будет равна U_{k1} , которая много меньше U_k , т.к. концентрация электронов в нем намного больше, чем в высокоомном слое. Поскольку отсчет контактной разности, как отмечалось выше, необходимо производить от дна зоны проводимости, уровни Ферми металлических областей и приповерхностного заряда станут одинаковыми (рис.7б). При этом контактной разностью между стоком – истоком и металлическими областями можно пренебречь, так как контактная разность потенциалов между металлами намного меньше, чем между металлом и полупроводником [8]. Тогда между электродом, подсоединенным к приповерхностному заряду, и электродом, подсоединенным к полупроводниковой пластине, образуется разность потенциалов, равная $\Delta U_k = U_k - U_{k1}$ (см. рис.7), где U_{k1} – контактная разность потенциалов между металлом и сильнолегированными областями. Так как уровни Ферми у донного электрода и электрода, подсоединенного к приповерхностному заряду, оказываются разными, то можно говорить, о том, что контактная разность между электродом и полупроводниковой пластиной является *электродвижущей силой*, в которой неэлектрической силой, движущей заряды против сил электрического поля, является *тепло* окружающей среды. Если теперь замкнуть эти электроды через резистор r (рис.8), то через него потечет ток в таком направлении, что электроны из донного электрода будут двигаться в полупроводник, поглощая тепловую энергию за счет эффекта Пельтье. Далее электроны будут заходить в приповерхностный заряд и отдавать приобретенную дополнительную энергию электрическому полю заряженного конденсатора. Электроны, которые будут выходить из приповерхностного заряда, будут отдавать часть излишка энергии кристаллической решетке металла, подсоединенного к приповерхностному заряду, если концентрация электронов в нем будет меньше, чем в металле. Но так как $U_{k1} < U_k$, то в контакте «металл-приповерхностный заряд» тепла выделится меньше, чем поглотится в контакте «металл-полупроводник», и конденсатор

начнет охлаждаться, поглощая тепло из окружающей среды. При этом количество заряда в приповерхностном заряде не будет меняться, так как сколько заряда будет выходить из его области, столько же будет приходить (закон сохранения заряда).

Рис.8 демонстрирует, как тепло окружающей среды преобразуется в электрическую энергию в МДПМ-структуре [8]. Как показано выше, между донным электродом и параллельно соединенными стоком и истоком, которые, в свою очередь, подсоединены к приповерхностному заряду, образуется разность потенциалов $\Delta U_k = U_k - U_{kl}$. Поэтому при подсоединении к этим электродам резистора r через него пойдет ток в таком направлении, в котором электронам придется преодолевать потенциальный барьер, поглощая тепло. Эти электроны, достигая приповерхностного заряда, будут отдавать эту энергию электрическому полю, поддерживая все время имеющуюся разность потенциалов. Электроны, которые выходят из приповерхностного заряда, будут отбирать у него эту энергию. Таким образом, энергия заряженного конденсатора будет оставаться все время постоянной, а энергия, поглощенная при преодолении потенциального барьера, будет выделяться на резисторе r и на переходе «сток-исток – сильнолегированная область».

При этом на переходе «сток-исток – сильнолегированная область» энергия будет выделяться в виде тепла, а на резисторе – в зависимости от его типа. Если в качестве резистора взять светодиоды или электродвигатель, то эта энергия будет преобразовываться или в световую, или в механическую.

Молекулы воздуха взаимодействуют с поверхностью металлического электрода МДПМ-структуры (рис.8). Они будут воздействовать на атомы в кристаллической решетке, взаимодействующие с электронами, создавая у них соответствующее распределение по энергиям. Это, в свою очередь, позволяет электронам преодолевать потенциальный барьер. При этом, электроны с меньшей энергией, которые могут преодолеть потенциальный барьер, в результате взаимодействия с атомами в узлах кристаллической решетки будут отбирать у нее энергию. Кроме того, при взаимодействии с молекулами воздуха они также будут отбирать энергию у последних. Однако, эта энергия будет восстанавливаться из-за солнечного излучения, сообщаемого энергию молекулам воздуха. Благодаря этому создается преобразователь тепловой солнечной энергии в электрическую. Теплоизоляция такого преобразователя вызовет его охлаждение, которое приведет к уменьшению распределения по энергиям, которое в итоге будет стремиться к 0.

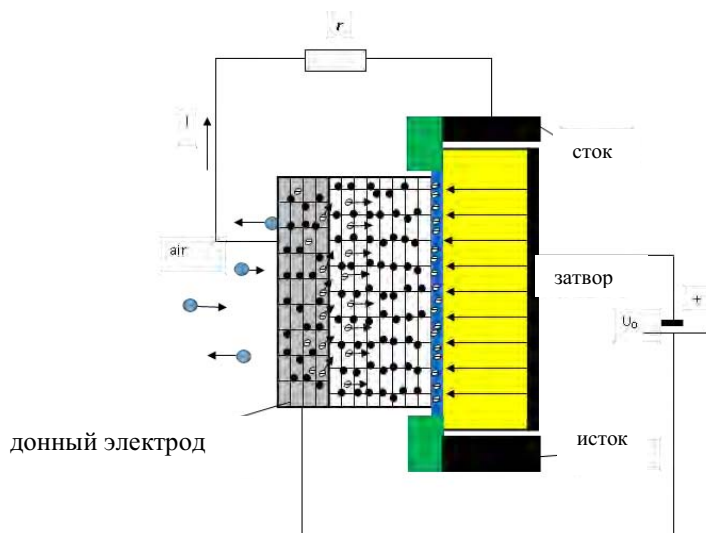


Рис. 8. Пояснение поглощения тепла окружающей среды МДПМ структурой

Таким образом, в МДПМ-структуре в поверхностном слое наблюдается искривление уровня Ферми, что является следствием *электростатического равновесия*. Кроме того, при этом не нарушается закон сохранения энергии. Если предположить, что уровень Ферми не искривляется, то нарушается закон сохранения энергии, так как поглощенное при зарядке

конденсатора тепло исчезает в неизвестном направлении, поскольку, в этом случае, потенциал приповерхностного заряда должен быть близок к потенциалу донного электрода. Таким образом, энергия заряженного конденсатора не содержит энергию, поглощенную в результате эффекта Пельтье. Как результат, в МДПМ-структуре на одном конце образуется *электростатическое равновесие*, а на другом *термодинамическое* (см. рис.6). В такой системе нельзя однозначно ввести понятие энтропии, так как эта система должна считаться двухпараметрической [6,7]. Поэтому к ней нельзя применить второе начало термодинамики в форме универсального физического принципа [6,7]. При этом снимаются не только известные ограничения на КПД преобразования тепла в работу, но и сама необходимость использования холодильника, т.е. появляется возможность использования тепла окружающей среды.

МДПМ-структуры [1,4] изготавливаются на кремниевых пластинах. С этой целью выбирается пластина низкоомного кремния (с удельной проводимостью $0.01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и меньше) и на ней создается слой толщиной 10 мкм с удельной проводимостью $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и больше, на котором формируются МДПМ-структуры. Если взять МДПМ-структуры размером $0.1 \times 0.1 \text{ мм}^2$, то сопротивление между приповерхностным зарядом и низкоомной частью пластины будет равно примерно 10 Ом . Сопротивление в приповерхностном заряде, где концентрация электронов близка к концентрации электронов в металле, при толщине 5 нм и длине 100 мкм и ширине 100 мкм равно 100 Ом . Таким образом, сопротивление системы «донный электрод – приповерхностный заряд» равно 110 Ом для МДПМ структуры размером $0.1 \times 0.1 \text{ мм}^2$.

На 1 см^2 помещается 10000 МДПМ-структур. Если их соединить параллельно, то сопротивление системы «донный электрод – приповерхностный заряд» будет в 10000 раз меньше и равно 0.011 Ом . При последовательном соединении трех таких пластин толщиной 1 см^2 и размещении их одна под другой, в случае нагрузки в 0.1 Ом можно получить до 0.5 Вт поглощаемой мощности, с учетом того, что коэффициент Пельтье $\Pi = 0.1 \text{ В}$. При этом толщина такого холодильника будет около 1 мм при толщине кремниевой пластины 0.35 мм . Таким образом, 1 см^2 площади предлагаемого холодильника позволяет отводить до 0.5 Вт мощности, что вполне достаточно для охлаждения достаточно мощных светодиодов. Если соединить 1000 таких холодильников последовательно на пластине кремния размером $33 \times 33 \text{ см}^2$, то выходное напряжение будет 300 В , а внутреннее сопротивление равно 33 Ом . При нагрузке в 100 Ом на ней выделится до 500 Вт тепловой мощности. Если в качестве нагрузки использовать светодиоды, то можно обеспечить питание 1000 светодиодов мощностью 0.5 Вт каждый. Таким образом, можно создать светильник размером $31.6 \times 31.6 \text{ см}^2$, состоящий из 1000 светодиодов, в котором поглощаемая тепловая мощность равна 500 Вт , а поглощенное тепло преобразуется в электрическую энергию.

Для экспериментального доказательства возможности преобразования тепла окружающей среды в электрическую энергию были проведены эксперименты с полевыми транзисторами КП304А, которые также представляли собой МДПМ-структуру. Отличие транзистора КП304А от вышеописанной структуры состоит в том, что вместо металлических областей используются сильнолегированные p – области (p^+), отсутствует низкоомный слой, а донный электрод подсоединяется непосредственно к высокоомному полупроводнику n -типа [5]. В этом случае запирающий слой между p^+ -областями и приповерхностным зарядом не исчезает, что не дает возможности использовать данную структуру при работе на постоянном токе. Однако в режиме зарядки-разрядки подзатворного конденсатора можно провести эксперименты по поглощению тепла из окружающей среды, так как при зарядке или разрядке на запирающем слое может возникнуть напряжение, которое приведет к исчезновению запирающего слоя, как это происходит в полупроводниковом диоде при соответствующем направлении тока. Как показали измерения, напряжение, при котором это происходит для КП304А равно 0.4 В . Поэтому при $U_0 > 0.4 \text{ В}$ подзатворный конденсатор будет заряжаться и разряжаться, несмотря на наличие запирающего слоя. При этом при зарядке конденсатора в контакте подложки с донным электродом, тепло будет поглощаться и превращаться в потенциальную энергию подзатворного конденсатора. Однако при разрядке этого конденсатора с параллельно соединенными стоком и истоком тепло также будет поглощаться, так как в контакте стока и истока с p^+ -областями электронам также приходится преодолевать потенциальный барьер, поскольку потолок валентной зоны находится ниже уровня Ферми. Эта поглощенная тепловая энергия снова будет превращаться в электрическую энергию.

Эксперименты, проведенные в [4], показали, что энергия, выделяющаяся на резисторах и ключах, больше энергии, поглощаемой от источников электрического напряжения, в среднем не более, чем на 3.5%. Это превышение обусловлено поглощением тепла окружающей среды вследствие эффекта Пельтье, при точности измерения в 1%. Это не позволяет однозначно заявить, что превышение выделяемой мощности над потребляемой от источников питания произошло за счет преобразования тепла окружающей среды в электрическую. Одна из причин такого небольшого превышения энергии на резисторах из-за поглощения тепла окружающей среды состоит в том, что энергия, накопившаяся при зарядке или разрядке на запиорном слое, будет превращаться обратно в тепловую, когда напряжение на конденсаторе превысит 0.4 В, и емкость запиорного слоя замкнется.

Поэтому целесообразно провести измерения потребляемой энергии, выделяющейся на резисторах и ключах, когда полевой транзистор работает в режиме сильной инверсии. В этом случае запиорный слой образуется между полупроводниковой подложкой и приповерхностным зарядом, а p^+ -области оказываются в контакте с приповерхностным зарядом p -типа и имеют с ним одинаковый потенциал. Это должно привести к увеличению разности потенциалов между электродом, присоединенным к подложке, и стоком-истоком, а, следовательно, к увеличению отношения энергии, выделяющейся на резисторах и ключах, к потребляемой энергии.

Были проведены эксперименты с полевыми транзисторами КП304А, работающими в режиме сильной инверсии в схеме переключения, с дополнительным резистором ($R3$) между стоком-истоком и подложкой (рис.9). В качестве электронных ключей использовались полевые транзисторы 2N7000, которые управлялись от генератора Г6-37 прямоугольными разнополярными импульсами с частотой $f = 120$ kHz и амплитудой 8 – 10 В через импульсные трансформаторы, обеспечивающие поочередное открытие ключей. В этом случае зарядка подзатворного конденсатора осуществлялась через сток-исток, а разрядка через донный электрод. При зарядке в контакте «сток-исток» электронам приходится, как и в случае, описанном в [4], преодолевать потенциальный барьер. Это приводит к его охлаждению и преобразованию поглощенного тепла в потенциальную энергию заряженного конденсатора. При разрядке, когда напряжение на конденсаторе превысит 0.4 В происходит его разрядка и электронам приходится снова преодолевать потенциальный барьер, что приводит к поглощению тепла из окружающей среды.

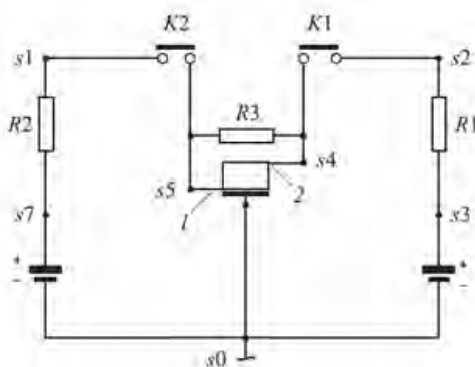


Рис.9. Схема измерения полевых транзисторов: 1 – сток-исток, 2 – донный электрод-подложка.

Для левого источника напряжения (см. рис. 9) использовались три пальчиковые батарейки с общим напряжением $U = 4.98$ В, а в качестве правого источника напряжения - две пальчиковые батарейка с напряжением $U_0 = 2.88$ В. Это было сделано для исключения влияния сетевых наводок, которые могут иметь место в случае использования источника питания, работающего от сети 220 В. Кроме того, при таких напряжениях всегда выполняется режим сильной инверсии, и емкость подзатворного конденсатора почти не зависит от напряжения на нем [9].

Измерения проводились с помощью цифрового осциллографа В-421, к входу которого был подсоединен щуп с входной емкостью 5 пФ и входным сопротивлением 10 МΩ.

Синхронизация осциллографа осуществлялась внешним сигналом, который подавался схемой, управляющей ключами (см. рис.9). Емкость системы «затвор-подложка» (подзатворная емкость) для КП304А равнялась 10 пФ, а емкость измерительного щупа, подключенного к цифровому осциллографу В-421 была $C_{щ} = 5$ пФ. При входном сопротивлении 1 МΩ и точности измерения электрического напряжения 1%, для уменьшения влияния емкости щупа на измерения, они были выполнены на 10 параллельно соединенных транзисторах. В этом случае емкость системы «затвор-подложка» становилась равной $C = 100$ пФ, намного превышая емкость щупа. Емкость щупа (см. рис.1) подключалась параллельно подзатворной емкости при измерениях в точках s1 и s5, и параллельно к последовательно соединенным подзатворной емкости и емкости запорного слоя в точках s2 и s4. Поскольку емкость запорного слоя замыкалась при превышении напряжения 0.4 В между точками s4 и s2 [4], а емкость щупа была намного меньше подзатворной емкости, то можно считать, что в данном случае емкость щупа подсоединялась параллельно к подзатворной емкости большую часть полупериода замыкания ключа К1. В этом случае постоянная времени зарядки и разрядки подзатворного конденсатора равнялась не RC , а $R(C+C_{щ})$, так как емкость щупа при измерениях все время оказывалась подсоединенной параллельно подзатворной емкости.

Напряжение на резисторах определялось средним значением квадрата падения напряжения на ключах за период их переключения:

$$W_{R_i} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{u_i^2}{R_i} dt, \quad (9)$$

где $i = 1,2,3$, T – период переключения ключей, $u_1=s2-s3$, $u_2=s1-s7$, $u_3=s4-s5$. Из формулы (1) следует, что при подключении щупа величина мощности на резисторах увеличится на величину $\beta \approx (1 + C/C_{щ})$.

Мощность потерь на ключах рассчитывалась как среднее значение произведения падения напряжения на ключах $u_{K1}(t)=s2-s4$, $u_{K2}(t)=s1-s5$ за период их переключения при прохождении через них токов, определяемых как $i_1(t)=u_1(t)/R_1$, $i_2(t)=u_1(t)/R_2$:

$$W_K = W_{K1} + W_{K2} = \frac{1}{T} \int_0^T \left[\frac{u_{K1}(t) \cdot u_1(t)}{R_1} + \frac{u_{K2}(t) \cdot u_2(t)}{R_2} \right] dt \quad (10)$$

Как следует из рис. 10, значение интеграла (10) зависит от скорости переключения ключей и не зависит от емкости $C+C_{щ}$, тем более, если $C \gg C_{щ}$, и намного меньше мощности, выделяющейся на резисторе. Действительно, как показывают измерения, мощность на ключах в 5-10 раз меньше, чем мощность на резисторах. Таким образом, можно считать, что мощность потерь на ключах не зависит от емкости щупа.

Потребляемая мощность W_{in} рассчитывалась как среднее значение произведения $U_0 \cdot u_1(t)/R_1 - U \cdot u_2(t)/R_2$ за период зарядки конденсатора, т.е. при $R_1=R_2=R$:

$$W_{in} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{U \cdot u_1(t) - U_0 \cdot u_2(t)}{R} dt \quad (11)$$

Цифровой осциллограф имеет развертку в 1024 точки, при этом период переключения ключей (период зарядки – разрядки) зависит от частоты переключения и может быть, как меньше, так и больше половины точек развертки ($jmax$). Вычисляемые интегралы заменялись суммой:

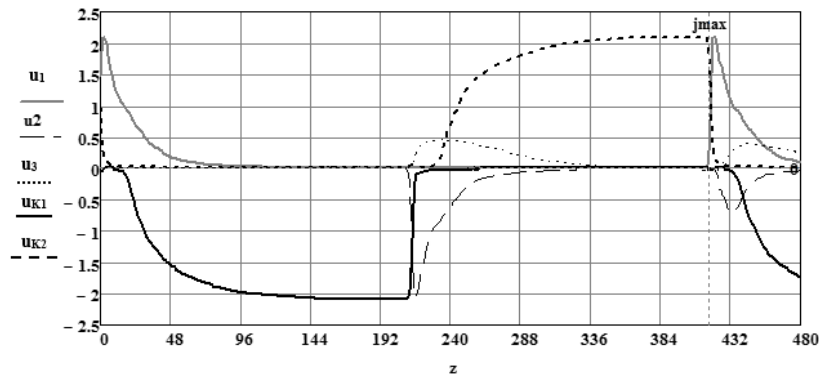


Рис.10. Измеренные в вольтах временные зависимости напряжений на резисторах $R1$, $R2$ и $R3$, $j_{max} = 417$ – число точек (z) в периоде переключения $T=1/f = 8.33$ мкс.

$$Int(S) = \frac{1}{2 \cdot j_{max}} \cdot \sum_{j=1}^{j_{max}-1} 2 \cdot S_j + \frac{1}{2 \cdot j_{max}} \cdot (S_0 + S_{j_{max}}), \quad (12)$$

где S - подынтегральное выражение.

Из формулы (12) следует, что точность синхронизации не влияет на определение мощности на резисторах, так как эта формула содержит только сигнал напряжения на резисторах. Точность синхронизации при определении мощностей на ключах (формула (10)) будет сильно влиять на величины этих мощностей. Однако, как следует из рис. 10, моменты переключения на зависимостях напряжений на резисторах $R1$ и $R2$ и ключах почти полностью совпадают, т.е. точность синхронизации осциллографа обеспечивает точность измерения мощностей на ключах.

Формулу (11) можно представить в виде двух слагаемых, в которых постоянные напряжения U и U_0 можно вывести за знак интеграла. Тогда интегралы представляют собой электрические заряды, накапливающиеся на подзатворной емкости во время зарядки – разрядки этой емкости, а интегралы, деленные на период T определяют средние токи зарядки и разрядки подзатворной емкости. Так как эта емкость имеет очень малые токи утечки, то необходимо предположить, что суммарный заряд на этой емкости за период переключения должен равняться 0. В противном случае на подзатворной емкости должно происходить накопление заряда, что следует из закона сохранения заряда и не наблюдается при измерениях: весь накопленный во время зарядки заряд полностью расходуется при ее разрядке. Это означает, что суммарный заряд на емкости за период зарядки-разрядки равен 0, а средний ток зарядки должен быть равен среднему току разрядки и они имеют противоположные знаки. Действительно, как показывают измерения, отношение суммы средних токов к их разности не превышает 1%, т.е. токи совпадают по абсолютной величине с точностью до 1%. Тогда потребляемую мощность можно найти как произведение разности напряжений U и U_0 на среднюю величину абсолютных значений токов, текущих через резисторы R_1 и R_2 (см. рис.9):

$$W_{потр} = \frac{|I_{cp1}| + |I_{cp2}|}{2} \cdot (U - U_0), \quad (13)$$

где I_{cp1} и I_{cp2} – средние токи, проходящие через резисторы $R1$ и $R2$, соответственно. Как следует из формулы (3) средние токи при подсоединении емкости шупа увеличатся в β раз, а из формулы (11) получим, что потребляемая мощность тоже увеличится в β раз, если $I_{cp1} \approx I_{cp2}$. Поскольку мощности на резисторах и потребляемая мощность увеличиваются в β раз, а мощности на ключах не зависят от емкости шупа, то отношение мощностей на резисторах и ключах к потребляемой мощности не увеличится при учете емкости шупа.

При значениях сопротивлений $R1 = R2 = 2$ кОм и $R3 = 2.2$ кОм, кривые $s(i)$ измерялись в режиме усреднения значения напряжения в каждой из 1024 точек развертки осциллографа по

1000 измерениям. Это исключало влияние случайных помех на результаты измерений. Кроме того, было проведено 20 независимых измерений напряжений на ключах и резисторах, в каждом из которых временные зависимости $s(i)$ усреднялись по 1000 измерениям. Мощности на резисторах и потребляемая мощность определялись по формулам (9) – (13). При этом отношение суммарной мощности на резисторах и ключах к общей потребляемой мощности превышало в среднем на 10% соответствующие значения для отдельных измерений.

Были также найдены экспериментальные подтверждения влияния напряжения, прилагаемого к конденсатору, на величину контактной разности в области приповерхностного заряда. Для этого рассматривался объем, в котором находился электролит и два медных электрода (сплошной и сетчатый, см. рис.11) [10]. Сетчатый электрод выполнялся на поверхности сегнетоэлектрической пластины из медной пленки, а на противоположную сторону сегнетоэлектрической пластины наносился сплошной электрод. Сетчатый электрод контактировал с электролитом, а сплошной электрод этой пластины был вне его. Между электродами, находившимися в электролите, подсоединялся резистор $R = 390 \text{ k}\Omega$ с подсоединенным вольтметром (рис.11) Так как в качестве растворителя использовались сильнополярные жидкости (вода, спирт, глицерин), то значение ε принималось равным 50. При комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) глубина проникновения электрического поля определялась как $L_D = 8.459/\sqrt{n_0}$ [11]. Величина $L_D \approx 100 \text{ nm}$ достигается при концентрации ионов $n_0 = 10^{12} \text{ 1/cm}^3$, что лишь на один порядок величины меньше толщины напыления металлических электродов (обычно не превышающей 1 мкм). Для сегнетокерамической пластины толщиной 0.5 мм можно получить емкость до 1 мкФ/см², и при напряжении 100 В заряд на обкладках конденсатора может достичь 10^{-4} Кл, т.е. со стороны электролита на 1 см² соберется $6.25 \cdot 10^{14}$ ионов электролита. Поскольку глубина проникновения заряда равна 10^{-5} см, концентрация увеличится с 10^{12} до 10^{19} 1/cm^3 , т.е. на 7 порядков.

Сетчатый электрод имел ячейки размером $5 \times 5 \text{ nm}^2$, а толщина пленки, из которой был сделан этот электрод, равнялась 1 мкм. Поскольку толщина приповерхностного слоя ионов значительно меньше толщины электродов, то средняя концентрация ионов в приэлектродной области мало отличается от концентрации ионов в объеме электролита. Для увеличения этой концентрации необходимо уменьшить толщину электродов, так чтобы она была близка толщине слоя ионов на поверхности пластины. Кроме того, необходимо существенно уменьшить размер ячеек сетчатого электрода до $5 \times 5 \text{ nm}^2$. В этом случае концентрация ионов в приэлектродных областях существенно увеличится, что приведет к изменению контактной разности между электродом и электролитом. При этом между сплошным и сетчатым электродами возникнет эдс или изменится ее значение, если она существовала до приложения напряжения.

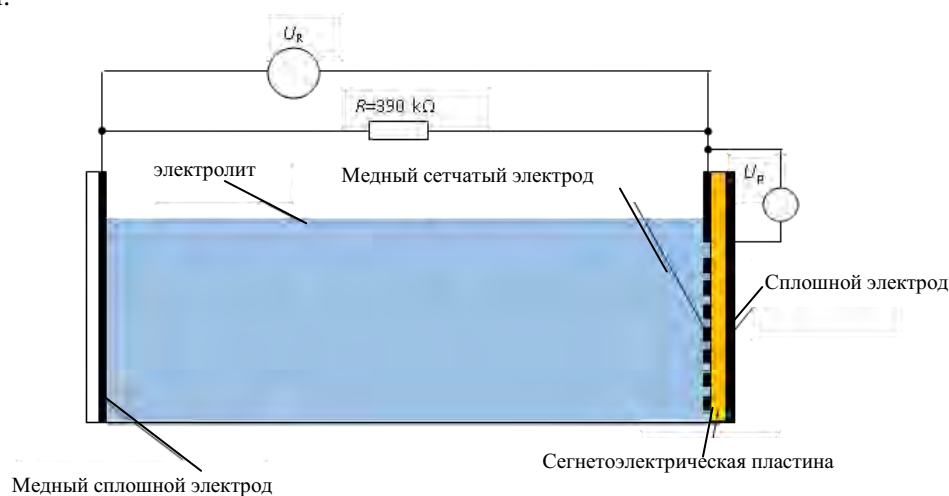


Рис.11. Экспериментальная установка

Рис.12 показывает зависимость напряжения U_R на резисторе R от напряжения между сетчатым и сплошным электродами на сегнетоэлектрической пластине. Как видно на рисунке

при нулевом напряжении на электродах пластины имеется не нулевое значение эдс, вследствие различия химического состава электродов, к которым подсоединен резистор R . При изменении напряжения между сетчатым и сплошным электродами в пределах: $-300 \text{ В} < U_p < 300 \text{ В}$, напряжение на резисторе меняется в пределах: $11.2 \text{ мВ} > U_R > 8.9 \text{ мВ}$ на величину $\Delta U = 2.3 \text{ мВ}$. Такое поведение напряжения объясняется зависимостью эдс в гальванических элементах от концентрации ионов на электродах.

Для окислительно-восстановительных электролитов эдс определяется в виде [11]:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{q} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}},$$

где E_0 - стандартный потенциал редокс-системы, γ_{ox} и γ_{red} - концентрации ионов окислительных и восстановительных форм, n - заряд иона в зарядах электрона. Так как при изменении концентрации E_0 не меняется, то изменение потенциала электрода за счет изменения концентрации определится по формуле (при $n = 1$):

$$E = 0.059 \lg \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

Как отмечалось выше, при заданных параметрах сетчатого электрода изменение контактной разности на нем будет незначительным, что подтверждается рис 12. При уменьшении толщины пленки сетчатого электрода до 50 нм и размера ячейки до $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, при изменении концентрации ионов на 7 порядков можно получить эдс $E = 0.413 \text{ В}$. Такое изменение концентрации возможно только в высокоомных электролитах. Поэтому в качестве электролита использовалась смесь дистиллированной воды с глицерином в соотношении 50:50.

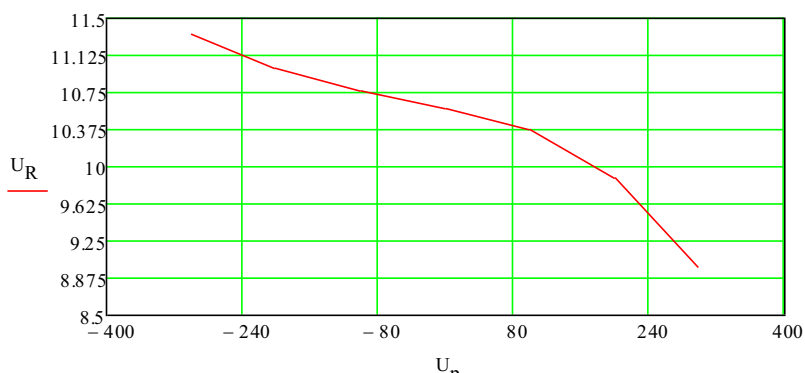


Рис.12. Зависимость напряжения на резисторе R от напряжения на электродах

Рассматриваемая структура похожа на структуру «полупроводник-диэлектрик-полупроводник-металл». Только в ней вместо ионов носителями зарядов служат электроны, а сетчатый электрод в этой структуре заменяют металлические области. Вместо сегнетоэлектрической пластины используется тонкий слой диэлектрика, сплошной электрод пластины представляет затвор. Аналогично случаю электролита, при подаче напряжения между сплошным и сетчатым электродами концентрация носителей под диэлектриком значительно увеличивается, образуя приповерхностный заряд. Это должно изменить контактную разность потенциалов между металлическими электродами и приповерхностным зарядом.

Таким образом, в структуре «металл-диэлектрик-полупроводник-металл» при определенных условиях возможно прямое преобразование тепловой энергии окружающей среды в электрическую. В качестве доказательства такого преобразования мы привели результаты экспериментов с полевыми транзисторами КП304А, работающими в режиме сильной инверсии при зарядке-разрядке подзатворного конденсатора. Оказалось, что мощность на резисторах и ключах превышает потребляемую мощность в среднем на 10%. объясняется тем, что в контактах металла и полупроводника в МДПМ-структурах, происходит поглощение тепла и преобразование его в электрическую энергию. Кроме того, экспериментально показано, что контактная разность потенциалов между приповерхностным зарядом и металлическими

областями зависит от напряжения на подзатворном конденсаторе. Если учесть, что в контакте полупроводниковой подложки с донным электродом контактная разность не зависит от этого напряжения, то создаются условия для возникновения эдс между донным электродом и соединенными параллельно стоком и истоком.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы № 213-01-11/2014-25 базовой части государственного задания Минобрнауки России "Разработка и проведение теоретических, модельных и экспериментальных исследований перспективных сегнетопьезоэлектриков, сверхпроводников и устройств на тонких пленках".

Список литературы

1. G.Ya. Karapetyan, V. G. Dneprovski. Chapter 29. Research Opportunity to Use MISM Structures for Cooling of Light-Emitting Diodes, P. 405-416. In: Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang (Eds.), Nova Science Publishers, NY, 2013, 444 p.
2. Stilbans, L. S. Physics of Semiconductors. Nauka, Moscow. 1967, pp 1 - 451.
3. Dneprovski, V. G.; Karapetyan, G. Ya.; Pustovalov, G. A.; Lysenko, M. V. // J. Microsystem Engineering, 2003, No 9, 38 - 42.
4. Карапетян Г.Я., Лунин Л.С., Днепровский В.Г., Катаев В.Ф. Преобразование тепла окружающей среды в электрическую энергию в системе металл-диэлектрик-полупроводник-металл. // Журнал технической физики, №11, Т.83, 2011, С.72.
5. Агаханян Т.М. Основы транзисторной электроники. М.: Энергия, 1974, 256 с.
6. Скорняков Г.В. О неинтегрируемых термодинамических системах // ЖТФ, Т.66, №1, 1995, С.3-14.
7. Зильберглейт А.С., Скорняков Г.В. // ЖТФ, Т.62, №2. С.190-195
8. G. Ya. Karapetyan, V. G. Dneprovski, I. A. Parinov. Chapter 14. Change of Fermi Level in Area of Near-surface Charge in MISM Structures, P.209-216. In: Advanced Materials - Studies and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Somnuk Theerakulpisut (Eds.), Nova Science Publishers, NY, 2015, 527 p.
9. Гл.1. Поверхностные состояния в МДП-структурах / Свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник. Отв. ред. член-корреспондент АН СССР А. В. Ржанов, М.: Наука, 1976, 278 с.
10. G. Ya. Karapetyan, V. G. Dneprovski, I. A. Parinov, Guido Parchi. Effect of Electric Field on the EMF in the System Electrode-Electrolyte-Capacitor Electrode, P. 120. In: Abstracts and Schedule of the 2015 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2015) devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22, 2015, Rostov-on-Don: Southern Federal University Press, 306 p. <http://phenma2015.math.sfedu.ru/ABSTRACTS-AND-SCHEDULE.pdf>
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальностей вузов, 4 ред., М.: Высшая школа, 1984.- 519 с.

СМАЧИВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС-19 РАСПЛАВАМИ ИНДИЙ – НАТРИЙ

**Касумов Ю.Н.¹, Коротков П.К.^{1,2}, Понежев М.Х.², Созаев В.А.^{1,2}, Хасцаев Б.Д.¹,
Хачиров Р.А.¹**

¹⁾ ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Россия, 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44

²⁾ ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
e-mail: sozaeff@mail.ru

На основе зависимости температуры начала порога смачивания пьезокерамики ЦТС-19 от концентрации малых добавок натрия к индию предлагается использовать в качестве системы металлизации расплавы In-Na с концентрацией от 0.2 до 0.3 ат.% натрия.

WETTING OF PIEZOELECTRIC CERAMICS PZT-19 BY INDIUM – SODIUM MELTS

**Kasumov Y.N.¹, Korotkov P.K.^{1,2}, Ponegev M.Kh.², Sozaev V.A.^{1,2}, Khastsaev B.D.¹,
Khachirov R.A.¹**

¹⁾ North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

²⁾ Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia
e-mail: sozaeff@mail.ru

Being based on dependence of temperature of the beginning of wetting of piezoelectric ceramics PZT-19 on concentration of small additives of sodium to indium it is offered to use as system of metallization of In-Na melts with concentration from 0.2 up to 0.3 at. % of sodium.

Сегнетоэлектрическая керамика титанат-цирконат свинца широко применяется в изделиях электронной техники и может найти применение в качестве элементов сегнетоэлектрической памяти [1].

При нагреве пьезокерамики ЦТС-19 выше температуры 943 К наблюдается испарение входящего в его состав оксида свинца, что приводит к нарушению стехиометрии пьезокерамики и, как следствие, к снижению показателей пьезокерамики [2].

В работе [2] показано, что в качестве припоя для ЦТС-19 могут использоваться эвтектические алюмокремниевые сплавы, которые недостаточно пластичны.

Для металлизации функциональной пьезокерамики марки ЦТС-19 (цирконий – титан – свинцовая керамика) актуальным остается поиск низкотемпературных систем металлизации [3]. К их числу можно отнести сплавы In-Na (с малыми содержанием натрия). Малые добавки натрия резко снижают поверхностное натяжение индия [4], что увеличивает силы растекания.

Керамика ЦТС-19 получена методом горячего прессования. Средний размер зерен ~ 4.6 мкм, размер пор ~ 10 мкм. Структура преимущественно тетрагональная, форма зерен имеет вид неправильных многогранников (полигонов), шероховатость зерен порядка 0.2 мкм.

Нами изучались политермы углов смачивания расплавами In-Na пьезокерамики ЦТС-19. При температуре $T \geq 600^\circ\text{C}$ наблюдались пороги смачивания, именно из-за малых добавок натрия, т.к. у чистого индия порог смачивания отсутствует [5] (см. рис.1).

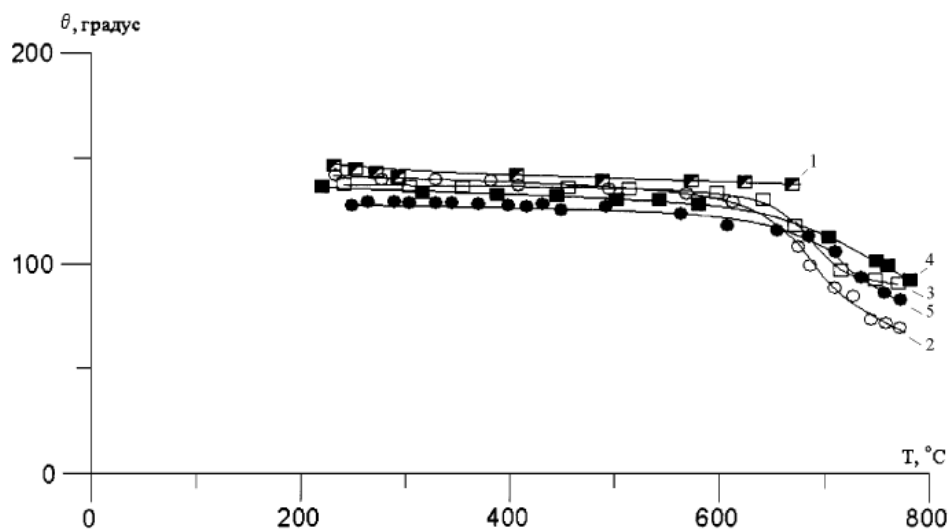


Рис. 1. Температурная зависимость угла смачивания керамики ЦТС расплавами In-Na: 1 – In, 2 – In – 0.02 ат% Na, 3 – In – 0.1 ат% Na, 4 – In – 0.3 ат%Na, 5 – In – 0.5 ат% Na

На рисунке 2 показана зависимость температуры начала порога смачивания расплавами индий-натрий пьезокерамики марки ЦТС-19 в зависимости от концентрации натрия.

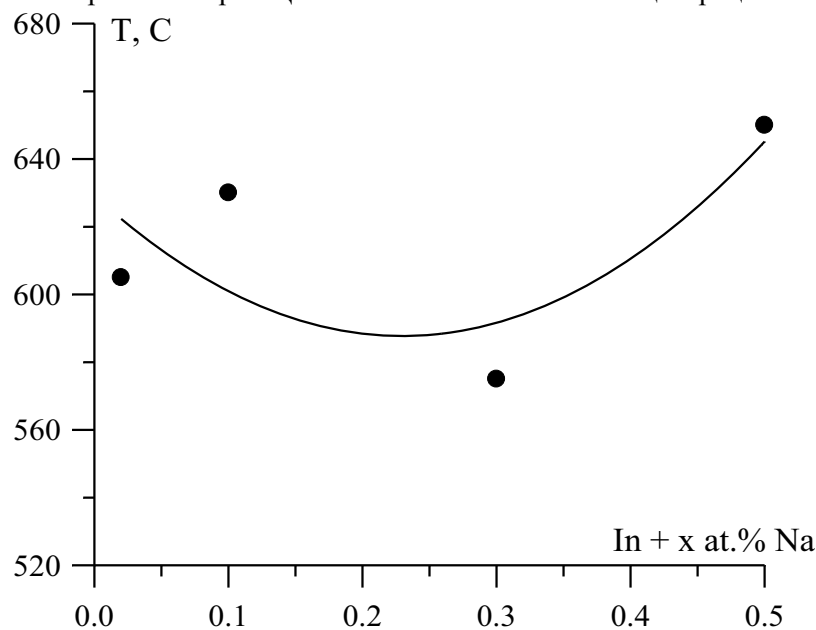


Рис. 1. –Зависимость температуры начала порога смачивания расплавами In-Na пьезокерамики марки ЦТС-19

Из рисунка 2 видно, что в интервале от 0.2 до 0.3 ат.% натрия наблюдается минимум, т.е. подобные расплавы наиболее предпочтительны в качестве бессвинцовой системы металлизации пьезокерамики ЦТС-19.

Результаты работы получены при поддержке проекта № 423 «Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение поверхностных свойств, кинетики и температуры контактного плавления металлов с целью создания новых микро и наноматериалов», выполняемого в рамках государственного задания № 3.423.2014 К.

Список цитируемой литературы

1. Куприянов М.Ф., Константинов Г.М., Панич А.Е. Сегнетоэлектрические морфотропные переходы / Ростов-на-Дону: РГУ. 1992. 246с.

2. Чуларис А.А., Чумаченко Г.В., Селезиев П.И. Исследование процессов взаимодействия пьезокерамики на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца с алюминиевым серебрянным припоями // Вестник ДГТУ. 2005. Т.5. № 2. Вып.24. С. 191-201.
3. Губжоков М.М., Канчуков В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Созаева А.Б. Политермы углов смачивания расплавами свинец-никель и свинец висмут керамики системы ЦТС // Труды международной конференции «Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», «Пьезотехника-2005».- Ростов-на-Дону, Азов, НИИ физики РГУ. 2005. С. 218-219.
4. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия // Расплавы. 2013. №5. С.1-12.
5. Губжоков М.М., Понежев М.Х., Ахкубеков А.А. Созаева А.Б., Созаев В.А. Политермы углов смачивания керамики ЦТС расплавами индий-натрий // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2008. С.1-2.

ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

Ковтун А.П.

¹Южный научный центр Российской академии наук 344006, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики

Южного федерального университета 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: kovtun.ap@mail.ru

Обсуждаются детали электронного сценария основного состояния оксида с подсистемой локализованных электронов. В такой модельной системе в рамках метода молекулярного поля обнаружена спонтанная поляризация. Физические свойства введенной модельной системы и её перспективы в поиске бессвинцовых объектов анализируются.

ELECTRONIC MECHANISM OF SPONTANEOUS POLARIZATION IN AN OXYGEN OCTAHEDRAL FERROELECTRIC

A.P. Kovtun

Details of the electronic ground state with the subsystem of localized electrons are discussed. In the method of molecular field, the spontaneous polarization is detected. The physical properties of this model system and its prospects in the search for lead-free facilities are analyzed.

Доклад посвящен развитию электронного сценария основного состояния оксидов переходных металлов, которые выделены в класс кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. В настоящее время в электронном сценарии основного состояния этого класса соединений допускается существованием только одночастичной ветви электронных возбуждений: валентные электроны локализованы преимущественно в атомных областях кислорода и переходного металла (электронные волновые функции валентной полосы и нижней части зоны проводимости описываются методом сильной связи с использованием только $M3d$ -, $M4d$ -, $O2p$ -атомных орбиталей). Сценарий основного состояния такого типа объектов представляет собой совокупность связанных эффективных ионов, из которых формируют так называемую мягкую моду. Факт соответствия математической структуры мягкой моды эксперименту в настоящее время не подвергается сомнению. Однако, микроскопическая интерпретация мягкой моды требует дополнительных исследований. Это следует хотя бы из оценок Киттеля. Согласно этим оценкам дипольный момент элементарной ячейки даже по самым верхним оценкам в три раза меньше экспериментально наблюдаемой величины (при оценке эффективные заряды ионов по величине равны формальным валентностям, а сдвиг анионной подрешетки относительно катионной составляет величину $0.1 \text{ \AA}$). По современным представлениям при оценке величины поляризации подвергается сомнению сама концепция Клаузиуса-Моссоти. Это сомнение вытекает из отсутствия локализованных состояний в хонной теории. В предлагаемом докладе анализируется проблема вычисления поляризации введением в рамках концепции Клаузиуса-Моссоти в новом сценарии основного состояния, детали которого подробно обсуждаются в докладе. Согласно этому сценарию из числа валентных электронов образуется малая часть электронов, которые в перовските локализованы по оси третьего порядка в пустоте между тремя кислородами и атомами металла (внутри фрагмента $[BO_3A]$ перовскита ABO_3). Эти электроны совместно с колебаниями решетки образуют в диэлектрике электрон-вибронную подсистему, которая, не нарушая химическую связь, формирует диэлектрические свойства. Этот сценарий не противоречит развиваемой в настоящее время модели сегнетоэлектричества по Берсукуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007) и РФФИ (№ 15-08-05711 А).

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ НА ПОДЛОЖКЕ MgO (001)

А.П. Ковтун^{1,2}, Г.Н. Толмачев^{1,2}, И.Н.Захарченко², И.М. Алиев²,
С.П. Зинченко¹, М.Е. Кутепов³, А.В. Павленко^{1,2}

¹Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

³Физический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tolik_260686@mail.ru

Методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода получены пленки твердого раствора $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ (BSN) на подложке MgO (001). Изучены спектры оптического свечения разряда при распылении керамической мишени BSN, структура и оптические характеристики пленок BSN/ MgO (001) при комнатной температуре. Показано, что пленки BSN в камере газового разряда растут из дисперсной фазы, а скорость их роста при используемом режиме напыления на начальном этапе составляет $8 \div 9$ nm/min. Установлено, что полученные пленки являются монокристалльными, характеризуются наличием двойников, а поверхности пленок параллельны их кристаллографическим плоскостям (001).

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки ниобатов бария-стронция ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) являются перспективными для применения в устройствах голографии, пироприемниках, оптоэлектронике и пр. [1–4]. При формировании таких структур используют разнообразные методы - магнетронное [5], импульсное лазерное напыление [6] и др., однако среди этих методов выделяется метод RF напыления при повышенном давлении кислорода [7], зарекомендовавший себя с наилучшей стороны при получении наноразмерных пленок твердых растворов (ТР) $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [7–10] и открывающий, в отличие от большинства других, возможности развить технические и математические средства in-situ контроля роста пленок [11]. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса получения, структуры и оптических свойств пленок $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$, полученных на грани (001) кристалла MgO .

ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкие пленки $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ осаждались на подложки - сколы MgO (001) в течение трех (BSN3), пяти (BSN5), десяти (BSN10) и пятнадцати (BSN15) минут напыления. Керамическая мишень BSN была изготовлена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии НИИ физики ЮФУ. Газоразрядное RF-напыление пленок BSN производилось на установке Плазма-50-СЭ согласно методике, подробно описанной в [7]. Угловые кривые интенсивности зеркального отражения поляризованного (H-поляризация) излучения с длинами 500–800 nm волн от исследуемых пленок при комнатной температуре были получены с помощью измерительного комплекса, описание которого представлено в работе [11]. Эмиссионные спектры плазмы разряда $Y(\lambda)$ в диапазоне $\lambda = 3000$ –9000 Å измеряли непосредственно в процессе напыления пленок методом, описанным в [7]. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре UltimaIV (Rigaku).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен типичный спектр оптического свечения разряда при распылении мишени BSN, дающий информацию о процессе переноса материала от SBN-мишени к подложке MgO . Этот рисунок показывает практическое отсутствие в спектре атомарных или ионных линий элементов мишени (Ba, Sr и Nb). На фоне большого числа линий кислорода (как атомарных, так и ионизированных) в процессе напыления BSN-пленок в области разряда наблюдаются лишь слабые линии стронция ($\lambda = 4215$ Å и $\lambda = 4607$ Å), бария ($\lambda = 4309$ и $\lambda = 4554$ Å), в то время как линии ниобия (например, при $\lambda = 4163$ Å и $\lambda = 4058.9$ Å) не обнаружены. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что как и в случае синтеза тонких пленок ТР титаната бария-стронция [9,10], пленка BSN «растет» из дисперсной фазы (фазы, в котором ближний порядок сохранен таким, как в мишени). Слабое свечение атомов Ba и Sr, скорее всего, обусловлено процессом выброса возбужденных атомов из больших кластеров дисперсной фазы, а атомы ниобия, входящего в ковалентный каркас Nb_2O_6 исходного вещества, не выбрасывается.

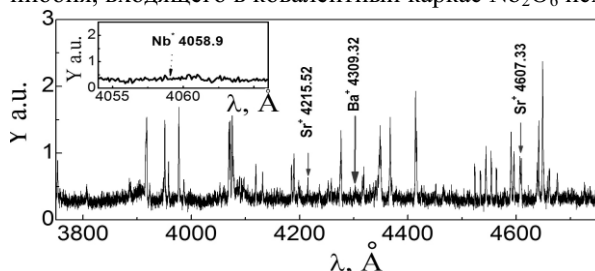


Рис. 1. Спектр оптического свечения разряда при распылении мишени BSN в диапазоне длин волн $\lambda = 3750$ –4750 Å при давлении кислорода 0.5 Торр, ВЧ мощности 160 W. Стрелкой на вставке отмечено место линии Nb. Линии без обозначений принадлежат кислороду (атомам, или ионам).

На рис. 2 приведены дифрактограммы керамической мишени и пленок BSN10 и BSN15. Видно, что на рентгенограммах, зарегистрированных методом $2\theta/\omega$, наблюдались только рефлексы $00l$. Результаты ϕ -сканирования рефлексов 320 пленок (на рис. 3, в качестве примера, приведен ϕ -скан для BSN15), зарегистрированных в геометрии *in plane*, свидетельствуют о том, что они являются монокристалльными, азимутальная разориентация блоков, при этом, в них не превышала $\sim 3.50^\circ$. Симметрия угловых положений рефлексов, соответствующая наличию оси 4-го порядка, перпендикулярной поверхности ($00l$), свидетельствует о том, что плоскости ($00l$) пленок является плоскостью сопряжения с подложками. Анализ углового положения пиков на ω -сканах, в свою очередь, показал наличие двойников в пленках, развернутых на ~ 37 градусов относительно друг друга.

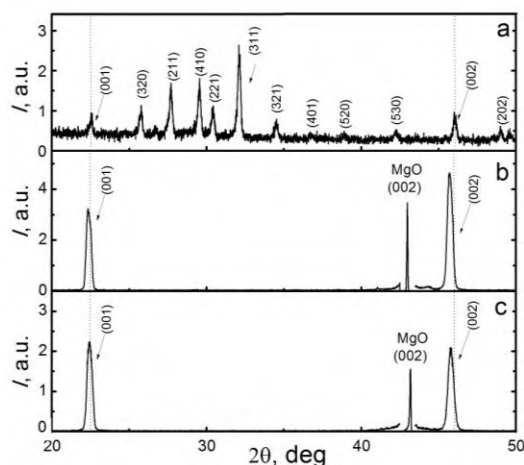


Рис. 2. Дифрактограммы пленок BSN10 (b), BSN15 (c) и мишени BSN (a)

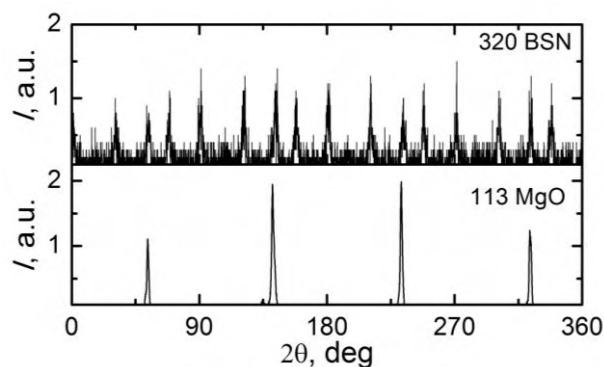


Рис. 3. ϕ -скан рефлексов 320 пленки BSN15 (a) - геометрия *in plane* и рефлексов 113 MgO - геометрия *out of plane* (b).

Параметр c , определявшийся по рефлексам $00l$, и параметр a , определявшийся по указанным рефлексам 320 и 410 оказались близки к параметрам мишени. Структурное совершенство пленок в направлении $[001]$ характеризовалось средними размерами областей когерентного рассеяния и величинами средних микродеформаций, определявшимися методом аппроксимации [12]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Структурные характеристики исследуемых материалов

Параметр элементарной ячейки	BSN target	BSN3	BSN5	BSN10	BSN15
c , Å	3.943	3.955	3.968	3.960	3.962
a , Å	12.455	12.276	12.419	12.580	12.511

В кривых интенсивностей зеркального отражения от пленок обнаружен угол, при котором все кривые от пленок с разными толщинами для длины волны 800, 700 или 600 нм пересекаются в одной точке. Механизм этого пересечения содержится в простой модели оптически однородной прозрачной пленки на оптически однородной подложке. При угле зеркального отражения, тангенс которого равен показателю преломления материала пленки (угол Брюстера (из пустоты в материал пленки)), коэффициент отражения от толщины пленки не зависит. Действительно, зависимость от толщины определяется процессами интерференции лучей между двумя границами раздела: материал пленки – подложка и материал пленки – воздух. В том случае, когда угол отражения с углом преломления составляет 90° , амплитуда отражения от границы раздела воздух – материал пленки зануляется. Это приводит к «разрушению» интерференции и является причиной отсутствия зависимости коэффициента отражения от толщины пленки. На рис. 4 звездочками нанесены рассчитанные тангенсы углов пересечения кривых отражения. Для сравнения по данным работы [13] сплошными кривыми представлена дисперсия показателей преломления обыкновенного (верхняя кривая) и необыкновенного (нижняя кривая) лучей для соединения $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Расчеты толщин исследуемых пленок с учетом полученных выше результатов показали, что пленкам с временами напыления 3, 5, 10 и 15 минут соответствовали толщины 25, 38, 70 и 110 нм (рис.

5), а скорость роста пленки при используемом режиме напыления на начальном этапе составила $\sim 8\div 9$ nm/min.

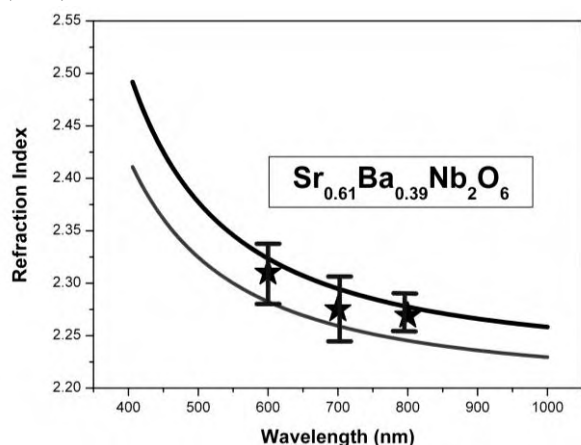


Рис. 4. Дисперсия показателя преломления.

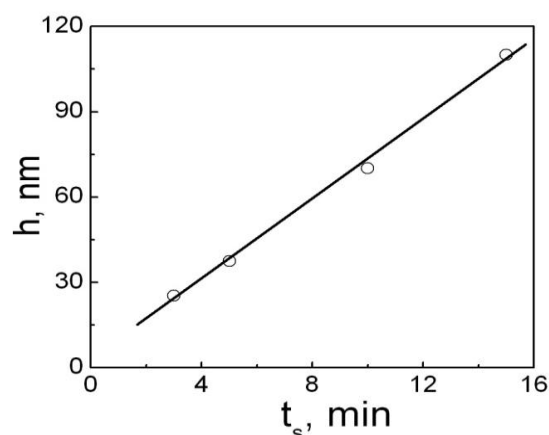


Рис. 5. Зависимости толщины пленки от времени напыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при исследовании серии пленок с определенным материалом. Результаты оптических исследований могут лечь в основу развития технических и математических средств in-situ контроля роста пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке мон рф (базовая и проектная части гос. задания: проект №2132, тема № 3.1246.2014/К), ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007) и РФФИ (№ 15-08-05711 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glass A. M. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40 (12). P. 4699.
2. Neurgaonkar R.R., Hall W.F., Oliver J.R., Ho W.W., Cory W.K. // Ferroelectrics. 1988. V. 87. P. 167.
3. Xu Y., Chen C. J., Xu R., Mackenzie J. D. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 35.
4. Lenzo P.V., Spencer E.G., Ballman A.A. // Appl. Phys. Lett. 1967. V.11. P. 23.
5. Willmott P.R., Herger R., Patterson B.D., Windiks R. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144114.
6. Willmott P.R., Huber J.R. // Rev. of Modern Phys. 2006. V. 72. P. 315.
7. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Маматов А.А., Толмачев Г.Н., Бирюков С.В., Масычев С.И. // Труды ЮНЦ РАН. 2007. Т. 2. С. 224.
8. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtzov A.N. // Ferroelectrics 2000. 247. P. 75.
9. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачёв Г.Н., Машенко А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 1235.
10. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачёв Г.Н., Машенко А.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. С. 99.
11. Зинченко С.П., Ковтун А.П., Толмачев Г.Н. // ПЖТФ. 2014. Т. 40. С. 43.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Наук, М. 1982. С. 412.
13. Kip D., Aijlkemeyer S., Buse K., Mersch F., Pankrath R., Kratz E. // J. Phys. stat. sol. 1996. V.154. P.5.
14. Aliev I.M., Kovtun A.P., Pavlenko A.V., Tolmachev G.N. // IJAER. 2014. V. 9. P. 26219.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУР СИНТЕЗА НА СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$

С.С. Козаренко, Ю.В. Кабилов, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов

*Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону,
ул. Зорге, 5, Россия, e-mail: kupriyanovmf@sfedu.ru*

В работе представлены результаты исследований системы твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$). Образцы приготовлены методом твердофазной реакции при температурах $T_1 = 1000$, $T_2 = 1100$ и $T_3 = 1150$ °C с обжигом в течение 3 часов. Установлено, что после синтеза при $T_1 = 1000$ °C образцы характеризуются присутствием гексагональными низкотемпературной ($P6_3cm$) ($x \leq 0.3$) и высокотемпературной ($P6_3mmc$) ($x \geq 0.4$), а также перовскитовыми ромбоэдрическими фазами ($R\bar{3}c$). После отжига при T_2 и T_3 низкотемпературная гексагональная фаза наблюдается во всех составах с $x \leq 0.7$.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE SYNTHESIS ON THE STRUCTURE $(1-x)\text{YMnO}_3 - x\text{LaMnO}_3$ SOLID SOLUTIONS

S.S. Kozarenko, Yu.V. Kabirov, A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov

*The Department of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Zorge street, 5,
Russia, e-mail: kupriyanovmf@sfedu.ru*

The paper presents the studies results of $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$) solid solutions system. Samples were prepared with the help of solid phase reaction method at temperatures of $T_1 = 1000$, $T_2 = 1100$ and $T_3 = 1150$ °C, with annealing during 3 hours. It is stated that after synthesis at $T_1 = 1000$ °C the samples are characterized by the presence of low-temperature hexagonal ($P6_3cm$) and and high temperature ($P6_3mmc$) ($x \geq 0.4$), and perovskites (rhombohedral) ($R\bar{3}c$) phases. After annealing at T_2 and T_3 the low-temperature hexagonal phase is observed in all samples with $x \leq 0.7$.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ (проектная часть госзадания (Задание № 3.1246.2014/K))

Введение

Как показывают исследования многочисленных двойных твердых растворов на основе LaMnO_3 и YMnO_3 , малые концентрации вторых компонентов (до 10 – 15 %) приводят к понижению температур фазовых переходов. Большие концентрации вторых компонентов в разных системах приводят к достаточно резким изменениям всех структурных параметров (симметрия, длины межатомных связей и валентные углы, параметры и объемы элементарных ячеек).

Так как YMnO_3 является мультиферроиком с гексагонального типа структурой в его твердых растворах $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ можно ожидать концентрационные переходы к перовскитового типа структурам.

В настоящей работе приведены результаты исследований $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$).

Эксперимент

Составы твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ с $0.2 \leq x \leq 0.9$ и шагом $\Delta x = 0.1$ готовились методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовались оксиды иттрия (Y_2O_3), марганца (Mn_2O_3) и гидроксид лантана ($\text{La}(\text{OH})_3$) квалификации не хуже «ч.д.а.». Синтез образцов системы $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа

проводился последовательными обжигами при температурах $T_1 = 1000$ °C (3 час.), $T_2 = 1100$ °C (3 час.) и сразу из смеси исходных компонентов при $T_3 = 1150$ °C обжигом в течение 3 часов.

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni фильтр) 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.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1 – 3 показаны рентгенодифракционные профили составов системы $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$, прошедших обжиги исходных стехиометрических смесей при температурах T_1 , T_2 и T_3 .

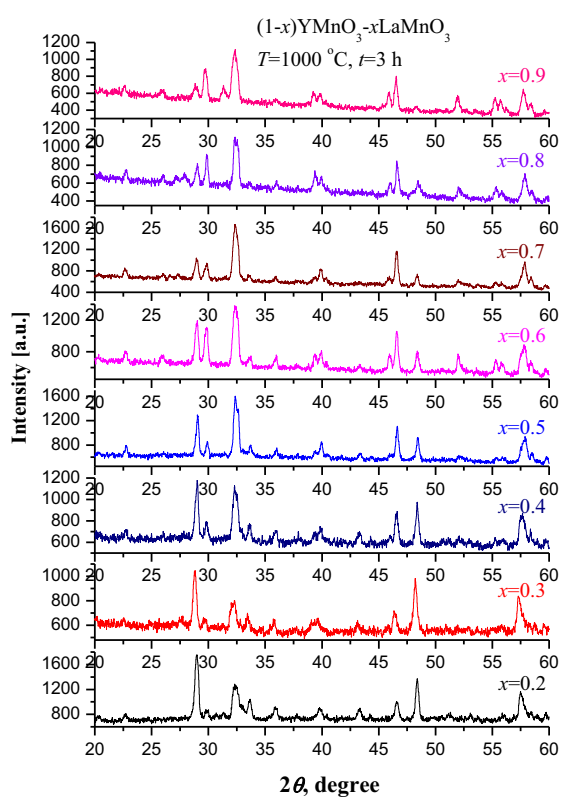


Рисунок 1. – Фрагменты рентгенодифракционных профилей при комнатной температуре ($T_1 = 1000$ °C, $t = 3$ h)

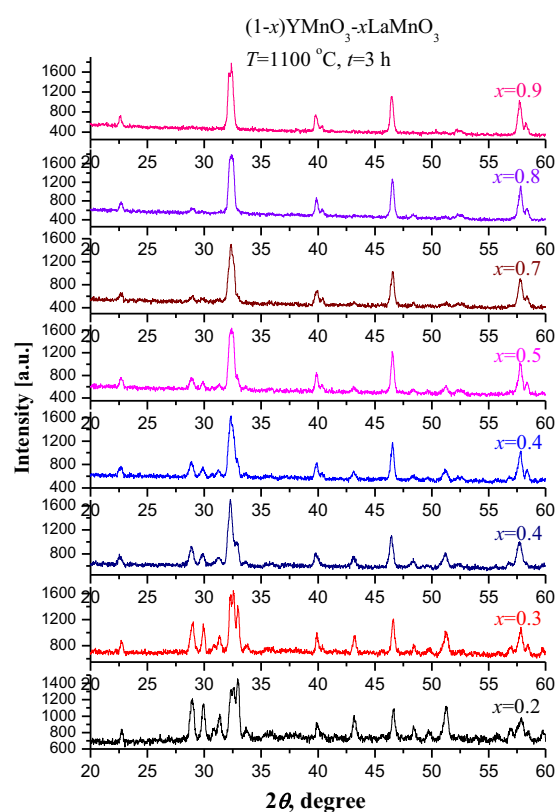


Рисунок 2. – Фрагменты рентгенодифракционных профилей при комнатной температуре ($T_2 = 1100$ °C, $t = 3$ h)

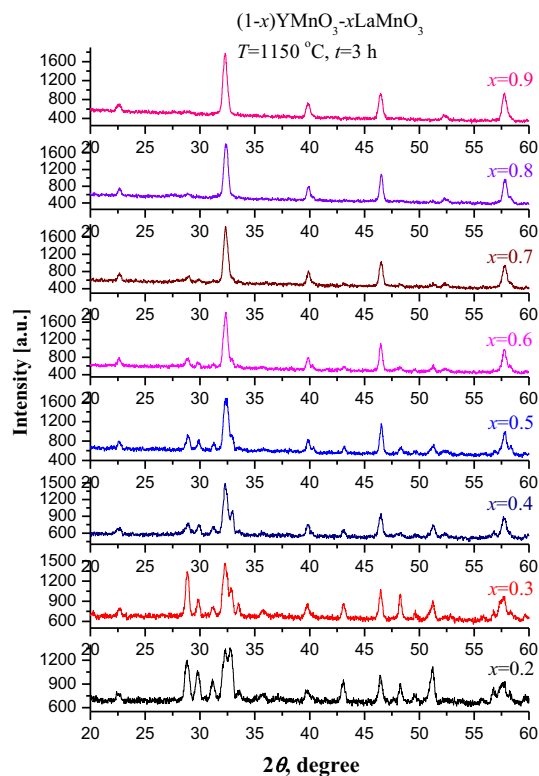


Рисунок 3. – Фрагменты рентгенодифракционных профилей при комнатной температуре ($T_3 = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3\text{ h}$)

В таблицах 1 – 3 приведены результаты обработки рентгенодифракционных профилей. Отметим, что во всех составах присутствуют примесные фазы La_2O_3 и Y_2O_3 .

Таблица 1 – Структурные характеристики фаз $(1-x)\text{Y}_2\text{MnO}_5 - x\text{LaMnO}_3$ (указаны значения концентраций C), после отжига при $T_1 = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; параметры ячеек указаны в Å

$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$	$x = 0.9$
ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)
$a=5.512$ $c=13.340$ 26 %	$a=5.508$ $c=13.325$ 30 %	$a=5.518$ $c=13.355$ 46 %	$a=5.515$ $c=13.352$ 55 %	$a=5.515$ $c=13.343$ 46 %	$a=5.512$ $c=13.345$ 57 %	$a=5.516$ $c=13.352$ 49 %	$a=5.518$ $c=13.339$ 51 %
YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3mmc$)	YMnO_3 ($P6_3mmc$)	YMnO_3 ($P6_3mmc$)	–	–	–
$a=6.148$ $c=11.341$ 22 %	$a=6.147$ $c=11.320$ 12 %	$a=3.557$ $c=11.333$ 4 %	$a=3.547$ $c=11.380$ 4 %	$a=3.550$ $c=11.334$ 3 %	–	–	–
$R_p=3.2\text{ } \%$	$R_p=3.7\text{ } \%$	$R_p=3.3\text{ } \%$	$R_p=3.6\text{ } \%$	$R_p=3.2\text{ } \%$	$R_p=3.3\text{ } \%$	$R_p=3.6\text{ } \%$	$R_p=3.9\text{ } \%$

Таблица 2 – Структурные характеристики фаз $(1-x)\text{YMnO}_3 - x\text{LaMnO}_3$ (указаны значения концентраций фаз), после отжига при $T_2 = 1100\text{ }^\circ\text{C}$; параметры ячеек указаны в Å

$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$	$x = 0.9$
ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)
$a=5.514$ $c=13.335$ 23 %	$a=5.520$ $c=13.347$ 36 %	$a=5.521$ $c=13.428$ 48 %	$a=5.515$ $c=13.340$ 49 %	$a=5.518$ $c=13.347$ 61 %	$a=5.516$ $c=13.347$ 70 %	$a=5.518$ $c=13.351$ 84 %	$a=5.519$ $c=13.357$ 100 %
YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)
$a=6.152$ $c=11.350$ 39 %	$a=6.154$ $c=11.362$ 34 %	$a=6.159$ $c=11.377$ 33 %	$a=6.152$ $c=11.356$ 33 %	$a=6.153$ $c=11.356$ 20 %	$a=6.146$ $c=11.350$ 25 %	–	–
$R_P=3.1\%$	$R_P=3.1\%$	$R_P=3.3\%$	$R_P=3.4\%$	$R_P=3.5\%$	$R_P=3.8\%$	$R_P=3.4\%$	$R_P=4.0\%$

Таблица 3 – Структурные характеристики фаз $(1-x)\text{YMnO}_3 - x\text{LaMnO}_3$ (указаны значения концентраций фаз), после отжига при $T_3 = 1150\text{ }^\circ\text{C}$; параметры ячеек указаны в Å

$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$	$x = 0.9$
ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)	ABO_3 ($R\bar{3}c$)
$a=5.516$ $c=13.351$ 23 %	$a=5.521$ $c=13.365$ 34 %	$a=5.525$ $c=13.450$ 58 %	$a=5.513$ $c=13.343$ 55 %	$a=5.515$ $c=13.374$ 67 %	$a=5.517$ $c=13.406$ 71 %	$a=5.491$ $c=13.512$ 76 %	$a=5.489$ $c=13.506$ 100 %
YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)	YMnO_3 ($P6_3cm$)
$a=6.147$ $c=11.375$ 59 %	$a=6.154$ $c=11.374$ 38 %	$a=6.156$ $c=11.399$ 24 %	$a=6.143$ $c=11.358$ 31 %	$a=6.144$ $c=11.368$ 18 %	$a=6.147$ $c=11.377$ 14 %	–	–
$R_P=3.1\%$	$R_P=3.2\%$	$R_P=3.6\%$	$R_P=3.5\%$	$R_P=3.7\%$	$R_P=3.7\%$	$R_P=3.9\%$	$R_P=3.9\%$

Можно видеть, что если после отжига при T_1 в составах с $x \leq 0.3$ при комнатной температуре наблюдается низкотемпературная (полярная) гексагональная фаза $P6_3cm$, то при $x \geq 0.4$ существует высокотемпературная (неполярная) гексагональная фаза $P6_3mmc$. На рисунке 4 показаны концентрационные изменения объемов ячеек этих фаз, приведенных на одну молекулу ABO_3 .

После отжигов при более высоких температурах ($T_2 = 1100$ и $T_3 = 1150\text{ }^\circ\text{C}$) области низкотемпературных гексагональных фаз расширяются до $x = 0.7$.

Во всех составах $(1-x)\text{YMnO}_3 - x\text{LaMnO}_3$ после отжигов T_1 , T_2 и T_3 гексагональные фазы сосуществуют с перовскитовыми ромбоэдрическими $R\bar{3}c$. С увеличением x концентрации перовскитовых фаз увеличиваются.

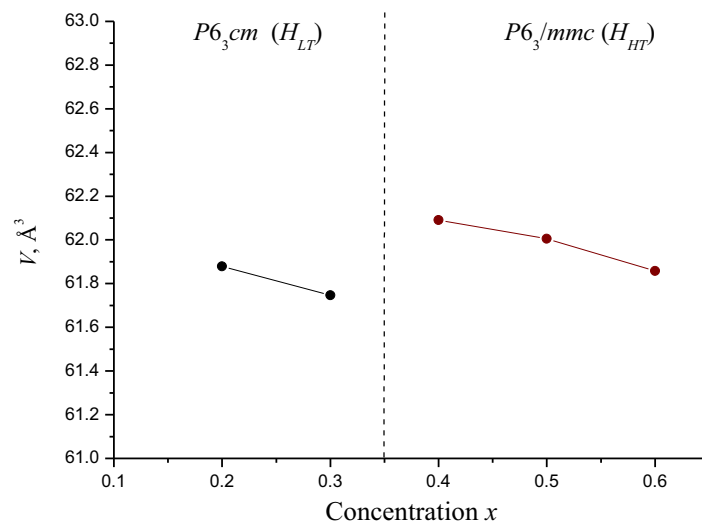


Рисунок 4 – Концентрационные изменения объемов ячеек гексагональных фаз составов системы $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$, приведенных на одну «молекулу» ABO_3 после отжига при $T_1 = 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Вывод

Для всех составов твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$, синтезированных при температурах $T_2 = 1100$ и $T_3 = 1150\text{ }^\circ\text{C}$, характерно существование полярной гексагональной фазы $P6_3cm$, что позволяет ожидать в них проявления сегнетоэлектрических и антиферромагнитных свойств при температурах выше комнатных.

ОСОБЕННОСТИ КАЛИБРОВКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРОВ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ ОТ 40 ДО 1500 кэВ

**В.Ю. Колесников¹, В.В. Сташенко², В.С. Неведов^{1,2}, Е.В. Дергачева¹, А.М. Давыденко¹,
С.Р. Аветисян¹, В.А. Чаплин², В.В. Стасов², Е.А. Бураева²**

¹*Физический факультет Южного федерального университета, 3344090, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д.5, e-mail: golden.rain@inbox.ru*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

В работе выполнена аттестация основных счетных геометрий по эффективности регистрации в низкоэнергетической области спектра гамма-излучения для обеспечения радионуклидного анализа образцов любой природы (почвы, донные отложения, вода, растительность и т.д.). Показано, что цена канала анализатора импульсов от времени не зависит, а временная нестабильность начала отсчета (временного и температурного сдвига) – составила 1%. Оценены основные характеристики полупроводникового детектора из особо-чистого германия. Разрешающая способность детектора составляет (2,2...4,4) кэВ и зависит от энергии гамма-излучения. В аппаратурном фоне присутствуют пики от природных радионуклидов – продуктов распада ²³⁸U и ²³²Th и ⁴⁰K.

CALIBRATION FEATURES OF SEMICONDUCTOR GAMMA SPECTROMETERS IN ENERGY RANGE FROM 40 TO 1500

**V.Yu. Kolesnikov¹, V.V. Stashenko², E.V. V.S. Nefedov^{1,2}, Dergacheva¹, A.M. Davydenko¹,
S.R. Avetisyan¹, V.V. Stasov², V.A. Chaplin², E.A. Buraeva²**

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: golden.rain@inbox.ru*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

There was made certification of basic sample geometries of detection efficiency in the low-energy spectrum of gamma radiation for radionuclide analysis of any nature samples (soil, sediment, water, plant, etc.). It is shown that channel value of pulse analyzer doesn't depend on time, but temporary instability of start point (time and temperature shift) amounted to 1%. There was evaluated main characteristics of the semiconductor GeHP detector. The resolution ability of the detector is (2.2 ... 4.4) keV and it depends on gamma radiation energy. There are the instrumental background peaks of natural radionuclides.

Гамма-спектрометрия объектов окружающей среды является экспрессным, неразрушающим методом определения активности радионуклидов в образцах любой природы. При этом, большинство гамма-спектрометров определяют радионуклиды в области энергий от 100 кэВ. Анализ радионуклидов, излучающих гамма-кванты в низкоэнергетической области спектра связан со множеством сложностей: высоким комптоновским фоном, самопоглощением низкоэнергетических гамма-квантов материалами пробы и детектора, сложностью калибровки спектрометров в данной области спектра и т.д.

При этом, многие важные для радиэкологии и радиационной безопасности естественные и искусственные радионуклиды излучают в диапазоне энергий (20...150) кэВ – ²¹⁰Pb, ²³⁴Th, ²⁴¹Am и др. Определение подобных радионуклидов методами альфа- и бета-спектрометрии сопряжена со сложной пробоподготовкой, разрушением пробы, высокой стоимостью химических реактивов, необходимых для пробоподготовки. Данная работа посвящена определению основных характеристик полупроводникового коаксиального GeHP-детектора.

Для калибровки полупроводниковых гамма-спектрометров использовались стандартные источники гамма-излучения на основе ¹³⁷Cs, ¹⁵²Eu, и ⁴⁰K. Все калибровочные источники изготовлены и аттестованы централизованно Всероссийским научно-исследовательским институтом физико-технических и радиационных измерений (ВНИИ ФТРИ, Московская

область пос. Менделеево). Для каждого калибровочного источника определены: активность радионуклида, насыпная плотность и погрешность аттестации активности.

Калибровка энергетической шкалы необходима для сопоставления энергии зарегистрированного гамма-кванта с номером канала анализатора импульсов. Гамма-спектры от каждого источника измеряли не менее пяти раз. Для оценки сдвига энергетической шкалы пятикратные измерения калибровочных источников повторяли в разные дни. Результаты каждой серии измерений усреднялись. Ниже, на рис. 1 приведены результаты калибровки энергетической шкалы полупроводникового GeHP-детектора

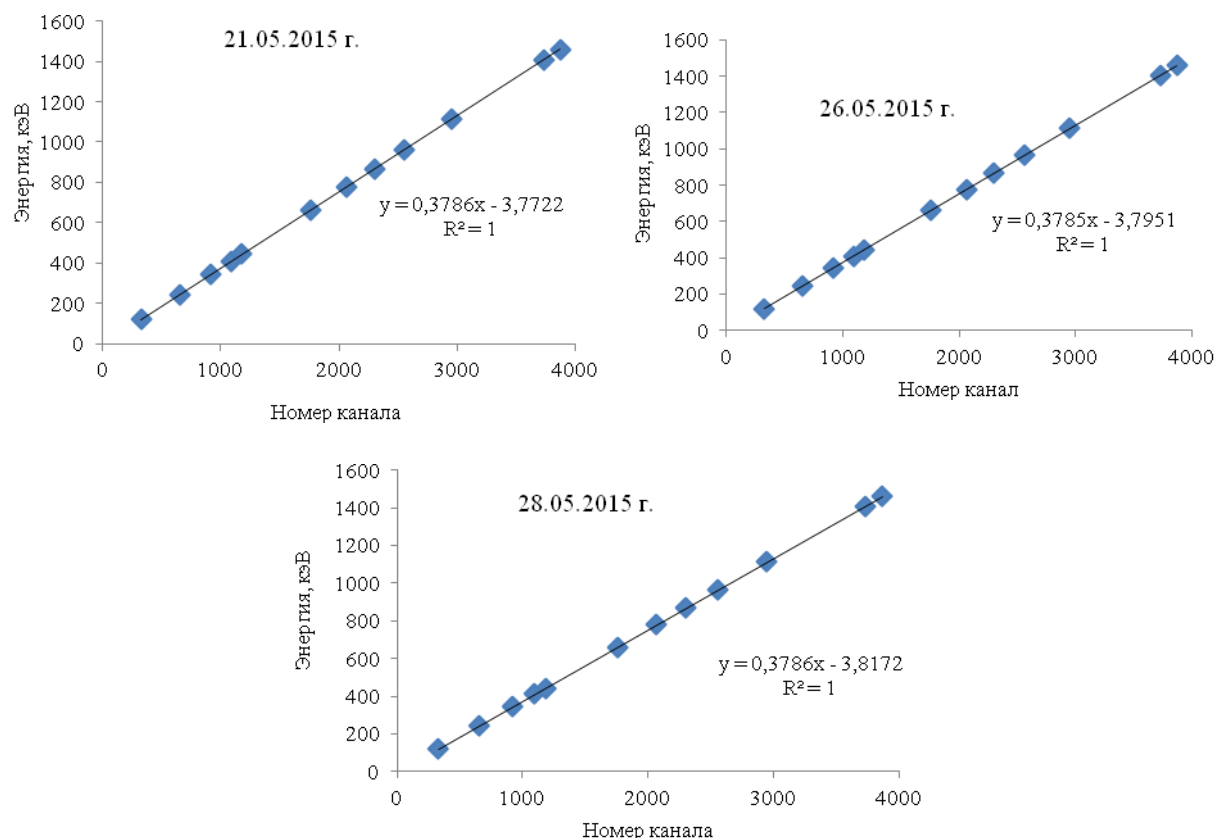


Рис. 1. Результаты калибровки шкалы энергии

Аппроксимация экспериментально полученных данных проводилась методом наименьших квадратов. Получены функции зависимости энергии гамма-квантов (y) от номера канала (x). Коэффициент a равен количеству кэВ в одном канале анализатора импульсов (цена канала), коэффициент b – сдвиг начала отсчета энергетической шкалы. Сдвиг начала отсчета обусловлен самопроизвольным отклонением напряжения или тока на выходе усилителя импульсов детектора от нулевого значения. Этот эффект наблюдается и при отсутствии сигнала на входе. Причинами обуславливающими сдвиг нуля служат: нестабильность источников питания, температурная и временная нестабильности параметров транзисторов и резисторов, низкочастотные шумы, помехи и наводки. Среди перечисленных причин наибольшую нестабильность вносят изменения температуры. Нестабильность начала отсчета энергетической шкалы исследуемого детектора составляет 1%.

Разрешение детектора определено с помощью амплитудных спектров стандартных калибровочных источников гамма-излучения, полученных в серии измерений (при калибровке энергетической шкалы детектора). В таблице 1 представлены определенные значения энергетического разрешения для различных энергий гамма-излучения. В целом, разрешающая способность ухудшается с ростом энергии.

Таблица 1. Разрешающая способность детектора

Энергия, кэВ	Разрешающая способность, кэВ		
	21.05.15	26.05.15	28.05.15
121,8	3,0	3,2	3,5
244,7	2,5	2,8	3,0
344,3	2,9	3,2	3,6
411,1	2,2	2,2	2,4
444,0	2,1	2,4	2,5
661,7	3,3	3,7	4,0
778,9	3,1	3,2	3,4
867,4	2,6	2,6	2,8
964,1	3,1	3,2	3,6
1112,0	3,2	3,4	3,6
1408,0	3,8	4,0	4,4
1460,8	3,2	3,0	3,1

Также, в настоящей работе, при калибровке детекторов и аттестации счетных геометрий, кроме обычно используемого в гамма-спектрометрическом методе радионуклидного анализа в диапазоне 100-2500кэВ особое внимание уделено области энергий 40÷120кэВ. В связи с этим использовались различные геометрии счетного образца: Маринелли 1 и 0,5 литра, Дента 0,02 литра (диск высотой 7 мм и диаметром 63 мм), Дента 0,04 литра (диск высотой 10 мм и диаметром 63 мм), "фильтр" (диск высотой 7 мм и диаметром 50 мм).

При определении содержания радионуклидов гамма-спектрометрическим методом целесообразно получить зависимость эффективности регистрации с учетом поправок на геометрию и самопоглощение гамма-излучения от энергии квантов для каждой из используемых счетных геометрий и, желательно, реальных анализируемых материалов или для стандартных образцов гамма-излучения, состав и насыпная плотность которых максимально приближены к таковым для анализируемых материалов. В качестве основного соотношения для получения величины эффективности использовалось, стандартное соотношение:

$$\varepsilon_{\tilde{N}\tilde{A}}(\tilde{A}_{ij}) = \frac{S_C(E_{ij})}{A_{0i}I_i(E_j)mt}$$

A_{0i} – аттестованное значение удельной активности i-го радионуклида в калибровочном источнике массой m; $S_C(E_{ij})$ – площадь фотопика j-й линии от i-го радионуклида с квантовым выходом $I_i(E_j)$ за время t.

Для калибровки шкалы эффективности полупроводникового детектора также многократно измерялись спектры от источников гамма-излучения в различных счетных геометриях. Время измерения подобрано с условием, чтобы площадь пика составила не менее 10000 импульсов. Экспериментально полученные кривые эффективности, представленные на рис. 2.

Экспериментально полученные данные по эффективности детектора аппроксимировали методом наименьших квадратов с помощью функции, имеющей следующий вид:

$$\ln \varepsilon(E) = \sum_{i=1}^k C_i (\ln E)^{i-1},$$

где ε – эффективность регистрации, отн. ед.;

E – энергия гамма квантов, кэВ;

C – аппроксимационные коэффициенты. Примеры полученных результатов аттестации счетных геометрий приведены в таблице 2.

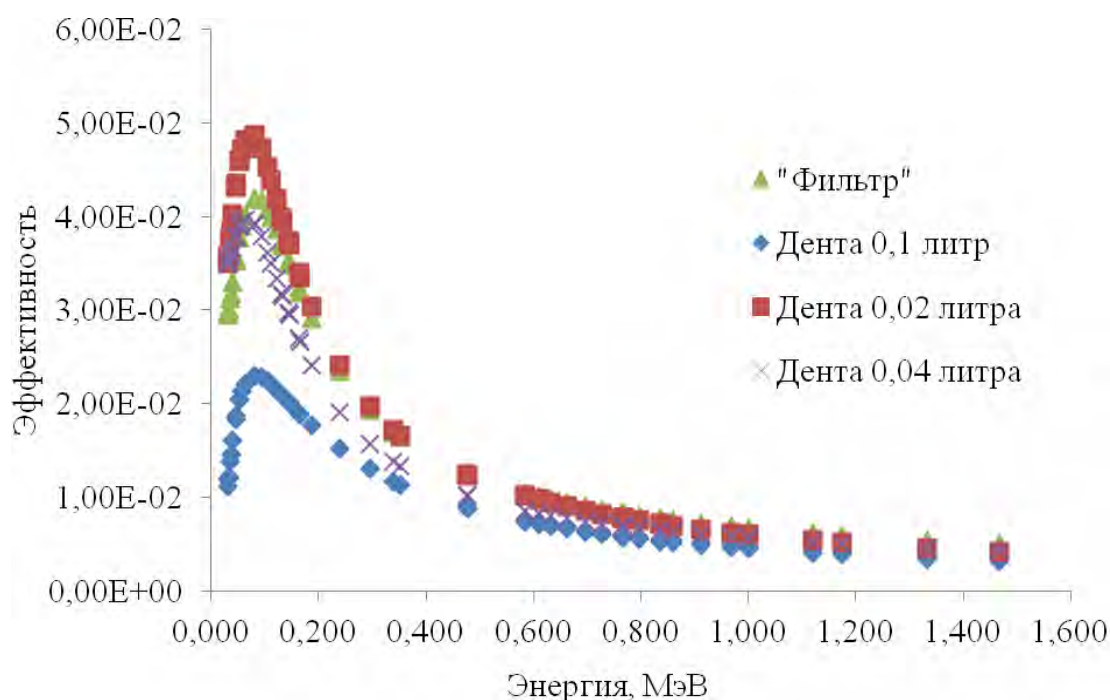


Рис. 2. Экспериментально полученные кривые эффективности

Таблица 2. Результаты аттестации счетных геометрий

Геометрия	C1	C2	C3	C4	C5	СКО, %
Д 0,020л	6,022E-03	-9,725E-01	-3,500E-03	-4,091E+00	3,073E+01	3,34
Д 0,040л	5,625E-03	-7,407E-01	8,240E-02	-4,077E+00	2,475E+01	5,91
Д 0,100л	4,910E-03	-1,036E+00	-2,546E-03	-8,418E-02	1,001E+00	8,00
фильтр	4,351E-03	-1,061E+00	8,904E-02	-1,139E-01	1,001E+00	0,02

В задачи данной работы также входило определение аппаратного фона гамма-спектрометра с полупроводниковым GeHP-детектором без пассивной низкофоновой радиационной защиты. В аппаратном фоне, измеренном на детекторе из особо чистого германия присутствуют пики от природных радионуклидов – продуктов распада ^{238}U и ^{232}Th и ^{40}K , присутствующих в воздухе помещения и строительных материалах здания.

В целом, в работе выполнена аттестация основных счетных геометрий по эффективности регистрации в низкоэнергетической области спектра гамма-излучения для обеспечения радионуклидного анализа счетных образцов любой природы (почвы, донные отложения, вода, растительность и т.д.). Временной нестабильности цены канала анализатора импульсов за время проведения измерений не обнаружено, нестабильность начала отсчета – составила 1%.

Оценены основные характеристики полупроводникового детектора из особо чистого германия. Разрешающая способность детектора составляет (2,2...4,4) кэВ и зависит от энергии гамма-излучения. В аппаратном фоне присутствуют пики от природных радионуклидов – продуктов распада ^{238}U и ^{232}Th и ^{40}K .

Исследование выполнено в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

О.А. Комиссарова¹, Е.Л. Муханов¹, М.Б. Лукьянова¹, И.В. Ожогин¹, А.Д. Пугачёв¹, Ю.А. Щёкина¹, Б.С. Лукьянов¹.

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ (Ростов-на-Дону)

e-mail: okomissarova@sfedu.ru

Синтезированы и исследованы спиропираны индолинового ряда, содержащие такие функциональные группы, как карбоксильная, формильная и аминогруппа, являющиеся перспективной основой различных динамических материалов. Строение полученных соединений было подтверждено методом ЯМР ¹Н спектроскопии. Фотохимические исследования показали наличие у полученных спиропиранов фотохромных свойств при комнатной температуре.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME INDOLINE SPIROPYRAN FUNCTIONALIZED REACTIVE SUBSTITUENT

O.A. Komissarova¹, E. L. Mukhanov¹, M. B. Lukyanova¹, I.V. Ozhogin¹, A.D. Pugachev¹, J.A. Shchyokina¹, B. S. Lukyanov¹.

¹ Research Institute of Physical & Organic Chemistry, Southern Federal University (Rostov-on-Don)

e-mail: okomissarova@sfedu.ru

Series of indoline spiropyran with functional carboxyl, formyl and amino groups were synthesized and studied. Obtained compounds are promising bases for different dynamic smart materials. The structure of the obtained compounds was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. Photochemical studies have shown the presence of the obtained spiropyran photochromic properties at room temperature.

Введение

Поиск новых активных (или «интеллектуальных») материалов является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей современной химии. Особое внимание уделяется гибридным органико-неорганическим системам, в которых активные органическая и неорганическая компоненты могут оказывать стерическое, электронное или иное влияние друг на друга, предоставляя широкие возможности для реализации контроля свойств таких соединений и материалов на их основе. Важным направлением научного поиска является создание органических молекулярных архитектур, в которых бы динамически контролируемые свойства сочетались с наличием структурных факторов, обеспечивающих дальнейшее взаимодействие с органическими или неорганическими субстратами. Такие структуры могут быть использованы для функционализации неорганических материалов широкого состава.

Спиропираны (СП) и их производные являются одним из наиболее изучаемых классов органических фотохромов. Их фотохромные свойства основаны на фотоиндуцируемом разрыве C_{spiro}-O связи и дальнейшей изомеризации, приводящей к «открытой» мероцианиновой форме (рис.1) [1].

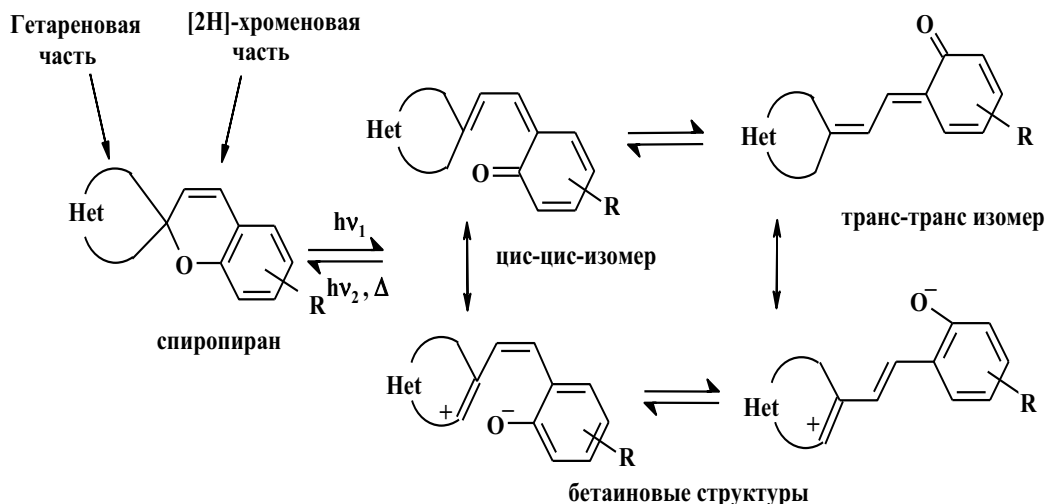
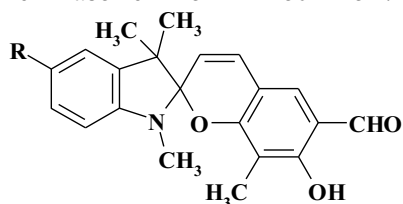


Рис. 1 Общая схема изомеризации спиропиранов.

Наличие двух хорошо распознаваемых термодинамически устойчивых изомерных форм, переход между которыми может осуществляться под действием таких внешних факторов, как активирующее излучение, температура, pH среды и т.д., позволяет считать молекулу спиропирана двухпозиционным молекулярным переключателем. Спиروпираны проявляют фотохромные свойства как в растворах, так и в полимерных матрицах и в твердом состоянии, что является удобным для их практического применения. Внедрение этого молекулярного переключателя в макромолекулу [2], на неорганическую подложку [3] или прикрепление к поверхности наночастиц [4] позволяет создать динамические материалы, в которых состояние переключателя оказывает непосредственное влияние на свойства самого материала. Необходимым условием, без которого становится проблематичным использование спиропиранов в качестве активных компонентов новых материалов является наличие в их молекулах реакционно-способных функциональных группировок, таких как свободные карбоксильная, альдегидная или аминогруппа.

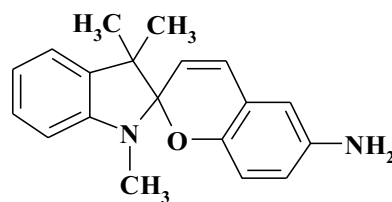
Обсуждение результатов.

Целью настоящей работы стали синтез и исследование спиропиранов индолинового ряда, содержащих обозначенные реакционно-способные заместители. Спирупираны **1** с *орто*-расположенными гидроксидными и альдегидными группами в положениях 7' и 6' [2H]-хроменового фрагмента представляют собой интерес как предшественники несимметричных бис-спиропиранов (БСП). Карбоксильная группа в положении 5 соединения **1b** при этом является дополнительным функциональным узлом для дальнейшего связывания, к тому же повышающим растворимость спиропирана в воде, что является несомненным плюсом в случае использования данного рода соединений в целях биологических исследований или в качестве хемосенсоров на ионы металлов. Спирупиран **2**, содержащий в структуре свободную аминогруппу, представляет интерес в связи с возможностью его использования для конструирования бис-спиропирановых систем типа **3**, в которых два фотохромных фрагмента соединены азометиновым мостиком.

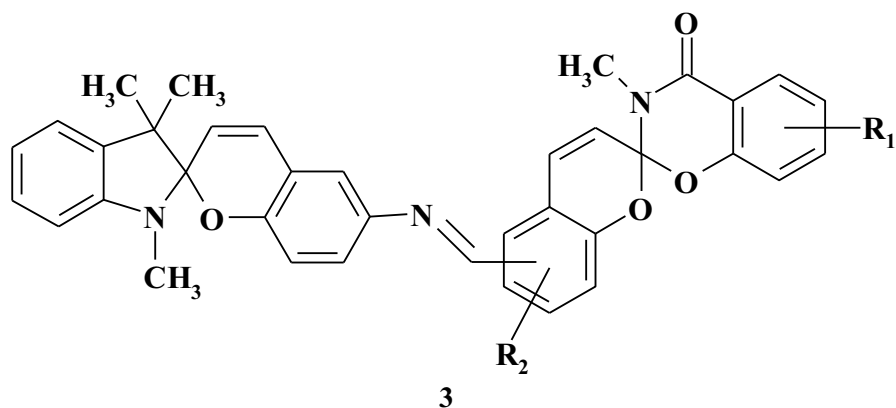


1a,b

R = -H (a); -COOH (b)

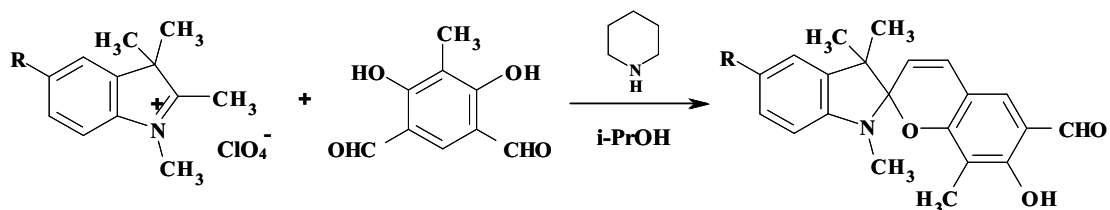


2



Подобные системы могут проявлять свойства четырехпозиционного молекулярного переключателя, в котором реализуется последовательное или одновременное раскрытие пирановых циклов (рис.2), что приводит к образованию различных мероцианиновых изомеров. Каждый из этих изомеров должен характеризоваться специфичным длинноволновым смещением максимума поглощения.

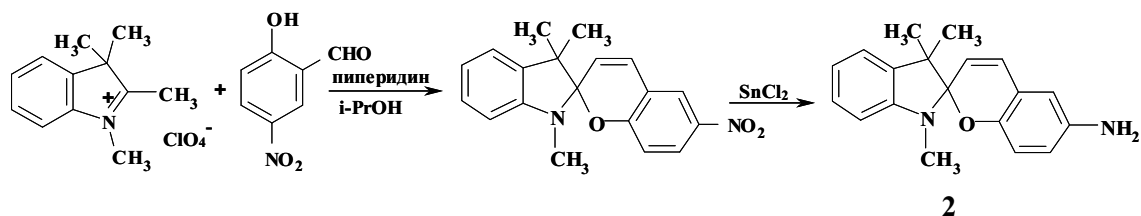
Целевые СП **1a,b** были получены по реакции конденсации эквимольных количеств 2-метил-4,6-диформилрезорцина **4** с соответствующими перхлоратами индоленилия в присутствии пиперидина при кипячении в изопропиловом спирте.



4

(**1a,b**) R = -H (**a**); COOH (**b**)

СП **2**, содержащий свободную аминогруппу был получен восстановлением нитро-СП хлоридом олова в этаноле.



Строение полученных СП было доказано методом ЯМР ^1H спектроскопии.

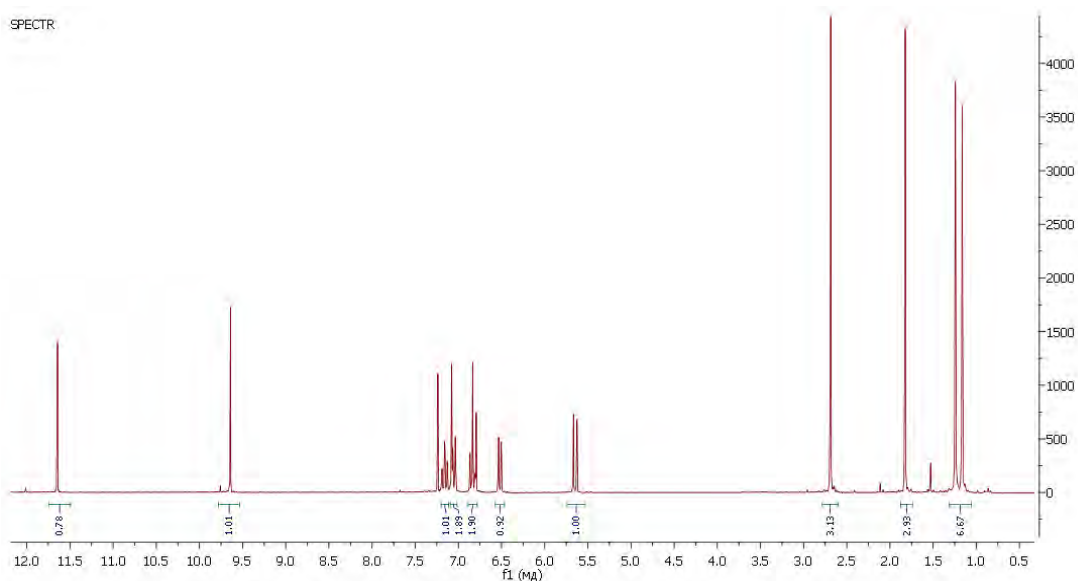


Рис. 2 ЯМР ^1H спектр соединения **1a**

В спектрах ЯМР ^1H СП присутствуют сигналы всех протонсодержащих групп, которые по величинам химических сдвигов и КССВ полностью подтверждают структуру полученных соединений. Протоны *гем*-диметильных групп проявляются отдельно в виде двух синглетов вследствие акомпланарности структур **1a,b**. Характеристические сигналы протонов в положениях 3' и 4' наблюдаются в виде пары дублетов с КССВ 10.3 Гц, что говорит о *цис*-конфигурации соответствующего $-\text{CH}=\text{CH}-$ фрагмента и, следовательно, о циклическом строении молекул спиросоединений.

Молекулярное строение СП **1a** уточнено методом рентгеноструктурного анализа и показано на рис. 3. Из рисунка видно, что в молекуле реализуется внутримолекулярная водородная связь между атомами кислорода формильной группы и водорода гидроксигруппы.

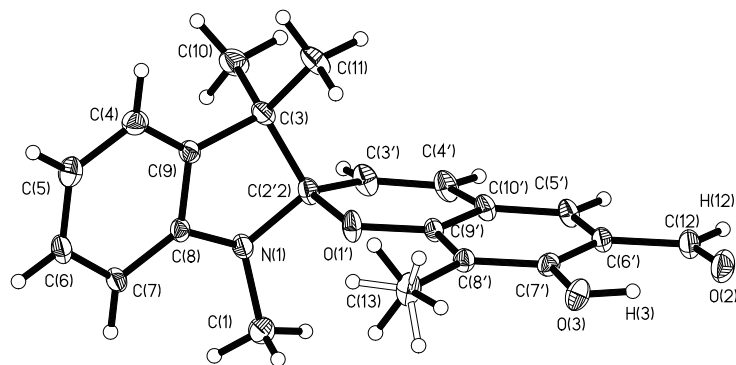


Рис. 3 Общий вид молекулы соединения **1a**

Фотохимические исследования целевых СП показали наличие у них фотохромных свойств. При нормальных условиях данные соединения существуют преимущественно в закрытой спироциклической форме, однако при облучении их ацетонитрильных растворов белым нефiltroванным светом наблюдается образование длинноволновых максимумов поглощения соответствующих открытым мероцианиновым формам соединений (рис.4).

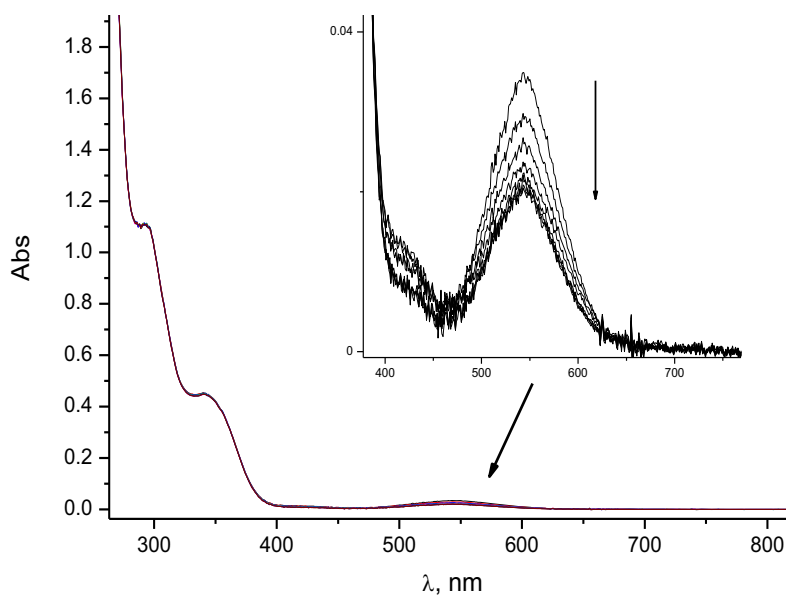
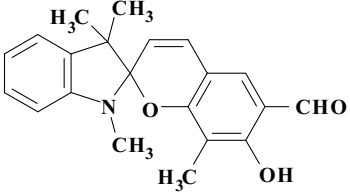
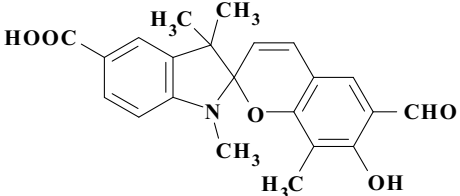


Рис. 4 Спектральные изменения раствора СП **1a** в ацетонитриле в процессе реакции термического обесцвечивания при 20 °С

Спектральные и кинетические свойства синтезированных СП приведены в таблице 1. Из полученных данных следует, что введение акцепторного карбоксильного заместителя в 5 положение индолинового фрагмента приводит не только к bathochromic сдвигу максимума поглощения открытой формы, но и к увеличению времени жизни мероциананина в 1.5 раза.

Таблица 1. Спектральные и кинетические свойства соединений **1a,b** в ацетонитриле при 20 °С.

Соединение	$\lambda_{\max}^{abs}$ (SP), нм (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{abs}$ (MC), нм	τ , с ($T = 293\text{ K}$)
 2a	202 (25.3) 292 (9300) 340 (3.75)	543	19.3
 2b	234 (19.5) 259 (35.4) 300 (26.6) 345 (4.85)	560	29.3

Выводы.

1. Получены спиропираны **1a,b**, содержащие в структуре *орто*-расположенные гидроксигруппы и формильную группу.
2. Структура полученных соединений **1a,b** доказана методами ЯМР ¹H спектроскопии и методом РСА для соединения **1a**.
3. В результате проведенных фотохимических исследований СПП **1a,b** было обнаружено, что данные СП обладают обратимыми фотохромными свойствами при комнатной температуре. Введение акцепторного карбоксильного заместителя в положение 5 индолинового фрагмента приводит к увеличению времени жизни открытого мероцианинового изомера в 1.5 раза.
4. Синтезирован индолиновый СПП **2**, содержащий свободную аминогруппу.

Список цитируемой литературы

1. Durr H., Bouas-Lauren T.H. 1990. *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam, Elsevier Science: 1218 p.
2. A. S. Reddy, A. Izmitli and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 085101.
3. R. Rosario, D. Gust, M. Hayes, F. Jahnke, J. Springer and A. A. Garcia, *Langmuir*, 2002, 18, 8062–8069.
4. L. Y. Zhu, M. Q. Zhu, J. K. Hurst and A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8968–8970.

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЦТС: МИКРОСТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Г.М. Константинов, А.Н. Рыбянец

*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
georgy.konstantinov@yandex.ru*

Проведены экспериментальные исследования микроструктуры и кристаллической структуры пористых сегнетокерамик на основе твердых растворов ЦТС. Установлено, что микроструктурные параметры керамики, а также параметры кристаллической структуры существенно зависят от технологических режимов приготовления керамики. Экспериментально установлена возможность изготовления сегнетокерамик с внутризеренной пористостью.

POROUS CERAMICS BASED ON PZT: THE MICROSTRUCTURE AND THE CRYSTAL STRUCTURE

G.M. Konstantinov, A.N. Rybyanets

*Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
georgy.konstantinov@yandex.ru*

Experimental studies of the microstructure and crystal structure of porous ferroelectric ceramics based on PZT solid solutions were carried out. It was found that the microstructure and crystal structure parameters essentially depend on the technological mode of ceramics preparation. The possibility of manufacturing of ferroelectric ceramics with intragranular porosity experimentally established.

Разработка принципиально новых функциональных материалов с управляемыми физическими свойствами (посредством регулирования системы нанопор и легирования материалов наночастицами различных веществ), а также исследование физических процессов внутри нанопор представляются актуальными научной и технической проблемами.

Пористые сегнетокерамические материалы находят все более широкое применение, благодаря удачному сочетанию физических свойств. К настоящему времени нами накоплен определенный опыт в разработке технологий приготовления пористых сегнетокерамик на основе системы твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) с составами, соответствующими области морфотропного перехода (ОМП) [1, 2]. Между тем, до настоящего времени в литературе не приводится четких экспериментальных доказательств возможности получения пористых сегнетокерамик с внутрикристаллитной пористостью и размерами пор порядка нескольких микрометров. Очевидно, что создание технологий формирования сегнетокерамических материалов с управляемой пористостью такого масштаба позволяет по-новому взглянуть на управление свойствами таких материалов, в частности, путем направленного их легирования микро- и наночастицами различных материалов.

В настоящей работе впервые изготовлены и исследованы пористые сегнетоэлектрические материалы на основе ЦТС с порами, расположенными внутри отдельных кристаллитов (размеры пор порядка нескольких микрометров). В качестве объекта исследований использована пористая керамика ЦТС-19. Проведены эксперименты по исследованию взаимосвязи между микроструктурой и кристаллической структурой этого материала, полученного при различных технологических режимах. При получении пористой сегнетокерамики варьировались температура спекания, время спекания, вид и количество порообразователя.

Исследование микроструктуры материалов проведено при помощи сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM 1000 (при увеличениях от 200х до 5000х). Рентгеноструктурные эксперименты пористой сегнетокерамики проведены при помощи

дифрактометра ДРОН-6.0 с использованием Co K_α излучения. Электрофизические параметры керамических образцов определены по стандартным методикам.

При помощи специального подбора технологических режимов приготовления получен пористый сегнетоэлектрический материал ЦТС-19 с внутрикристаллитными порами размером 3-10 мкм. На фото рис. 1 показана внутрикристаллитная пора размером около 3 мкм. Как можно видеть, эта пора располагается внутри крупного кристаллита размером около 18 мкм.

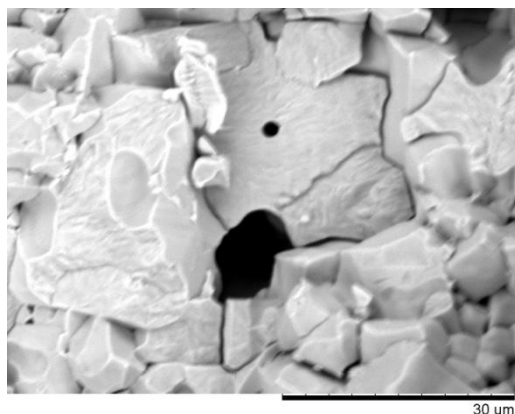


Рис.1 - Внутрикристаллитная пора размером около 3 мкм в пористой сегнетокерамике ЦТС-19.

На рис. 2 представлено фото внутрикристаллитной поры размером около 10 мкм. Пора расположена внутри кристаллита размером около 40 мкм. На этом же фото можно видеть зародыши внутрикристаллитных пор размерами 5-10 мкм, а также крупную межкристаллитную пору размером около 80 мкм и более мелкие межкристаллитные поры. Такая картина межкристаллитных пор является характерной для пористых сегнетокерамик на основе ЦТС.

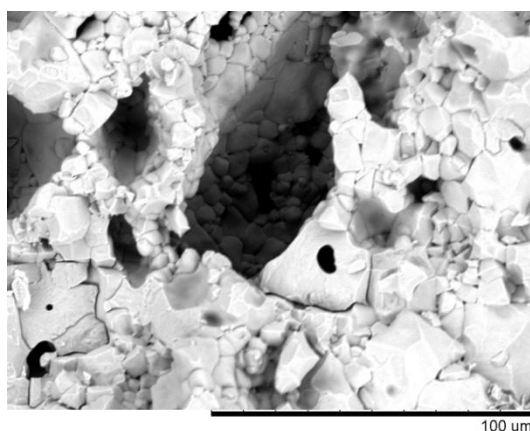


Рис. 2 - Внутрикристаллитная пора размером около 10 мкм в пористой сегнетокерамике ЦТС-19.

Необходимо отметить, что наблюдаемые нами внутрикристаллитные поры (рис.1 и рис.2) расположены в середине крупных кристаллитов (керамических зерен) неправильной геометрической формы. По-видимому, этот факт обусловлен тем, что процесс порообразования обусловлен, с одной стороны, размерами и формой частиц порообразователя, а с другой стороны, соотношением размеров его частиц и зерен получаемой сегнетокерамики. Вероятно в керамических зернах малого размера (порядка нескольких микрометров) процесс образования пор затруднен.

На фото рис. 3 показана типичная микроструктура пористой керамики с развитой межзеренной пористой структурой. В середине фотографии наблюдается крупная пора размером около 50 мкм, при этом средний размер керамических зерен составляет 5-10 мкм. На фото рис. 4 показаны особенности межкристаллитной поры.

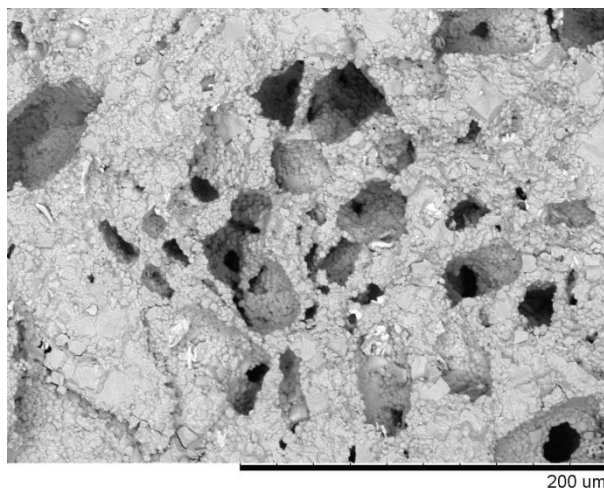


Рис. 3 - Типичная микроструктура пористой сегнетокерамики (материал ЦТС-19).

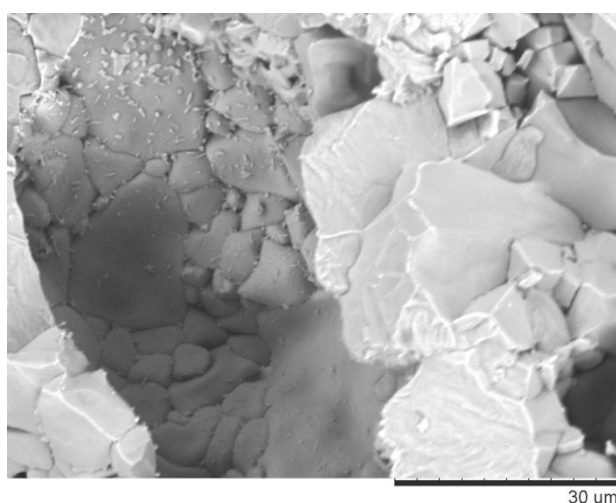


Рис. 4 - Крупная межкристаллитная пора в пористой сегнетокерамике ЦТС-19.

Методом рентгеноструктурного анализа экспериментально установлено существенное отличие в структурных параметрах пористой сегнетокерамики ЦТС-19, полученной при различных технологических режимах. Сегнетокерамика ЦТС-19, приготовленная методом горячего прессования, характеризуется наличием в своем составе только тетрагональной фазы структуры перовскита (при комнатной температуре). В пористых материалах ЦТС-19 нами зафиксировано сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной сегнетоэлектрических фаз, что характерно для составов ЦТС из области морфотропного перехода [3-5]. По соотношению интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов структуры перовскита с hkl типа 200 определено концентрационное соотношение этих фаз. Для пористых материалов ЦТС-19, приготовленных при различных технологических режимах, в их составе содержится 30-40% ромбоэдрической фазы и 70-60% тетрагональной фазы.

Хорошо известно (например, [3-5]), что соотношение концентраций фаз, сосуществующих в области морфотропного перехода керамических систем твердых растворов на основе ЦТС определяется не только составом твердого раствора, но и структурными неоднородностями керамики. Такие неоднородности можно разделить на две группы:

- макроструктурные неоднородности, связанные с дефектами зерновой структуры керамики, неоднородным распределением компонентов твердого раствора по керамическим зернам (кристаллитам);
- микроструктурные неоднородности, связанные с дефектами кристаллической решетки, неоднородным распределением компонентов твердого раствора внутри кристаллитов керамики.

Вполне очевидно, что образование пор в пористой сегнетокерамике является еще одним видом неоднородностей, влияющих на однородность распределению компонентов твердого раствора. По-видимому, наблюдаемое изменение концентрационного соотношения сегнетоэлектрических ромбоэдрической и тетрагональной фаз является проявлением всех упомянутых выше неоднородностей.

Следует отметить, что причины влияния технологии приготовления сегнетокерамики на однородность распределения компонентов твердого раствора ЦТС по объему кристаллитов заключены в том, что температуры, необходимые для образования твердых растворов ЦТС на основе PbTiO_3 и твердых растворов ЦТС на основе PbZrO_3 , существенно различны [7]. Титанат свинца образуется из оксидов PbO и TiO_2 уже при температурах 450-500⁰С, тогда как цирконат свинца синтезируется при более высоких температурах (более 700⁰С). Это приводит к появлению в объеме любого синтезированного материала на основе ЦТС двух наиболее вероятных составов твердого раствора. Один из составов связан с образовавшимся ранее твердым раствором с преимущественным содержанием PbTiO_3 , другой – с возникновением несколько позже, т.е. при более высоких температурах, твердого раствора с преимущественным содержанием PbZrO_3 . Изменение технологических режимов приготовления керамики ведет к изменению однородности распределения компонентов твердого раствора ЦТС внутри кристаллитов керамики, что оказывает влияние на концентрационное соотношение сегнетоэлектрических фаз в ОМП.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21 и 3.1246.2014/К), Южного федерального университета (внутренний грант - 213.01-2014/012-ВГ) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. N 7. P. 1492-1507.
2. Bunin M.A., Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Suchomlinov D.I., Fedorovskiy A.E. // Ferroelectrics. 2015. V. 475. I. 1. P. 96-103.
3. Богосова Я.Б., Константинов Г.М. // ж. Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 4. С. 563-566.
4. Константинов Г.М., Богосова Я.Б., Абдулвахидов К.Г., Куприянов М.Ф. // Изв. АН, сер. физ. 1995. Т. 59. № 9. С. 89-92.
5. Konstantinov G.M., Bogosova Y.B., Kirillov A.A. // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 197-200.

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА СВИНЦА НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕГНЕТОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦТС

Г.М. Константинов, А.Н. Рыбьянец, Я.Б. Константинова

*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
georgy.konstantinov@yandex.ru*

Исследовано влияние нарушения стехиометрии по содержанию оксида свинца в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца на структурные параметры сегнетокерамики (концентрации фаз в областях морфотропных переходов, параметры кристаллической решетки). Нарушение стехиометрии твердых растворов инициировалось посредством высокотемпературных отжигов керамики. Установлены корреляции между структурными параметрами и физическими свойствами керамики в условиях дефицита свинца.

LEAD DEFICIT INFLUENCE ON THE STRUCTURAL PARAMETERS OF FERROELECTRIC CERAMICS BASED ON PZT

G.M. Konstantinov, A.N. Rybyanets, Y.B. Konstantinova

*Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
georgy.konstantinov@yandex.ru*

The effect of the stoichiometry irregularity respecting the content of lead oxide on ferroelectric structural parameters of lead zirconate-titanate solid solutions (phase concentrations in morphotropic phase transitions region, lattice parameters). The stoichiometry irregularity in the solid solutions was initiated by the high-temperature annealing of ceramics. The correlation between the structural parameters and physical properties of ceramics at the lead shortage conditions was specified.

При изготовлении сегнетокерамик различного состава большую роль играет соответствие стехиометрии конечного продукта заданной химической формуле соединения или твердого раствора. Особое значение это имеет для свинецсодержащих материалов, поскольку температуры обжига, необходимые для получения качественной керамики, как правило, существенно превышают температуру возгонки свинца. Процесс возникновения дефицита свинца в составе сегнетокерамик при их изготовлении в настоящее время недостаточно изучен.

В настоящей работе представлены результаты наших исследований изменения кристаллической структуры и физических свойств сегнетокерамик на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) в результате высокотемпературных отжигов, которые ведут, в первую очередь, к потерям оксида свинца.

Эксперимент

В качестве объектов исследования был выбран пьезоматериал ПКР-1. По концентрации компонентов твердого раствора состав материала соответствует ромбоэдрической (R-) границе области морфотропного перехода в системе твердых растворов ЦТС. Керамика была получена по обычной керамической технологии. Плотность керамических образцов была близка к теоретической.

Для намеренного нарушения состава твердых растворов керамические образцы отжигались в печи при температурах 600-1200⁰С в течение 1 часа. Наиболее вероятным процессом, происходящим с составом твердого раствора при указанных температурах, является испарение оксида свинца [1-3]. Для фиксирования результатов данного процесса после каждого отжига определялась масса образцов и изучались температурные изменения диэлектрической проницаемости. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CoK_α излучения. Для повышения достоверности расчета структурных

параметров в условиях частичного перекрытия дифракционных рефлексов, они аппроксимировались функциями типа Коши по специально разработанному алгоритму. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости изучались на образцах, покрываемых после каждого отжига серебряными электродами. Перед проведением отжигов электроды стравливались с поверхности образцов слабым раствором азотной кислоты. Диэлектрическая проницаемость определялась при помощи моста переменного тока Р-5010 на частоте 1 кГц. Поведение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры образцов анализировалось по специальному алгоритму на ЭВМ с целью анализа степени размытия фазового перехода.

Для исследования глубины проникновения эффектов отжига от поверхности образцов было проведено сравнительное исследование структурных параметров поверхностных слоев керамики и слоев, находящихся на глубине 50-200 мкм от поверхности. После получения дифрактограмм от поверхности керамик, отожженных при 900, 950, 980, 1000, 1050 и 1100⁰С, образцы шлифовались мелкозернистым порошком оксида алюминия для удаления поверхностного слоя толщиной ~ 50 мкм. После этого, для снятия поверхностных дефектов структуры, вызванных шлифовкой, образцы отжигались в печи при температуре 600⁰С в течение 4 часов с последующим медленным охлаждением. Далее проводились рентгеноструктурные исследования обработанных таким образом поверхностей образцов. Описанная последовательность обработки и исследования образцов повторялась до совпадения дифракционной картины с картиной, полученной от образцов, не подвергавшихся отжигу (т.е. сразу после спекания керамики).

Результаты

Проведенные нами экспериментальные исследования позволили установить, что отжиг керамических образцов при относительно низких температурах (до $T_{отж} < 750^{\circ}\text{C}$) практически не влияет на структурные параметры и физические свойства образцов материала ПКР-1. На рис.1 представлены зависимости физических свойств исследованного материала от $T_{отж}$.

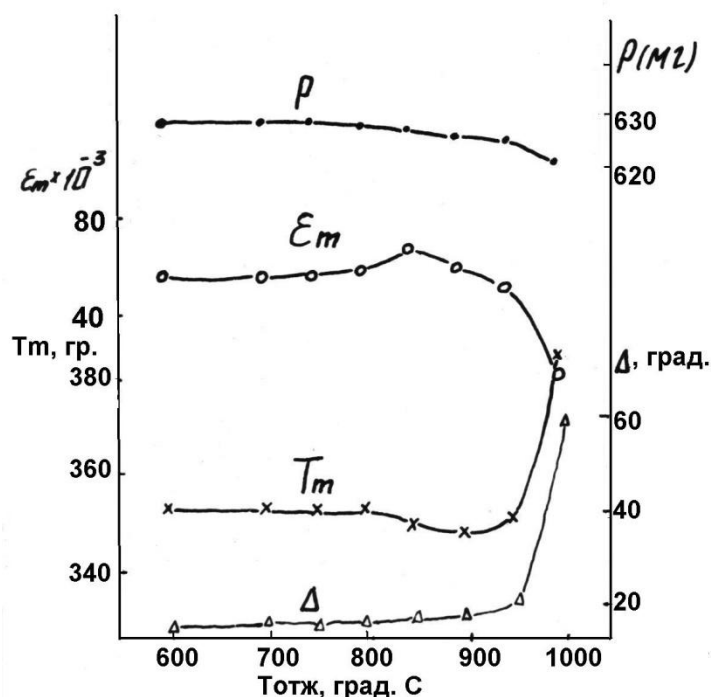


Рис.1 - Физические свойства сегнетокерамики ПКР-1 в зависимости от температуры отжига: ϵ_m - максимальная диэлектрическая проницаемость температурной зависимости $\epsilon(T)$, ρ - масса образцов, T_m - температуры максимума диэлектрической проницаемости, Δ - параметр размытия сегнетоэлектрического перехода.

Как можно видеть, интенсивные потери массы керамических образцов (на рисунке приведены данные по потерям массы, усредненные по партиям из 10 образцов) начинаются после отжига при температурах более 750°C . Наиболее вероятной причиной уменьшения массы керамических образцов при отжиге являются потери оксида свинца. Начиная с температуры отжига 850°C , с ее ростом наблюдается тенденция к увеличению размытия фазового перехода и уменьшению $\varepsilon(T_m)$. В зависимости $T_m(T_{\text{отж}})$ имеет место небольшой минимум (при $T_{\text{отж}} = 900^{\circ}\text{C}$) после которого наблюдается резкое увеличение T_m (более чем на 30 градусов) с ростом температуры отжига.

Необходимо подчеркнуть, что обсуждаемые изменения физических свойств образцов сегнетокерамики ПКР-1, происходящие в процессе отжигов, однозначно связаны с изменениями структурных параметров. После отжига образцов при 1000°C на дифрактограммах фиксировалось появление дифракционных отражений оксида циркония, что свидетельствовало о появлении в составе образцов несвязанного ZrO_2 . При дальнейшем увеличении температуры отжига концентрация оксида циркония в составе отжигаемых образцов возрастала. Этот факт дает основание утверждать, что при испарении оксида свинца из сегнетокерамики на основе ЦТС происходит в первую очередь в результате разрыва связей Pb-Zr .

На рис.2 показаны изменения дифракционного профиля 200, полученного при комнатной температуре, после высокотемпературных отжигов исследованной сегнетокерамики.

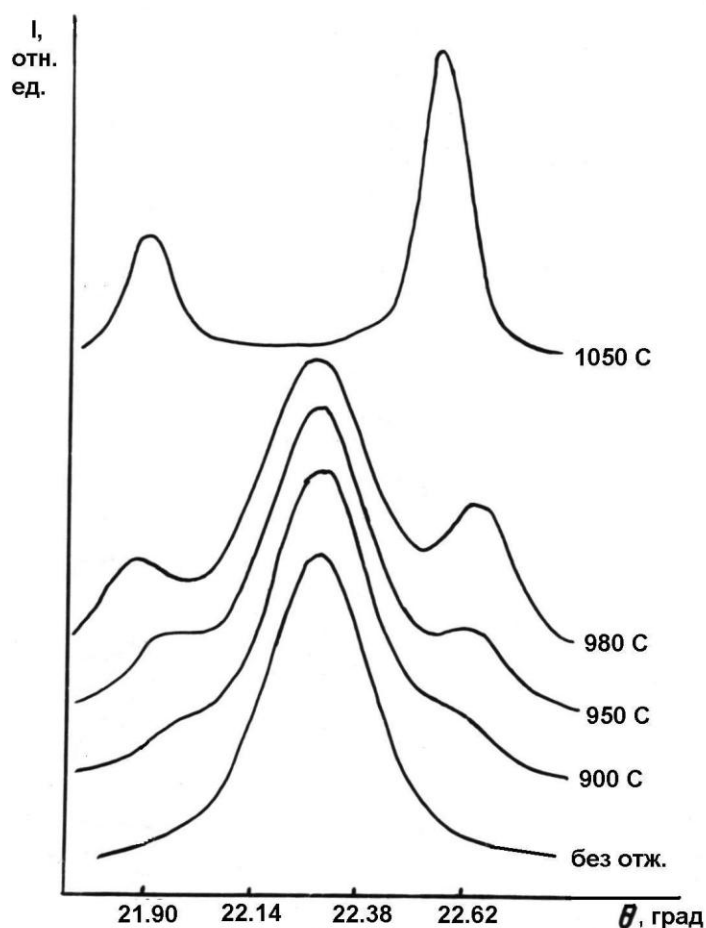


Рис.2 - Дифракционные профили 200 сегнетокерамики ПКР-1, отожженной при различных температурах.

Дифракционный профиль 200 неотожженного образца состоит из одиночного дифракционного максимума 200, свойственного ромбоэдрической (R-) фазе структуры перовскита. После отжига при $T_{\text{отж}} = 900^{\circ}\text{C}$ фиксируется появление двух дополнительных дифракционных максимумов 002 и 200, свойственных тетрагональной (Т-) фазе структуры перовскита (аналогичное изменение профилей, свидетельствующее о появлении Т-фазы наблюдалось и для других hkl). При дальнейшем росте $T_{\text{отж}}$ интенсивность дифракционных

отражений Т-фазы увеличивается, а R-фазы – уменьшается. После отжига сегнетокерамики ПКР-1 при $T_{\text{отж}} = 1050^{\circ}\text{C}$ наблюдаемые дифракционные профили перовскитовой структуры состоят лишь из отражений, свойственных Т-фазе.

Анализируя экспериментально полученные дифрактограммы, можно прийти к выводу о том, что в процессе высокотемпературных отжигов, вызывающих испарение оксида свинца из сегнетокерамики ПКР-1, происходят существенные изменения кристаллической структуры перовскитовых фаз. Наиболее характерным изменением в перовскитовых элементарных ячейках после отжигов является уменьшение объема элементарной ячейки и значительный рост ее спонтанной деформации. Кроме того, в процессе отжигов меняется концентрационное соотношение сегнетоэлектрических фаз в области морфотропного перехода. Наблюдается увеличение концентрации Т-фазы при комнатной температуре. Отмеченные изменения структурных параметров керамики при изменении $T_{\text{отж}}$ представлены на рис.3.

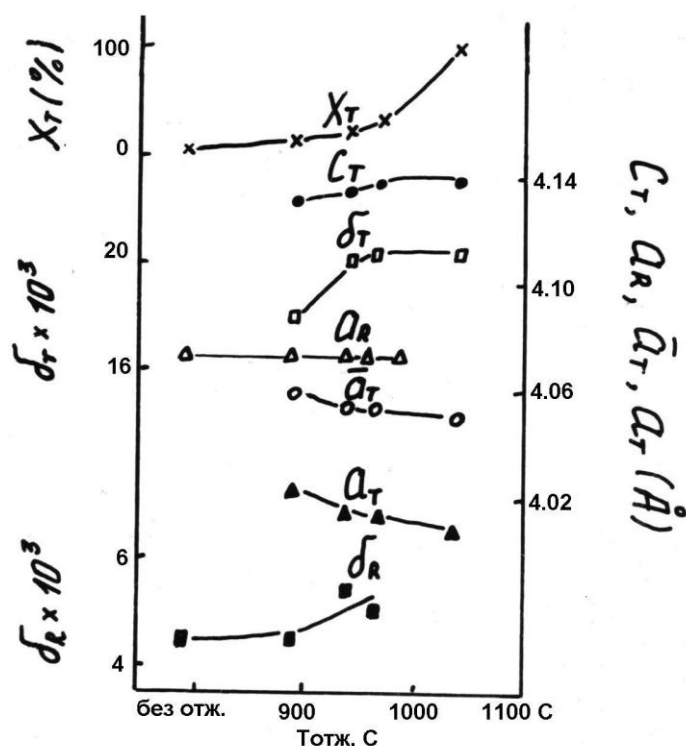


Рис.3 - Зависимости структурных параметров сегнетокерамики ПКР-1 от температуры отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21 и 3.1246.2014/К), Южного федерального университета (внутренний грант - 213.01-2014/012-ВГ) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1983. 160 с.
2. Куприянов М.Ф., Константинов Г.М., Панич А.Е. Сегнетоэлектрические морфотропные переходы. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1992. 245 с.
3. Панич А.Е., Куприянов М.Ф. Физика и технология сегнетокерамики. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1989. 176 с.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МАРГАНЕЦЗАМЕЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

М.С. Королева, И.В. Пийр

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми
научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
e-mail: marikoroledas@gmail.com*

Среди всех известных титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой слоистого перовскита привлекает внимание как сегнетоэлектрик, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса и находит применение в энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических устройствах и неохлаждаемых инфракрасных детекторах. В данной работе получены марганецзамещенные титанаты висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) со структурой слоистого перовскита. На основе результатов ДСК анализа и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости установлены фазовые переходы в области температур 610-640 °С, соответствующий переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, а также дополнительные фазовые переходы при ~750, 805-840 °С.

PHASE TRANSITION OF MANGANESE CONTAINING LAYERED PEROVSKITES ON THE BASE BISMUTH TITANATES

M.S. Koroleva, I.V. Piir

Russian Academy of Sciences Ural Branch Komi Science Center Institute of Chemistry

Among the known bismuth titanates $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ with a layered perovskite structure is attracted attention as a ferroelectric material. It has a high dielectric constant, high piezoelectric constant, the presence of dielectric hysteresis loop and is used as non-volatile memories, piezoelectric devices and uncooled infrared detectors. In this paper we obtain manganese substituted bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). The phase transition of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ are established in the temperature 610-640 °C by the DSC and temperature dependence of the permittivity, corresponding to the phase transition of ferroelectric-paraelectric, and an additional transition at ~ 750, 805-840 °C by the DSC.

В нашей работе осуществлен синтез марганецзамещенных титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (методом Печини). В качестве прекурсоров были использованы кристаллогидраты нитратов висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и диоксида титана TiO_2 (о.с.ч., анатаз). Прекурсоры смешивали в стехиометрических количествах в фарфоровой чашке, которая располагалась на плитке ($t_{\text{н}} \sim 300$ °С). После плавления кристаллогидратов к полученной смеси добавляли лимонную кислоту (ЛК) в количестве $n(\text{TiO}_2):n(\text{ЛК}) = 1:1$. При осторожном нагревании происходило воспламенение смеси с образованием пепла, который затем прокаливали при более высоких температурах t (°С) 650 (6 ч), 750 (6 ч), 900 (16 ч) с промежуточным перетиранием и прессованием. В научной литературе [1] упомянут только один состав $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12-\delta}$, полученный с помощью твердофазного синтеза с целью определения поляризационных свойств и тока утечки. По мнению авторов, марганец в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12-\delta}$, исходя из ионных радиусов и отсутствия изменения параметра элементарной ячейки при допировании $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, присутствует в виде Mn^{+3} . Соединение $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12-\delta}$ является ферроэлектриком, в нем наблюдается поляризационная петля гистерезиса.

Методом рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 10-80°, шаг – 0.05°) установлена область образования твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ со структурой слоистого перовскита. Эта область соответствует интервалу концентраций $0 \leq x(\text{Mn}) \leq 0.40$. При этом образуются соединения с трехслойной структурой как и для незамещенного $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. При концентрациях марганца $x(\text{Mn}) > 0.4$ в качестве примеси присутствует фаза пирохлора: для

$x = 0.6 - 11\%$, для $x = 0.8 - 16\%$, для $x = 1.0 - 21\%$. Соответствующие рентгенограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ представлены на рисунке 1а.

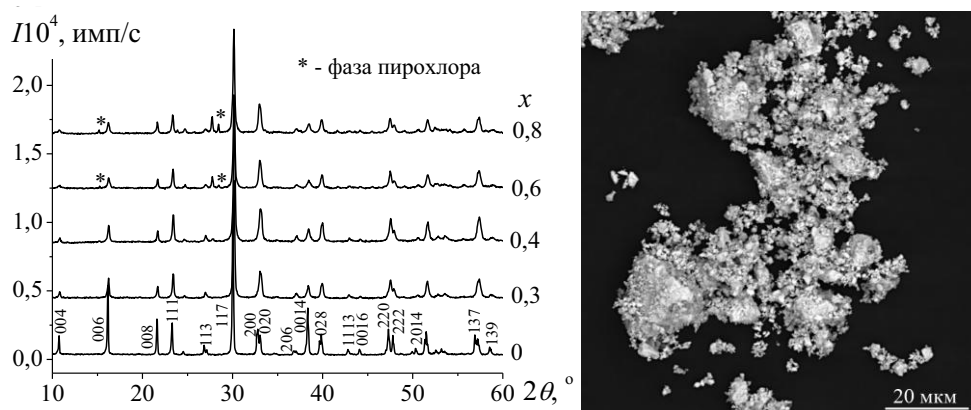


Рисунок 1 – (а) Рентгенограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) при $t = 25^\circ\text{C}$;
(б) – микрофотография $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-\delta}$.

В работах [2-5] установлено образование соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) со слоистой структурой в достаточно широком концентрационном диапазоне допанта ($0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0.98$; $0 \leq x(\text{Fe}) \leq 1.70$), причем при концентрации допанта $x \geq 0.68$ происходит образование слоистого перовскита с числом слоев в перовскитоподобном блоке $m = 4$. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с трехслойной структурой ($m = 3$) построен из перовскитоподобных слоев $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, которые чередуются висмут-кислородными слоями $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ [6]. Перовскитоподобный слой образован из трех слоев октаэдров TiO_6 , соединенных вершинами, в пустотах между октаэдрами расположены атомы висмута. В случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) часть атомов титана замещаются на атомы хрома или железа и располагаются в октаэдрическом окружении. В четырехслойных $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) перовскитоподобный блок построен из четырех слоев октаэдров MO_6 ($M - \text{Ti, Cr, Fe}$) [2-5].

Исследование микроструктуры порошков $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ проведено методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Микрофотография соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-\delta}$ представлена на рисунке 1б. Усредненный состав образцов был определен с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-АСТ (EDS), совмещенного с электронным микроскопом. Установлено, что состав образцов в процессе синтеза практически не меняется и соответствует заданному стехиометрическому составу. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-\delta}$ состав по EDS-анализу – $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.43}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_{12-\delta}$, для состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{12-\delta}$ кроме основной фазы перовскита состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.53}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_{12-\delta}$ присутствует фаза пироклора.

Кривые ДСК были сняты с помощью NETZSCH STA 409 PC/PG. На термограммах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ зарегистрированы эндотермические эффекты при 610-640 $^\circ\text{C}$ (рисунок 2) в области фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (675 $^\circ\text{C}$ [6]).

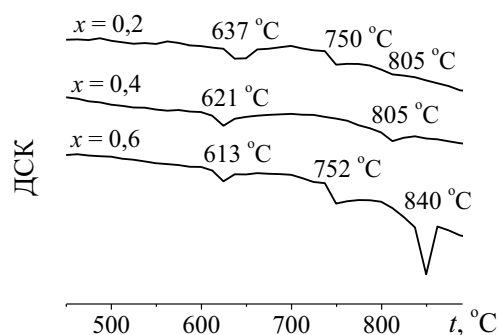


Рисунок 2 – Термограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ в режиме нагрева.

По рисунку 2 также можно видеть, что с увеличением содержания марганца в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ температура начала фазового перехода уменьшается на 10-15 °С при изменении x на 0.2. Температура начала фазового перехода для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ составляет 660-670 °С в области $0 \leq x \leq 0.98$ [2], для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ при $x > 0.33$ вблизи ~675 °С обнаружены слабые эндотермические эффекты [5], значительно слабее, чем для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Эндотермические эффекты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ при ~750 и 805-840 °С, возможно, связаны с дополнительными фазовыми переходами. В железосодержащих слоистых перовскитах с $x = 0.88$ и 1.33 на термограммах также появляются эндотермические эффекты при 835 и 819 °С, наличие которых объясняется возможным вычленением внутри перовскитоподобного блока элементарной ячейки феррита висмута BiFeO_3 , для которого при ~830 °С вероятно разложение [5, 7]. Соединение BiMnO_3 существует, однако наличие дополнительных фазовых переходов первого рода при ~750, 805-840 °С объяснить таким образом не получается, поскольку разложение BiMnO_3 происходит при ~770 К [8]. Требуется дополнительные исследования.

На основе измерений емкости таблеток образцов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ (мост переменного тока – измеритель LCR цифрового МТ-4090) в температурной области 25-760 °С рассчитаны величины диэлектрической проницаемости и построены их температурные зависимости $\varepsilon(T)$ (рисунок 3).

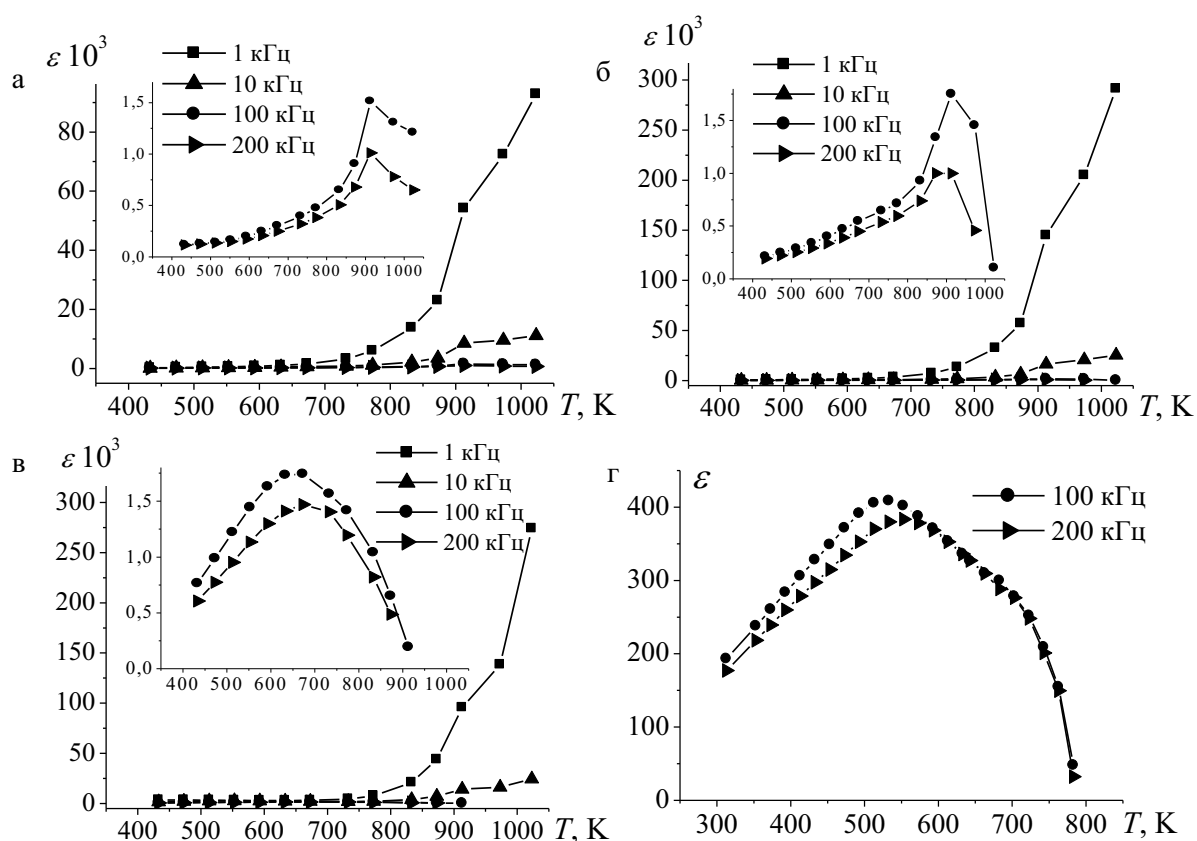


Рисунок 3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ при 1, 10, 100 и 200 кГц для $x = 0,2$ (а), 0,4 (б), 0,6 (в) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ (г).

По рисунку 3 можно видеть, что при ~920 К (~650 °С) для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ наблюдается максимум диэлектрической проницаемости, как и для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [2-5]. Следовательно, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ также обладают фазовым переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик» при ~650 °С. Значения диэлектрической константы ε в низкочастотной области (1, 10 кГц) при переходе от состава $x = 0.2$ в $x = 0.4$ и при $t > 500$ °С возрастает практически в три раза, в высокочастотной области (100, 200 кГц) – по значению ε близки и составляют в максимуме ~1600. В этой же области температур для образцов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Fe) разных составов на зависимостях $\varepsilon(T)$ зарегистрированы максимумы диэлектрической проницаемости [2-5]. Для состава перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{12-\delta}$ с содержанием фазы пироклора 11 % на частотах 100 и 200 кГц

проявляется широкий пик с максимумом в области 600-700 К, который наблюдается для фазы пирохлора. На рисунке 3г, для сравнения, представлена температурная зависимость ε марганецсодержащего пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Связь фазового перехода в области 610-640 °С в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ с изменениями структуры предполагается определить с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции в процессе нагревания (200-800 °С). Для железосодержащих слоистых перовскитов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11.8}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$ с увеличением температуры наблюдаются изменения формы пиков в рентгенограммах [5]. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11.8}$ с трехслойным строением перовскитоподобных блоков ($m = 3$) на рентгенограмме при $2\theta = 33^\circ$ изначально удвоенный пик с hkl 200 и 020 при 400 °С переходит в одиночный с hkl 200. При этом структура переходит от орторомбической ($B2cb$) в тетрагональную ($I4/mmm$) [5]. В случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$ с пространственной группой $Fmm2$ неразделенный пик при $2\theta = 38^\circ$ с hkl 0210 и 2010 разделяется на два отдельных пика [5]. Такие структурные изменения, очевидно, обуславливают фазовый переход первого рода.

Таким образом, получены однофазные марганецзамещенные титанаты висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) со структурой слоистого перовскита. Структура $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ характеризуется пространственной группой $B2cb$ с трехслойным строением перовскитоподобных блоков $m = 3$. На основе эндотермических эффектов на кривых ДСК, присутствия максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ в области температур 660 °С, установлен фазовый переход $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$, соответствующий переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Для соединений обнаружены дополнительные фазовые переходы при ~750 °С и в области 805-840 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31175 мол_а).

Список литературы

1. Noguchi Yu., Yamamoto K., Kitanaka Yu., Miyayama M. Effects of Mn doping on the polarization and leakage current properties in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 4081–4084.
2. Королева М.С., Пийр И.В., Грасс В.Э., Белый В.А., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2012. В. 1(9). С. 24-28.
3. Королева М.С., Белый В.А., Пийр И.В. Фазовые переходы замещенных титанатов висмута со структурой слоистого перовскита // Тезисы докладов IV Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». г. Сыктывкар. 2014. С. 31-33.
4. Королева М.С., Пийр И.В., Королев Д.А. Железосодержащие слоистые титанаты висмута: структура, электрические и магнитные свойства // Материалы докладов XVI Всероссийской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. г. Екатеринбург. 2013. Т. 2. С. 116 – 118.
5. Королева М.С., Белый В.А., Пийр И.В. Фазовые переходы железозамещенных слоистых перовскитов на основе титанатов висмута // Труды третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Ростов-на-Дону. Изд-во МАРТ. 2014. В. 3. Т. 2. С. 95-97.
6. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices II – structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Acta Chem.* 1949. Iss. 1. P. 499-512.
7. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. № 3(6). С. 112-122.
8. Montanari E., Calestani G., Migliori A., Dappiagi M., Bolzoni F., Cabassi R., Gilioli E. High temperature polymorphism in metastable BiMnO_3 // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. Iss. 25. P. 6457-6467.

О ДРЕЙФЕ НАТРИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ N-P-ПЕРЕХОДА В КРЕМНИИ

В.М. Король, А.В. Заставной

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090
Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194, Россия
e-mail: zast46@mail.ru*

Впервые измерен коэффициент диффузии натрия (D) в кремнии с помощью метода дрейфа ионов натрия в электрическом поле обратно-смещённого n-p-перехода, созданного имплантацией этих же ионов (50 кэВ, $1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$) с последующим отжигом (600°C, 30 мин). Найденная величина $D \approx 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ удовлетворительно согласуется с рассчитанной $D = 3,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ по измеренной авторами аррениусовской зависимости $D = f(10^3/T)$ в интервале температур 420–900°C с диффузионными параметрами $E_{\text{Na}} = 1,28 \text{ эВ}$ и $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные результаты доказывают, что атомы натрия находятся в решётке кремния в виде положительных ионов.

DRIFT SODIUM IN AN ELECTRIC FIELD N-P-JUNCTION IN SILICON

V.M. Korol', A.V. Zastavnoi

*Research Institute of Physics, Southern Federal University 44090 Rostov-on-Don, Stachki
av., 194, Russia*

e-mail: zast46@mail.ru

For the first time measured the sodium diffusion coefficient (D) in silicon using the method of the drift of ions in the electric field reverse-biased n-p-junction created with the sodium ions implantation (50 keV, $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$) followed annealing (600° C, 30 min). The measured value of $D \approx 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ satisfactory agreement with calculated $D = 3,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ on the Arrhenius dependence as measured by the authors in the temperature range 420 – 900° with diffusion parameters $E_{\text{Na}} = 1.28 \text{ eV}$ and $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. The results demonstrate that the sodium atoms is a positive ions in the lattice of silicon.

Введение

Известно, что литий является самым подвижным мелким донором в кремнии. Благодаря этому свойству в начале 60-х годов прошлого века разработан метод получения компенсированного кремния на глубину до 5 мм (i-область) с помощью дрейфа ионов Li^+ в электрическом поле n-p-перехода [1]. Измеренные этим методом параметры диффузии Li ($E_{\text{dif}} = 0,665 \text{ эВ}$, $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$) считаются наиболее точными. В дальнейшем на основе этого метода во многих странах создано промышленное производство кремниевых и германиевых детекторов ядерных частиц. На эти же годы приходится появление нового метода легирования полупроводников – ионная имплантация (ИИ). Щелочные металлы были одни из первых, которые начали использовать для легирования кремния методом ИИ. У всех этих элементов обнаружили донорные свойства, при этом концентрация созданных донорных центров на несколько порядков превышает равновесную их растворимость. (Подробная информация по дана в обзоре [3]). Отмеченные результаты в значительной степени стимулировали развитие метода ИИ.

Температурная зависимость коэффициента диффузии имплантированного в кремний натрия $D = f(10^3/T)$ в интервале температур 650–900°C впервые изучена в работе [4]: $D [\text{см}^2/\text{с}] = 1,47 \cdot 10^{-2} \exp(-1,27 \text{ эВ}/kT)$. Расчёт D проводился по измеренной глубине залегания n-p-переходов. Недавно [5,6] для нахождения D использовался метод, основанный на измерении профилей распределения донорных атомов натрия. Измеренная в широком диапазоне температур 420–900°C зависимость $D = f(10^3/T)$ является аррениусовской с параметрами $E_{\text{Na}} = 1,28 \text{ эВ}$ и $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, которые хорошо согласуются с результатами [5]. Таким образом, благодаря методу ионной имплантации появился второй после лития быстро диффундирующий мелкий

донор – натрий. Энергия ионизации его донорного уровня ($E_c - 0,037$ эВ) [7] близка к аналогичному уровню лития ($E_c - 0,033$ эВ) [8], что также говорит о близости свойств этих примесей. Поскольку подвижность натрия существенно ниже, чем лития, то метод ИИ натрия можно использовать, например, для формирования глубоких n-слоёв ~ 150 мкм в технологии изготовления приборов на основе высокоомного кремния в качестве энергосберегающего метода [9]. Подобные задачи требуют знания степени устойчивости атомов натрия в решётке кремния при более низких температурах. Цель настоящей работы – определить возможность экспериментальной оценки коэффициента диффузии имплантированного в кремний натрия при температурах ниже 200°C . Метод ионного дрейфа, как нам представляется, наилучшим образом подходит для решения этой задачи. Рассмотрим кратко суть этого метода.

Методика работы, установка, образцы

На n-p-переход, созданный методом диффузии лития, подаётся напряжение в запирающем направлении. Под действием его электрического поля ионы Li^+ дрейфуют от n к p-области и при этом компенсируют отрицательный заряд акцепторов в базе (бор). Поскольку дрейф ионов происходит на малых расстояниях, которые можно определить по измеренной ёмкости n-p-перехода, то данным методом можно измерить весьма низкие скорости диффузии примеси. Его чувствительность для примеси лития составляет $\sim 2,5 \cdot 10^{-17}$ см²/сек [1]. Для определения столь малой величины D достаточно провести дрейф в течение ~ 1 часа. Благодаря высокой чувствительности метода процесс дрейфа можно проводить при довольно низких температурах, при которых легко обнаруживается присутствие посторонних примесей (кислород, бор), поскольку их взаимодействие с ионами лития приводит к замедлению скорости диффузии последних.

Установка для проведения дрейфа включает: термостат с держателем образца, систему стабилизации температуры, измерители температуры (потенциометр ПП-63) и ёмкости n-p-перехода (E12-1). Образец находится в металлическом стакане термостата, заполненном силиконовым маслом для электрической изоляции и повышения стабильности температуры. В процессе дрейфа её стабильность была не хуже 1°C . Измерение температуры проводилось медь-константановой термопарой с точностью $\sim 0,1^\circ\text{C}$. Отработка методики и работоспособности установки проводилась по примеси лития, для которой известны результаты исследования.

Использовался p-Si, выращенный зонной плавкой (fz-Si) с удельным сопротивлением $\rho = 200$ и 600 Ом·см с низким содержанием кислорода и методом Чохральского (cz-Si) с $\rho = 60-70$ Ом·см и высоким содержанием кислорода ($> 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Образцы ($7 \times 7 \times 1$ мм³) шлифовались на абразивных порошках (M20, M10). Для создания омического контакта с p-областью на образец наносился тонкий слой никеля химическим способом. После удаления этого слоя с одной стороны образец очищался кипячением в трихлорэтилене и промывался в дистиллированной воде. Затем на образец напылялся тонкий слой лития через маску с отверстием диаметром 5 мм в высоковакуумной установке. Диффузионная загонка лития вглубь образца проводилась на этой же установке при температуре 400°C в течение 5 мин, после чего образец быстро охлаждался парами жидкого азота. После очистки от остатков лития на n-область образца напылялся Ni-контакт. Важным моментом при измерениях ёмкости является необходимость малого обратного тока через диод. Уменьшение обратных токов диодов достигалось химическим травлением поверхности, при этом n-область и задний Ni-контакт защищались прижимными резиновыми прокладками. Для дрейфа отбирались образцы с обратным током менее 10 мкА при смещении 30 В.

Для проведения экспериментов с примесью натрия использовались образцы fz-Si. Имплантация ионов натрия проводилась на установке с магнитным анализом пучка ионов ($E = 50$ кэВ, $\Phi = 1 \cdot 10^3$ см⁻³ см⁻², $j \leq 1,5$ мкА/см²), после чего образцы прогревались в кварцевой печи в потоке аргона при температуре 600°C в течение 30 мин для создания n-p-перехода с глубиной залегания $X_j = 30-35$ мкм.

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЁТА КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРИМЕСИ

Ниже приводятся формулы, необходимые при расчёте коэффициента диффузии примеси в методике ионного дрейфа [1]. Ширина n-p-перехода W (см), время процесса дрейфа t (сек) и напряжение обратного смещения V (В) связаны соотношением:

$$\frac{dW^2}{dt} = \frac{2 \cdot V \cdot \mu}{\left(1 - \frac{L}{W}\right)} \quad (1)$$

Здесь μ – подвижность иона, параметр L – параметр, который определяется:

$$L = \frac{2D_0 t_0}{X_j}, \quad (2)$$

где D_0 (см²/с) – коэффициент диффузии, t_0 (сек) – время диффузионной загонки примеси, X_j – глубина n-p-перехода (см), μ (см²/В·с) – подвижность примеси. Барьерная ёмкость n-p-переход определяется формулой плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0 S}{W} \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая постоянная и ε_0 – абсолютная диэлектрическая постоянная вакуума, S – площадь образца. Тогда для нахождения ширины n-p-перехода имеем равенство:

$$W(\text{см}) = 1.06 \left(\frac{n\Phi}{\text{см}} \right) \cdot \frac{S(\text{см}^2)}{C(n\Phi)} = 1.06 \cdot S \cdot \left(\frac{10^3}{C} \right) \cdot 10^{-3} = B \cdot \left(\frac{10^3}{C} \right), \quad (4)$$

где $B = 1.06 \cdot S \cdot 10^{-3}$ (см). Подвижность μ и изменение ёмкости на n-p-переходе во времени связаны формулой:

$$\mu = \frac{1}{2 \cdot V} B \left(B - \frac{L}{W} \right) \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{10^3}{C} \right)^2 \quad (5)$$

При длительном процессе дрейфа $W \gg L$, тогда формула (5) упрощается:

$$\mu = \frac{B^2}{2 \cdot V} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{10^3}{C} \right)^2 \quad (6)$$

Если время и температура процесса дрейфа, а также удельное сопротивление кремния небольшие, то условие $W \gg L$ обычно не выполняется (по крайней мере для лития), тогда зависимость μ от времени становится близкой к кубической. В этом случае применимо выражение:

$$\mu = \frac{B^3}{12 \cdot V \cdot L} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{10^3}{C} \right)^3 \quad (7)$$

Подвижность μ находится по наклону зависимости ёмкости от времени, а коэффициент диффузии примеси D вычисляется из соотношения Эйнштейна:

$$D(\text{см}^2/\text{с}) = \frac{kT}{e} \cdot \mu = 0.8625 \cdot T(\text{К}) \cdot 10^{-4} \cdot \mu(\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}) \quad (8)$$

Экспериментальные результаты

На рис. 1 а показана зависимость ёмкости p - r -переходов в единицах $(10^3/\text{C})^2$ от времени дрейфа для образцов $\text{Si}\langle\text{Li}\rangle$ при температуре: 26 (вставка), 51,3, 71,5 и 86°C. Видно, что все они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что говорит о применимости приближения $W \gg L$. На рис. 1 б подобная зависимость дана для образца $\text{Si}\langle\text{Na}\rangle$. Несмотря на имеющиеся разбросы точек видно, что величина ёмкости уменьшается со временем. Этот факт указывает на процесс дрейфа натрия и соответствующее расширение компенсированной i -области.

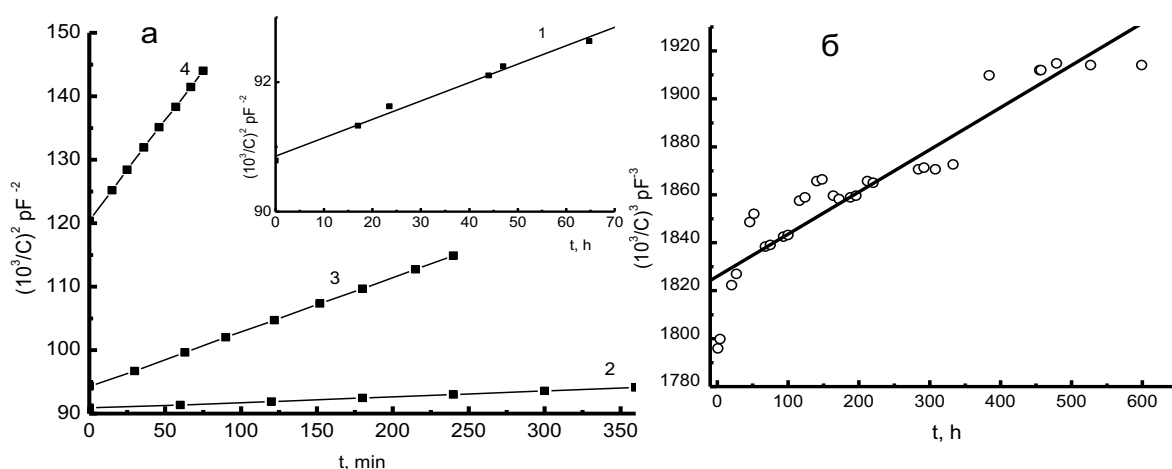


Рис. 1. Зависимость ёмкости p - r -перехода от времени дрейфа: а) в единицах $(10^3/\text{C})^2$ для образцов $\text{Si}\langle\text{Li}\rangle$ при температуре дрейфа T_d , °C: 1 – 26 (вставка); 2 – 51,3; 3 – 71,5; 4 – 86; б) в единицах $(10^3/\text{C})^3$ для образца $\text{Si}\langle\text{Na}\rangle$ при $T_d = 169^\circ\text{C}$.

На рис. 2 даны измеренные для образцов $\text{Si}\langle\text{Li}\rangle$ температурные зависимости коэффициента диффузии. Их разный наклон для fz - Si (1) и cz - Si (2,3) обусловлен разной концентрацией кислорода в образцах. Здесь же приводятся для сравнения соответствующие расчетные зависимости $D_{\text{Li}}(10^3/T)$ [1,2]. Более низкие значения D_{Li} в fz - Si по сравнению с данными [1] можно объяснить не точным знанием истинной площади p - r -переходов, что связано с уменьшением площади перехода за счёт подтравливания поверхности образца под резиновой прокладкой в процессе химической обработки. Для образцов $\text{Si}\langle\text{Na}\rangle$ измерение температурной зависимости ёмкости перехода в процессе дрейфа проводилось при температурах 132, 155 и 169°C в течение 125, 144 и 600 часов соответственно. Во всех случаях отмечены уменьшение ёмкости образца со временем дрейфа. При этом для первых 2-х температур наблюдался значительный разброс точек, связанный, по-видимому, с недостаточной стабильностью температуры дрейфа. По этой причине перед проведением наиболее продолжительного дрейфа (600 ч) установка была перенесена в небольшое замкнутое помещение. На рис. 1 б представлена температурная зависимость ёмкости для этого образца, которая аппроксимируется кубичным законом изменения ёмкости во времени. Найденная из её наклона величина $D = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ (отмечена на рис. 2 звездочкой 5). Получено удовлетворительное согласие этой величины с величиной $D = 3,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ (на рис.2 отмечен значком 5), рассчитанной по найденной авторами (методом измерения донорных профилей атомов натрия) в интервале температур 420–900°C аррениусовской

зависимости $D = f(10^3/T)$ с диффузионными параметрами $E_{Na} = 1,28$ эВ и $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ см²/с [6], которая на рис. 2 продолжена в область более низких температур.

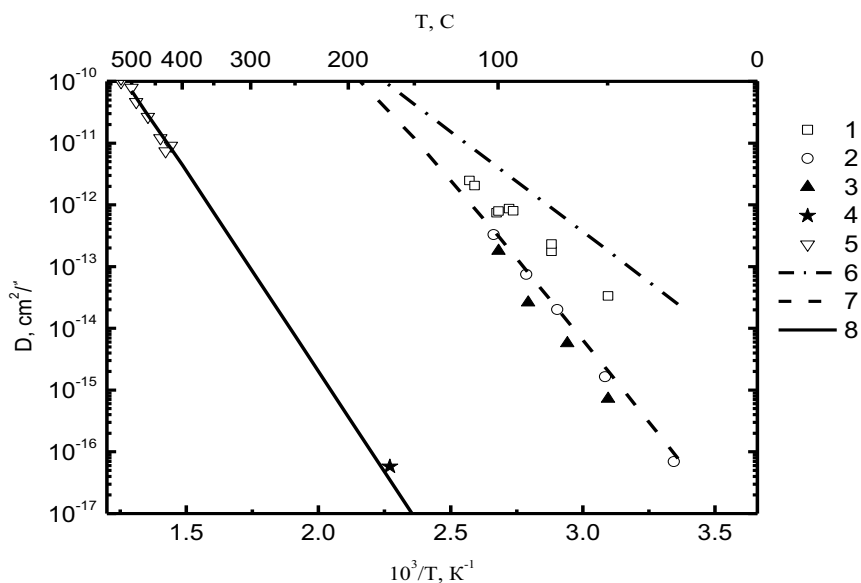


Рис. 2. Зависимость $D(10^3/T)$ для образцов Si (1–3) и Si<Na> (звёздочка 4). 5 – эксперимент [7], 6 – расчёт для fz-Si [1], 7 – расчёт для cz-Si [1], 8 – расчёт для fz-Si<Na> [7]. Исходный Si: 1,4 – fz-Si, 2,3 – cz-Si.

Выводы

Главный вывод, который следует из полученных предварительных результатов, заключается в том, что натрий диффундирует по междоузлиям решётки кремния в электрическом поле p - p -перехода в виде положительных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектные части гос. задания темы №№ 1927 (213.01–11/2014–21), 213.01–2014/012–ВГ и 3.1246.2014/К) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

Список цитированной литературы

1. Pell E.M. // J. Appl. Phys. 1960. v. 31. N.1. P. 291.
2. Pell E.M. // Phys. Rev. 1960. v. 119. N. 4. P. 1222.
3. Korol' V. M. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V.110. P. 9-34.
4. Король В.М., Заставной А.В., Беликова М.Н. // ФТП. 1975. Т.9. Вып. 6. С. 1222
5. Заставной А. В., Король В.М. // Поверхность. 2014. № 11, С. 93–95.
6. Заставной А.В., Король В.М. (направлено в журнал "Письма в ЖТФ").
7. Заставной А.В., Король В.М., Михалёва А.Н., Прозоровский В.Д. // ФТП. 1970. Т. 13. Вып. 5. С. 995–998.
8. Болтакс Б.И.. Диффузия в полупроводниках. М. Физматгиз. 1961. Гл.4. С. 133.
9. Король В.М., Астахов. В.П., Веденяпин С.А., Заставной А.В. // Поверхность. 2011. № 4, С. 59–62.

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

**И.С. Кузьмичев¹, Е.В. Дергачева¹, В.С. Нефедов^{1,2}, А.М. Давыденко¹, С.Р. Аветисян¹,
В.В. Стасов², Е.А. Буреава²**

¹*Физический факультет Южного федерального университета. 3344090, Россия, Ростов-на-Дону. ул. Зорге, д.5, e-mail: kuzmichov111@mail.ru*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

В работе представлены данные по распределению и содержанию естественных и искусственных радионуклидов Цимлянского водохранилища.

Содержание ЕРН в донных отложениях в среднем составляет 45,7 Бк/кг для ²²⁶Ra, 307 для ²¹⁰Pb, 46,7 – для ²³²Th, 681,9 для ⁴⁰K. Концентрация искусственного радионуклида ¹³⁷Cs ~ 39,2 Бк/кг. В распределении искусственного радионуклида ¹³⁷Cs во многих кернах отмечается наличие двух максимумов – на глубине 10-15 см (связанного с выпадениями после аварии на Чернобыльской АЭС) и на глубине 30-40 см – глобальные выпадения, связанные с испытанием ядерного оружия. Распределение ²²⁶Ra, в основном равномерное, без значительных вариаций их удельной активности по глубине керна донных отложений. Также в работе оценены скорости осадконакопления в донных отложениях Цимлянского водохранилища. Скорость осадконакопления в разных точках Цимлянского водохранилища составляет (0,1...2,7) см/год. Низкая скорость осадконакопления, обусловлена тем, что в центральной части Цимлянского водохранилища проходит русло реки Дон, что может затруднять формирование донных отложений. Высокая скорость осадконакопления прибрежных кернов, обусловлена разрушением и перезахоронением почв береговой зоны, и значительной абразией береговой зоны.

ESTIMATION OF THE SEDIMENTATION RATE IN SLOW WATERS ON THE EXAMPLE OF THE TSIMLYANSK RESERVOIR

**I.S. Kuzmichev¹, E.V. Dergacheva¹, V.S. Nefedov², A.M. Davydenko¹, S.R. Avetisyan¹,
V.V. Stasov², E.A. Buraeva²**

¹*Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: kuzmichov111@mail.ru*

²*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru*

This work presents data on the distribution and content of natural and artificial radionuclides from the Tsimlyansk reservoir. The natural content of radionuclides in sediment is on average of 45.7 Bq/kg for ²²⁶Ra, 307 for ²¹⁰Pb, 46.7 for ²³²Th, and 681.9 for ⁴⁰K. A fraction of artificial ¹³⁷Cs radionuclide is ca. 39.2 Bq/kg. In the distribution of artificial ¹³⁷Cs radionuclide in many of the cores, there is the presence of two peaks, namely, at a depth of 10–15 cm (concerned with the fallout after the Chernobyl accident) and at a depth of 30–40 cm, the global fallout from nuclear weapon testing. The distribution of ²²⁶Ra is mostly uniform, without significant variations in their specific activity by the depth of the sediment core. In the work we evaluated the speed of the sedimentation in the bottom sediments of the Tsimlyansk reservoir. The sedimentation rate at different points of the Tsimlyansk reservoir is (0.1–2.7) cm per year. A low rate of sedimentation is caused by passing the river Don in the Central part of the Tsimlyansk reservoir, and this passing may hinder the formation of bottom sediments. A high speed of the sedimentation of coastal cores is due to the destruction and reburial of soils of the coastal zone, and the considerable abrasion of the coastal zone.

Донные отложения являются важной составляющей водных экосистем, где аккумулируется большая часть органических и неорганических веществ, в том числе наиболее

опасных и токсичных – тяжелые металлы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), пестициды, полихлорбифенилы, нефтепродукты и др. При определенных условиях, приводящих к изменению гидродинамической обстановки, состава и свойств воды и других факторов, они могут стать источником вторичного загрязнения водных масс. Кроме того, донные отложения являются средой обитания многочисленных классов бентофауны, и накопление токсичных загрязняющих веществ может привести к изменению их видового состава и нарушению трофической цепи биоценоза. Информация о состоянии водных объектов, анализируемая без учета сведений о загрязненности донных отложений, может привести к ошибочным выводам. Поэтому наблюдения за загрязненностью донных отложений становятся неотъемлемой частью мониторинга состояния водных объектов в развитых странах

Аккумулируя загрязнения, которые поступают в водоём на протяжении продолжительного периода, донные отложения являются индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности.

Цель работы: изучение содержания радионуклидов в донных отложениях Цимлянского водохранилища для оценки скорости седиментации и определения возраста донных осадков.

Пробы (керны) донных отложений отбирались сотрудниками Отдела ядерной физики НИИ физики Ростовского государственного университета (ныне - лаборатория радиоэкологических исследований НИИ физики Южного федерального университета) и Радиевым институтом им. В.Г. Хлопина (Санкт-Петербург) в экспедициях 2000-2001 года в рамках предпускового мониторинга зоны наблюдения Ростовской АЭС.

Радионуклидный состав образцов донных отложений определяли инструментальным гамма-спектрометрическим методом анализа с использованием полупроводникового гамма-спектрометра с GeHP-детектором. Время набора гамма-спектров не превышало 24 часа, погрешность определения удельной активности радионуклидов – 15 %. В таблице 1 представлен радионуклидный состав донных отложений Цимлянского водохранилища.

Таблица 1. Содержание радионуклидов в донных отложениях Цимлянского водохранилища

Радионуклид	A _{уд} , Бк/кг		
	минимум	максимум	среднее
²³⁴ Th	20,0	767,6	311,1
²²⁶ Ra	1,0	82,0	43,6
²¹⁰ Pb	0,5	790,9	272,2
²³² Th	1,0	84,3	45,1
⁴⁰ K	17,7	1537,1	679,5
¹³⁷ Cs	0,5	109,9	37,8

Основной задачей радиоэкологического мониторинга водных экосистем является оценка распределения радионуклидов по глубине донных отложений. На основе данных распределения радионуклидов в кернах, можно определять возраст донных отложений и скорость осадка накопления. На рис. 1-4 представлены примеры профили распределения радионуклидов в кернах высотой ~50 см, отобранных на различных участках Цимлянского водохранилища.

Распределение ²²⁶Ra, в основном равномерное, без значительных вариаций его удельной активности по глубине керна донных отложений. Максимумы содержания ²¹⁰Pb (и, как следствие, ²¹⁰Pb_{изб}) обусловлены распадом радона. Также, на распределение свинца может оказывать влияние разрушение и перезахоронение почв береговой зоны для прибрежных кернов - для региона исследования характерна значительная абразия береговой зоны. Для глубоководных кернов в особенности из Центральной части Приплотинного участка, дополнительный вклад в вариации распределения свинца может давать вынос загрязняющих веществ по руслу реки Дон.

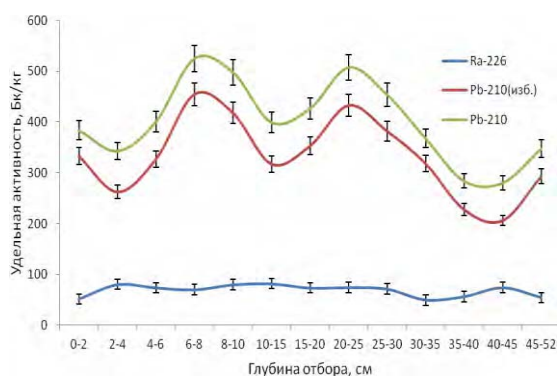


Рис. 1. Распределение удельной активности радионуклидов по глубине в донных отложениях Цимлянского водохранилища на контрольном участке ЦД-40

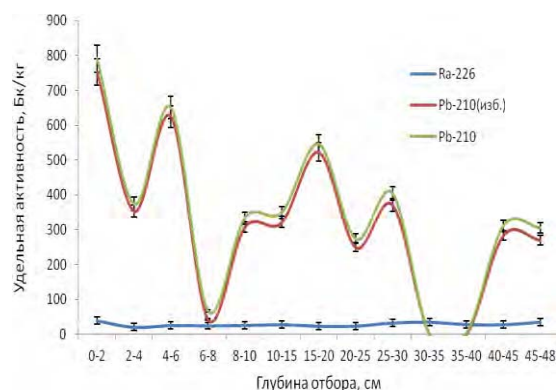


Рис. 2. Распределение удельной активности радионуклидов по глубине в донных отложениях Цимлянского водохранилища на контрольном участке ЦД-80

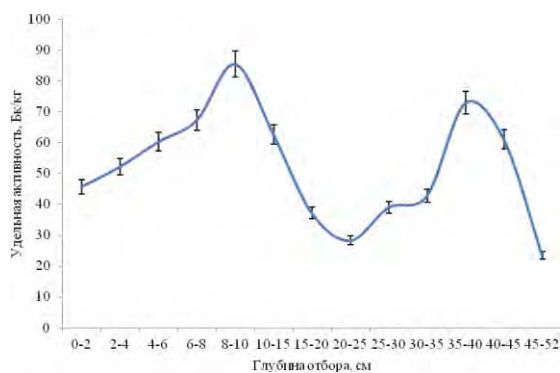


Рис. 3. Распределение удельной активности ^{137}Cs по глубине в донных отложениях Цимлянского водохранилища на контрольном участке ЦД-40

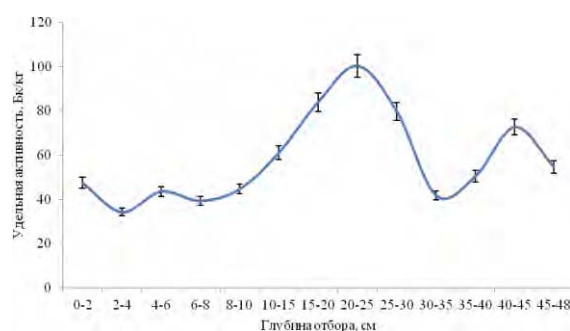


Рис. 4. Распределение удельной активности ^{137}Cs по глубине в донных отложениях Цимлянского водохранилища на контрольном участке ЦД-80

Оценка скорости осадконакопления и определение возраста донных отложений Цимлянского водохранилища проводились с использованием модели постоянной начальной концентрации.

В модели постоянной начальной концентрации предполагается, что удельная активность осадка, отлагающегося за единицу времени [Бк/(г·год)], постоянна. Тогда спад активности ^{210}Pb с глубиной определяется только законом радиоактивного распада предложенной в работе [1].

$$C(t,x)=C(0,0)*e^{-\lambda t}$$

Где $C(0,0)$ - удельная активность радионуклида верхнего слоя керна, Бк/г, $C(t,x)$ - удельная активность радионуклида в слое на глубине x , λ - постоянная радиоактивного распада ^{210}Pb (составляет 0,0315), t - возраст осадка, или:

$$t=\lambda^{-1}\ln[C(0,0)/C(t,x)]$$

В данной работе, для оценки скорости осадконакопления и определения возраста донных отложений Цимлянского водохранилища использованы четыре глубоководных керна (ЦД-40, ЦД-80, ХХ-7, ВЗБ-1). Средняя скорость осадконакопления по ^{137}Cs в донных отложениях Цимлянского водохранилища приблизительно составила 0,6 см/год (таблица 2).

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические результаты ^{137}Cs

№ точки	Глубина отбора, см	Год	v , см/год
ЦД-40	0-2	2000	0,5

№ точки	Глубина отбора, см	Год	v, см/год
	2-4	1997	0,2
	4-6	1993	0,2
	6-8	1990	0,3
	8-10	1986	0,6
	10-15	1983	0,5
	15-20	1979	0,7
	20-25	1976	0,3
	25-30	1972	0,9
	30-35	1969	2,3
	35-40	1965	0,3
	40-45	1962	1,0
	45-52	1958	0,3
средняя скорость накопления			0,6

Метод абсолютной датировки молодых (менее ста лет) геологических объектов, основанный на определении содержания в них ^{210}Pb , был предложен Голдбергом [2] для датирования ледников Гренландии. В настоящее время метод наиболее широко применяется для датирования донных отложений озер и шельфа, где скорости осадконакопления велики.

В целом, содержание естественных радионуклидов в донных отложениях в среднем составляет 45,7 Бк/кг для ^{226}Ra , 307 для ^{210}Pb , 46,7 – для ^{232}Th , 681,9 для ^{40}K . Концентрация искусственного радионуклида $^{137}\text{Cs} \sim 39,2$ Бк/кг.

В распределении искусственного радионуклида ^{137}Cs во многих кернах отмечается наличие двух максимумов – на глубине 10-15 см (связанного с выпадениями после аварии на Чернобыльской АЭС) и на глубине 30-40 см – глобальные выпадения, связанные с испытанием ядерного оружия.

Распределение ^{226}Ra , в основном равномерное, без значительных вариаций их удельной активности по глубине керна донных отложений. Максимумы содержания ^{210}Pb (и, как следствие, $^{210}\text{Pb}_{\text{изб}}$) обусловлены распадом радона. Также, на распределение ^{210}Pb может оказывать влияние разрушение и перезахоронение почв береговой зоны для прибрежных кернов – для региона исследования характерна значительная абразия береговой зоны. Для глубоководных кернов в особенности из центральной части приплотинного участка, дополнительный вклад в вариации распределения ^{210}Pb может давать вынос загрязняющих веществ по руслу реки Дон.

Скорости осадконакопления в разных точках Цимлянского водохранилища составляют (0,1...2,7) см/год. Низкая скорость осадконакопления, обусловлена тем, что в центральной части Цимлянского водохранилища проходит русло реки Дон, что может затруднять формирование донных отложений. Высокая скорость осадконакопления прибрежных кернов, обусловлена разрушением и перезахоронением почв береговой зоны при значительной абразии северной береговой зоны.

Исследование выполнено в рамках проектной части внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Список литературы

1. Joshi S. R., Shukla B.S. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1991. V.148. №.1. P. 73-79.19.
2. Goldberg E. G. // In: Radioactive Dating. IAEA. Vienna. 1963. P.121.

ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОЙ СЛОИСТО-НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛУОГРАНИЧЕННОЙ СРЕДЫ И НЕВЕСОМОГО ШТАМПА.

М.О Леви^{1,2}, А.С Богомолов¹.

¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, просп. Чехова, 41

²НИИ Механики и прикладной математики имени И.И. Воровича ЮФУ, Ростов-на-Дону,
просп. Стачки 200/1.
mlevi@mindonline.ru.

Рассматривается динамическая связанная задача о гармонических колебаниях электромагнитоупругой слоисто-неоднородной среды под действием осциллирующей электрической нагрузки при различных магнитных условиях на его внутренних границах. Построена функция Грина среды. Получены графики распределения динамической емкости среды.

SOME FEATURES OF CONTACT INTERACTION BETWEEN ELECTRO-MAGNETO- ELASTICITY LAYERED INHOMOGENEOUS SEMI-INFINITE MEDIUM AND WEIGHTLESS STAMP.

M.O Levi^{1,2}, A.S Bogomolov¹.

¹South scientific center of RAS, Rostov-on-Don, ave. Chehova, 41

²The Vorovich Research Institute of Mechanics and Applied Mathematics of Southern Federal
University, Rostov-on-Don, ave. Stachki, 200/1.
mlevi@mindonline.ru.

The dynamic coupled problem of harmonic electro-magneto-elastic layered inhomogeneous medium vibrations under the influence of the oscillating electrical load at different magnetic conditions on internal boundaries are investigated. Built Green's function for medium. Obtained charts of dynamic carrying capacity distribution.

Введение

Использование ПАВ в современных устройствах ставит различные вопросы о свойствах и характерах поведения волнового процесса в сложных средах. Изучение электромагнитоупругих поверхностных волн имеет важное значение при создании различных устройств в акустоэлектронике. В представленной работе рассматривается влияние магнитных граничных условий на распределение динамической емкости.

Краевая задача о колебаниях элемктромагнитоупругой среды

Краевая задача о колебаниях n – слоя электромагнитоупругой среды описывается уравнениями движения и квазистатическими уравнениями Максвелла [1], [2],[3]:

$$\begin{bmatrix} T^{(n)} \\ D^{(n)} \\ B^{(n)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c^{(n)} & -e^{(n)} & -f^{(n)} \\ e^{T(n)} & \varepsilon^{(n)} & g^{(n)} \\ f^{T(n)} & g^{(n)} & \mu^{(n)} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} S^{(n)} \\ E^{(n)} \\ H^{(n)} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

где $T^{(n)}$ и $S^{(n)}$ – компоненты тензоров напряжения и деформации второго порядка в упрощенном виде при использовании обозначений Фойгта, $D^{(n)}$ и $B^{(n)}$ – векторы электрической и магнитной индукции, $E^{(n)}$ и $H^{(n)}$ – векторы напряжения электрического и магнитного полей, $c^{(n)}, e^{(n)}, f^{(n)}, \varepsilon^{(n)}, \mu^{(n)}, g^{(n)}$ – упругие, пьезоэлектрические, пьезомагнитные, диэлектрические, магнитной проницаемости и магнитоэлектрические коэффициенты соответственно. Рассматриваемая электромагнитоупругая среда $|x_1| \leq \infty; x_3 \leq h_2$ представляет из

себя два слоя $0 < x_3 \leq h_1, h_1 < x_3 \leq h_2$ ($n=1,2$) с толщиной $h^{(1)}$ и $h^{(2)}$ соответственно, лежащих на подстилающих их полупространстве $x_3 \leq 0$ ($n=3$). Материалы имеют класс осевой симметрии 2mm. Колебания в полупространстве инициируются осциллирующей нагрузкой $q(x_1, t) = q_0(x_1)e^{-i\omega t}$ распределенной в области $|x_1| \leq a$. ($q = \{q_3, q_4, q_5\}$, здесь q_3 – компонента вектора механической нагрузки, q_4 – электрическая нагрузка, q_5 – магнитная нагрузка). Вне области $|x_1| \leq a$ поверхность свободна от механических напряжений.

С учетом условий распространения Рэлеевских волн: $\frac{\partial}{\partial x_2} = 0, u_2 = 0, u_n = u_n(x_1, x_3), n = 3, 4, 5$, решение уравнений движения для верхних слоев будем искать в виде ($p = 1, 2; m = 3, 4, 5$):

$$\begin{aligned} U_1^{(p)}(\alpha, x_3) &= -i\alpha \sum_{k=1}^4 y_{1k}^{(p)} [c_k^{(p)} s h \sigma_k^{(p)} x_3 + c_{k+4}^{(p)} c h \sigma_k^{(p)} x_3]; \\ U_m^{(p)}(\alpha, x_3) &= \sum_{k=1}^4 y_{mk}^{(p)} [c_k^{(p)} ch \sigma_k^{(p)} x_3 + c_{k+4}^{(p)} sh \sigma_k^{(p)} x_3] \end{aligned} \quad (1.1)$$

Для полупространства ($x_3 \leq 0$):

$$U_1^{(p)}(\alpha, x_3) = -i\alpha \sum_{k=1}^4 y_{1k}^{(p)} \exp(\sigma_k^{(p)} x_3); U_m^{(p)}(\alpha, x_3) = \sum_{k=1}^4 y_{mk}^{(p)} \exp(\sigma_k^{(p)} x_3); \quad (1.2)$$

Здесь $\sigma_k^{(n)}$ удовлетворяют уравнению, полученному из определителя характеристической матрицы, а неизвестные $y_{pk}^{(n)}$ являются решением системы уравнений связи[4].

Неизвестных коэффициенты $c_k^{(n)}$ находятся из решения матричного уравнения[5]:

$$A \cdot C = Q \quad (1.3)$$

где $C = \{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6\}$ – искомые коэффициенты, $Q = \{Q_3, Q_4, Q_5, 0, 0, 0\}$ – компоненты вектора нагрузки, A – дисперсионная матрица.

Решение краевой задачи можно представить в виде [6]:

$$u(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-a}^a k(x_1 - \xi, x_2, \omega) q(\xi) d\xi, \quad (1.4)$$

$$k(s, x_2, \omega) = \int_{\Gamma} K(\alpha_1, x_2, \omega) e^{-i\alpha_1 s} d\alpha_1. \quad (1.5)$$

Здесь $K(\alpha_1, x_2, \omega) = \|K_{nm}\|_{m,n=3,4,5}$ – матрица-функция размера 3×3 .

Граничные условия

Для построения дисперсионной матрицы A были выбраны следующие граничные условия:

$$x_3 = h_1 + h_2 = h:$$

$$T_{31}^{(2)} = c_{5,5}^{(2)}(U_{3,1}^{(2)} + U_{1,3}^{(2)}) + e_{15}^{(2)}U_{4,1}^{(2)} + f_{15}^{(2)}U_{5,1}^{(2)} = 0; T_{33}^{(2)} = c_{13}^{(2)}U_{1,1}^{(2)} + c_{33}^{(2)}U_{3,3}^{(2)} + e_{33}^{(2)}U_{4,3}^{(2)} + f_{33}^{(2)}U_{5,3}^{(2)} = 0$$

$$D_3^{(2)} = e_{31}^{(2)}U_{1,1}^{(2)} + e_{33}^{(2)}U_{3,3}^{(2)} - \varepsilon_{33}^{(2)}U_{4,1}^{(2)} - g_{33}^{(2)}U_{5,3}^{(2)} = 0;$$

$$B_3^{(2)} = f_{31}^{(2)}U_{1,1}^{(2)} + f_{33}^{(2)}U_{3,3}^{(2)} - g_{33}^{(2)}U_{4,1}^{(2)} - \mu_{33}^{(2)}U_{5,3}^{(2)} = 0;$$

$$x_3 = h_1: T_{31}^{(2)} = T_{31}^{(1)}; T_{31}^{(2)} = T_{31}^{(1)}; U_3^{(2)} = U_3^{(1)}; U_1^{(2)} = U_1^{(1)}; D_3^{(2)} = D_3^{(1)}; U_4^{(2)} = U_4^{(1)};$$

$$\text{Магнито-открытый случай: } B_3^{(2)} = B_3^{(1)}; U_5^{(2)} = U_5^{(1)};$$

$$\text{Магнито-закрытый случай: } U_5^{(2)} = 0; U_5^{(1)} = 0;$$

$$x_3 = 0: T_{31}^{(1)} = T_{31}^{(0)}; T_{31}^{(1)} = T_{31}^{(0)}; U_3^{(1)} = U_3^{(0)}; U_1^{(1)} = U_1^{(0)}; D_3^{(1)} = D_3^{(0)}; U_4^{(1)} = U_4^{(0)};$$

$$\text{Магнито-открытый случай: } B_3^{(1)} = B_3^{(0)}; U_5^{(1)} = U_5^{(0)}; \text{ Магнито-закрытый случай: } U_5^{(1)} = 0; U_5^{(0)} = 0;$$

Интегральное уравнение

Рассмотрим задачу о колебаниях слоя под действием приложенного к электроду осциллирующего потенциала.

В случае, когда в области $x_1 \in [-1, 1]$ на поверхности слоя задано распределение потенциала $\varphi(x_1) = \varphi_0$, в выражении (1.5) необходимо положить $x_2 = h$. В этом случае формулы (1.4) и (1.5) представляются в виде

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 k_{44}(x_1 - \xi, h, \omega) q_4(\xi) d\xi = \varphi_0, \quad (3.1)$$

$$k_{44}(s, h, \omega) = \int_{\Gamma} K_{44}(\alpha_1, h, \omega) e^{-i\alpha_1 s} d\alpha_1, \quad K_{44}(\alpha_1, x_2, \omega) = c|\alpha|^{-1} (1 + O(\alpha^{-1})), \quad \alpha \rightarrow \infty \quad (3.2)$$

Это позволяет применить к интегральному уравнению (1.5) метод фиктивного поглощения и представить решение в виде

$$Q(\alpha_1) = \frac{T(\alpha_1)}{\Pi(\alpha_1)} + \sum_{k=1}^{2M} C_k e^{i\alpha_1 z^k}; \quad \Pi(\alpha_1) = \prod_{k=1}^M \frac{\alpha_1^2 - \gamma_k^2}{\alpha_1^2 - \zeta_k^2}, \quad (3.3)$$

где ζ_k и γ_k ($k=1, 2, \dots, M$) – комплексные полюсы и нули символа $K_{44}(\alpha_1, h, \omega)$, лежащие в полосе $|\operatorname{Im} \alpha_1| \leq \varepsilon_0$, z^k – координаты точек, делящих отрезок $[-1, 1]$ на $2M$ равных частей, $T(\alpha_1)$ – трансформанта Фурье функции

$$t(z) = t_0(z) + \sum_{k=1}^{2M} C_k t_k(z); \quad t_k(z) = \sum_{p=1}^N \beta_k^p \psi_p(z), \quad k=0, 1, \dots, 2M \quad (3.4)$$

$\psi_p(z)$ – система координатных функций, заданных на отрезке $[-1, 1]$, коэффициенты β_k^p удовлетворяют системе $2M+1$ алгебраических уравнений

$$AB_k = F_k, \quad k=0, 1, \dots, 2M \quad (3.5)$$

$$A = \|A_{pl}\|_{p,l=1}^N, \quad A_{pl} = \int_{\Gamma} K_0(\alpha_1) \Psi_p(\alpha_1) \Phi_l^*(\alpha_1) d\alpha_1, \quad K_0(\alpha_1) = \frac{K_{44}(\alpha_1)}{\Pi(\alpha_1)}$$

$$F_k = \{f_k^l\}_{l=1}^N, \quad f_0^l = \int_{-1}^1 f_0(z) \phi_l(z) dz, \quad f_k^l = \int_{\Gamma} K(\alpha_1) \Phi_l(\alpha_1) e^{-i\alpha_1 z^k} d\alpha_1, \quad B_k = \{\beta_k^p\}_{p=1}^N$$

$\Psi_p(\alpha_1)$ и $\Phi_l(\alpha_1)$ – преобразования Фурье систем координатных функций $\psi_p(z)$ и $\phi_l(z)$, звездочкой отмечена комплексно сопряженная величина. Коэффициенты C_k в формуле (21) удовлетворяют алгебраической системе

$$\sum_{p=1}^N \beta_0^p \Psi_p(\pm \gamma_n) - \sum_{k=1}^{2M} C_k \sum_{p=1}^N \beta_k^p \Psi_p(\pm \gamma_n) = 0, \quad n=0, 1, \dots, 2M. \quad (3.6)$$

Формулы (3.1) – (3.6) позволяют получить распределение электрического заряда в зоне контакта при заданном в этой области электрическом потенциале.

Численные результаты

В качестве исследуемой среды была выбрано слоистое полупространство $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [6]. Для удобства будем обозначать магнито–открытые и магнито–закрытые условия как то и тс соответственно. Рассмотрим задачи с различными магнитными условиями на границах магнитоупругого слоя CoFe_2O_4 : томо, тсмс, тсто.

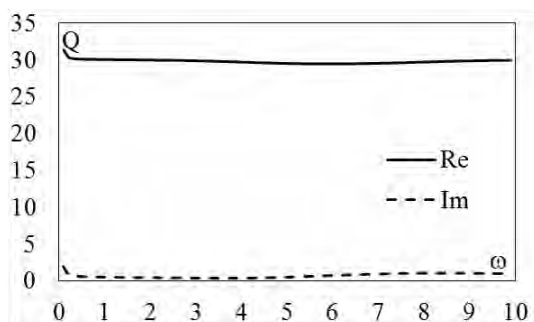


Рис1. Общий вид распределения динамической емкости при полностью магнитооткрытых условиях.

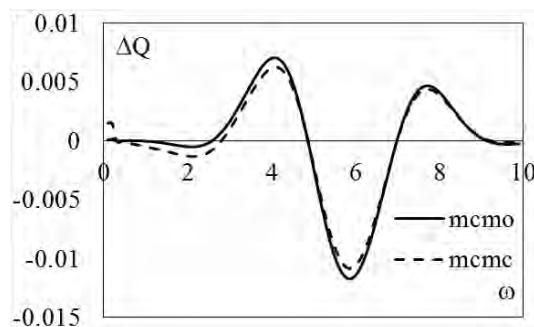


Рис2. Реальная часть распределения динамической жесткости при различных магнитных условиях.

Рисунок 1 показывает реальную и мнимую составляющие распределения динамической емкости от частоты колебаний. При уменьшении частоты происходит увеличение динамической емкости. В то время как на средних частотах ($\omega=5$) наблюдается локальный минимум. Рисунок 2 показывает разницу реальной составляющей распределения динамической емкости при различных магнитных условиях относительно полностью магнито-открытой задачи. Максимальны пики наблюдаются в районе безразмерных частот ($\omega \approx 5$, $\omega \approx 6$, $\omega \approx 8$). При этом существуют частоты в которых разница для конкретной задачи неотличима от нуля ($\omega \leq 1.5$, $\omega \approx 2.3$, $\omega \approx 5$, $\omega \approx 7$, $\omega \approx 9$). При этом в самом начале наблюдается небольшой всплеск для задачи mcmc.

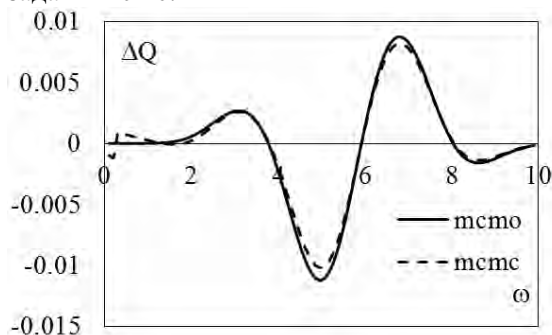


Рис3. Мнимая часть распределения динамической жесткости при различных магнитных условиях.

Рисунок 3 показывает разницу мнимой составляющей распределения динамической емкости при различных магнитных условиях относительно полностью магнито-открытой задачи. Здесь локальные максимумы и минимумы распределения емкости соответствуют обратному порядку представленному на рисунке 2, с той лишь особенностью что задача mcmc имеет меньшую разницу в емкости чем mcmo за исключением короткого отрезка в начале частотной области.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-31613 мол_а, № 14-08-31758 мол_а.

Литература

1. Новацкий В. Электромагнитные эффекты в твердых телах / пер. с польского В.А. Шачнева. М.: Мир, 1986. – 126 с.
2. Багдасарян Г.Е., Даноян З.Н. Электромагнитоупругие волны. Ереван: Изд. ЕГУ, 2006. – 389 с.
3. Peng-Fei Hou, Hao-Jiang Ding, Jiang-Ying Chen. Green's functions for transversely isotropic magneto-electroelastic media // International Journal of Engineering Science. №43. P. 826–858.
4. Калинчук В.В., Белянкова Т.И., Леви М.О., Агаян К.Л. Некоторые особенности динамики слабонеоднородного магнитоупругого полупространства. // Вестник Южного научного центра РАН. 2013. Т. 9. № 4. С. 13-17.
5. Калинчук В.В., Белянкова Т.И. Динамика поверхностных неоднородных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 78 с.
6. Леви М.О., Агаян К.Л., Воронич Е.И. Антиплоская динамическая контактная задача для электромагнитоупругого слоя. // Вестник Южного научного центра РАН. 2014. Т. 10. № 3. С. 10-17.

СДВИГОВЫЕ ВОЛНЫ В ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАПРЯЖЕННОМ СЛОИСТОМ МАГНИТОУПРУГОМ ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ

Г.Ю. Леви^{1,2}, А.С. Богомолов¹, В.А. Лыжов^{1,2}

¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, просп. Чехова, 41

²НИИ Механики и прикладной математики имени И.И. Воровича ЮФУ, Ростов-на-Дону, просп. Стачки 200/1.

galias@yandex.ru

Рассматривается связанная динамическая задача об установившихся гармонических колебаниях магнитоупругой среды состоящей из слоя и подстилающего его полупространства. Колебания осуществляются под действием осциллирующей на ее поверхности нагрузки произвольного вида. Среда представляет собой магнитоупругий слой толщины h слой, жестко сцепленный магнитоупругим полупространством. Получена и исследована функция магнитоупругой Грина среды.

SHEAR WAVES IN PRESTRESSED LAYERED MAGNETOELASTICITY HALF-SPACE.

G.Y Levi^{1,2}, A.S Bogomolov¹, V.A. Lygov^{1,2}

¹South scientific center of RAS, Rostov-on-Don, ave. Chehova, 41

²The Vorovich Research Institute of Mechanics and Applied Mathematics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, ave. Stachki, 200/1.

galias@yandex.ru

The dynamic coupled problem of the steady harmonic vibration of magnetoelastic layered half-space is considered. Fluctuations under the action of oscillating on the surface load of various kinds are carried out. Magnetoelastic layer has thickness h and rigidly clamped to magnetoelastic half-space. Green functions of the magnetoelastic medium is obtained and investigated.

Постановка краевой задачи

Краевая задача о колебаниях магнитоупругой среды описывается уравнениями движения и квазистатическими уравнениями Максвелла[3]:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (1.1)$$

Компоненты уравнений в матричном представлении имеют вид:
$$\begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{c} & -\mathbf{f} \\ \mathbf{f}^T & \boldsymbol{\mu} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix}.$$
 Здесь $\mathbf{T}$ и $\mathbf{S}$ – тензоры напряжений и деформаций второго порядка, $\mathbf{B}$ – вектор магнитной индукции, $\mathbf{H}$ – вектор напряжения магнитного поля, $\mathbf{c}$, $\mathbf{f}$, $\boldsymbol{\mu}$, – упругие, пьезомагнитные и магнитной проницаемости коэффициенты соответственно. Поскольку колебания предполагаются установившимися, происходящими по гармоническому закону, все функции представляются в виде $F = F_0 e^{-i\omega t'}$. Далее экспоненты и штрихи опущены.

Далее перейдем к безразмерным параметрам:, $f'_{i,j} = f_{i,j} \cdot k_f / c_{44}$, $\mu'_{ij} = \mu_{ij} \cdot k_f^2 / c_{44}$, $\omega' = \omega h / V_{sf}$, $k_f = 10^7$ м/А. Здесь V_{sf} – скорость сдвиговой волны в магнитоупругой среде, k_f – обезразмеривающая константа. Все упругие константы отнесены к c_{44} полупространства, линейные параметры отнесены к характерному размеру слоя, плотность – к характерной плотности полупространства.

Краевая задача о движении магнитоупругого слоя

Общие граничные условия имеют следующий вид [4]:

$$x_2 > h: \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = 0; \quad (2.1)$$

$$x_2 = 0: T_4^{(2)} = T_4^{(1)}, U_3^{(2)} = U_3^{(1)}, B_2^{(2)} = B_2^{(1)}, \psi^{(2)} = \psi^{(1)} \quad (2.2)$$

В случае магнито-открытой задачи:

$$x_2 = h: T_4^{(1)} = 0, B_2^{(1)} = B_2^{(0)}, \psi^{(1)} = \psi^{(0)} \quad (2.3)$$

В случае магнито-закрытой задачи:

$$x_2 = h: T_4^{(1)} = 0, \psi^{(1)} = \psi^{(0)} \quad (2.3)$$

Запишем граничные условия в компонентной форме:

$$x_2 = h:$$

Магнито-открытая задача:

$$c_{44}^{(1)} \cdot u_{3,2}^{(1)} + f_{24}^{(1)} \cdot \psi_{,2}^{(1)} = 0, \quad f_{24}^{(1)} \cdot u_{3,2}^{(1)} - \mu_{22}^{(1)} \cdot \psi_{,2}^{(1)} = -\mu_0 \cdot \psi_{,2}^{(0)}, \quad \psi^{(1)} = \psi^{(0)}. \quad (2.4)$$

Магнито-закрытая задача:

$$c_{44}^{(1)} \cdot u_{3,2}^{(1)} + f_{24}^{(1)} \cdot \psi_{,2}^{(1)} = 0, \quad \psi^{(1)} = \psi^{(0)}. \quad (2.5)$$

Здесь μ_0 - магнитная проницаемость вакуума в безразмерном виде.

$$x_2 = 0: c_{44}^{(2)} \cdot u_{3,2}^{(2)} + f_{24}^{(2)} \cdot \psi_{,2}^{(2)} = c_{44}^{(1)} \cdot u_{3,2}^{(1)} + f_{24}^{(1)} \cdot \psi_{,2}^{(1)}; \quad u_3^{(2)} = u_3^{(1)}; \quad (2.6)$$

$$f_{24}^{(2)} \cdot u_{3,2}^{(2)} - \mu_{22}^{(2)} \cdot \psi_{,2}^{(2)} = f_{24}^{(1)} \cdot u_{3,2}^{(1)} - \mu_{22}^{(1)} \cdot \psi_{,2}^{(1)}; \quad \psi^{(2)} = \psi^{(1)}; \quad (2.7)$$

Решения нашей краевой задачи будем искать в виде:

$$0 < x_2 \leq h: \begin{cases} U_3(\alpha, x_2) = \sum_{k=1}^2 y_{3k}^{(1)} [c_k^{(1)} \operatorname{ch} \sigma_k^{(1)} x_2 + c_{k+2}^{(1)} \operatorname{sh} \sigma_k^{(1)} x_2]; \\ \psi(\alpha, x_2) = \sum_{k=1}^2 y_{4k}^{(1)} [c_k^{(1)} \operatorname{ch} \sigma_k^{(1)} x_2 + c_{k+2}^{(1)} \operatorname{sh} \sigma_k^{(1)} x_2]; \end{cases} \quad (2.8)$$

$$x_2 > h: \psi(\alpha, x_2) = c_1^{(0)} \exp(-\alpha x_2) \quad (2.9)$$

$$x_2 \leq 0: U_3(\alpha, x_2) = \sum_{k=1}^2 y_{3k}^{(2)} [c_k^{(2)} \exp(\sigma_k^{(2)} x_2)]; \quad \psi(\alpha, x_2) = \sum_{k=1}^2 y_{4k}^{(2)} [c_k^{(2)} \exp(\sigma_k^{(2)} x_2)] \quad (2.10)$$

Характеристическое уравнение с учетом $\frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} = \sigma^2 U$ для слоя и полупространства будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} c_{44}\sigma^2 - c_{55}\alpha^2 + \rho\omega^2 & f_{24}\sigma^2 - f_{15}\alpha^2 \\ f_{24}\sigma^2 - f_{15}\alpha^2 & -\mu_{22}\sigma^2 + \mu_{11}\alpha^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.11)$$

Находим σ^2 удовлетворяющие характеристическому уравнению среды.

Положим $x = \sigma^2$, тогда сигма находятся из биквадратного уравнения: $Ax^2 + Bx + C = 0$

Неизвестные y_{pk} ($k=1,2$) являются нетривиальными решениями системы:

$$\begin{cases} (c_{44}\sigma^2 - c_{55}\alpha^2 + \rho\omega^2)y_{3k} + (f_{24}\sigma^2 - f_{15}\alpha^2)y_{4k} = 0 \\ (f_{24}\sigma^2 - f_{15}\alpha^2)y_{3k} - (\mu_{22}\sigma^2 - \mu_{11}\alpha^2)y_{4k} = 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

Для отыскания неизвестных коэффициентов $c_k^{(n)}$ подставим представление решения (2.8) (2.10) в граничные условия (2.1) – (2.3). Получим систему линейных алгебраических уравнений, которую можно записать в матричном виде:

$$A \cdot C = Q, \quad (2.13)$$

где $\mathbf{C} = \{c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, c_3^{(1)}, c_4^{(1)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, c_1^{(0)}\}$ – искомые коэффициенты, $\mathbf{Q} = \{Q_3, Q_4, Q_5, 0, 0, 0\}$ – компоненты вектора нагрузок. Дисперсионное уравнение задачи имеет вид:

$$\det(\mathbf{A}) = 0. \quad (2.14)$$

Начально деформированное состояние

Начальное напряженное состояние в n -ой слое, входящем в структуру среды, определяется тензором Кирхгофа, компоненты которого с учетом свойств материала и предположений об однородности начальных механических воздействий принимают вид:

$$\begin{aligned} P_{11} &= c_{11}S_{11} + c_{12}S_{22} + c_{13}S_{33} - f_{31}W_3 + H_1, P_{22} = c_{12}S_{11} + c_{11}S_{22} + c_{13}S_{33} - f_{31}W_3 + H_2, \\ P_{33} &= c_{13}S_{11} + c_{13}S_{22} + c_{33}S_{33} - f_{33}W_3 + H_3, d_1 = \mu_{11}W_1, \quad d_2 = \mu_{11}W_2, \\ d_3 &= f_{31}S_{11} + f_{31}S_{22} + f_{33}S_{33} + f_{33}W_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

здесь (сумма по неммым индексам)

$$H_i = \frac{1}{8} c_{mmqqii} (v_q^2 - 1)(v_m^2 - 1) \quad (3.2)$$

представляет собой замкнутую систему 6 уравнений относительно 6 неизвестных. Неизвестные $S_{11}, S_{22}, S_{33}, W_1, W_2, W_3$, определяются из уравнений при заданных деформациях:

$$\begin{aligned} S_{11} &= A, \quad S_{22} = S_{33} = R, \\ S_{22} &= A, \quad S_{11} = S_{33} = R, \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} S_{33} &= A, \quad S_{11} = S_{22} = R, \\ 3\chi v &\Rightarrow S_{11} = S_{22} = S_{33} = A, \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$S_{11} = A_1, \quad S_{22} = A_2, \quad S_{33} = A_3 \quad (3.5)$$

$S_{kj}^{(n)}$ – компоненты тензора деформаций Коши в случае однородной деформации (3.6)

определены формулами: $S_{ij}^{(n)} = 1/2 \delta_{ij} \left(v_i^{(n)2} - 1 \right)$

Уравнения движения примут вид:

$$B_{31}u_{1,31} + \theta_{133}u_{3,11} + \theta_{333}u_{3,33} + \theta_{134}u_{4,11} + \theta_{334}u_{4,33} = \rho_0 \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2}$$

$$B_{41}u_{1,31} + \theta_{143}u_{3,11} + \theta_{343}u_{3,33} + \theta_{144}u_{4,11} + \theta_{344}u_{4,33} = 0$$

Где: $B_{31} = \theta_{3311} + \theta_{1313}$, $B_{41} = \theta_{1413} + \theta_{3411}$

С учетом следующих обозначений:

$$\theta_{lksp} = c_{lksp}^*, \quad \theta_{lk4p} = v_k f_{plk}, \quad \theta_{l4sp} = v_s f_{lsp}^*, \quad \theta_{l44p} = -\mu_{lp}^*, \quad k, l, s, p = 1, 2, 3$$

$$c_{3333}^* = P_{33} + v_3^2 c_{3333}^\times = P_{33} + v_3^2 c_{33} - 0.5 v_3^2 c_{nn3333}, \quad c_{3311}^* = v_3 v_1 c_{3311}^\times = v_1 v_3 c_{13} - 0.5 v_1 v_3 c_{nn3311},$$

$$c_{1331}^* = P_{11} + v_3^2 c_{1331}^\times = P_{11} + v_3^2 c_{44} - 0.5 v_3^2 c_{nn1331}, \quad c_{1313}^* = v_3 v_1 c_{1313}^\times = v_3 v_1 c_{44} - 0.5 v_3 v_1 c_{nn1313},$$

Численные результаты

Ниже представлены графики фазовых скоростей для материала CoFe_2O_3 . На рис.1 изображены фазовые скорости волны Г-Б относительно магнито-открытой задачи при НДС слоя ($v=1.01$), на рис. 2 при НДС полупространства ($v=0.99$) для разных граничных условий. Из графиков фазовых скоростей видно, что в случае магнито-закрытой задачи имеет место уменьшение фазовой скорости для всех представленных режимов деформации.

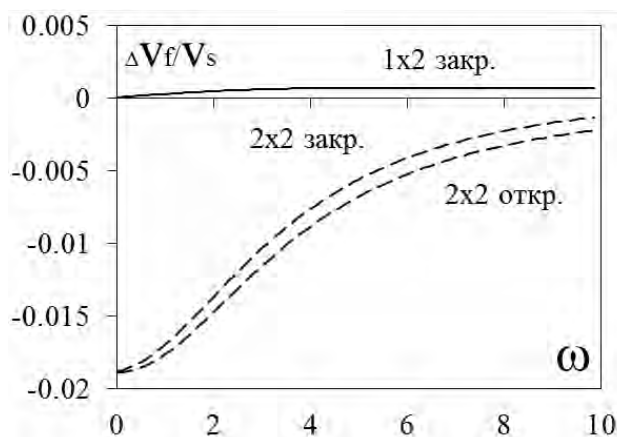


Рис. 1

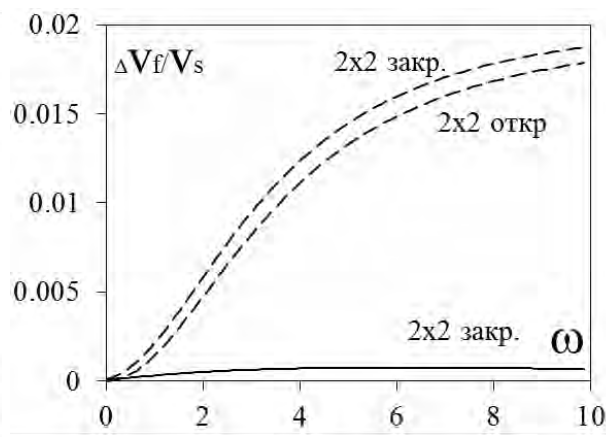


Рис. 2

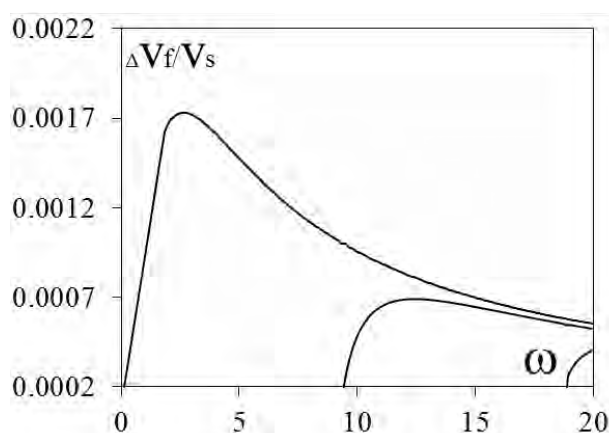


Рис. 3.

На рис. 3 изображены фазовые скорости относительно магнито-открытой задачи при НДС слоя ($\nu=1.01$) и полупространства ($\nu=0.99$) в режиме 2x2 осевой деформации среды. Из графика видно, что наибольшее изменение скоростей достигается в низкочастотной области, с ростом частоты появляются дополнительные моды. В случае магнито-закрытой задачи фазовые скорости волны уменьшаются по сравнению с магнито-открытой. Разница скоростей максимальна для первой моды и уменьшается при увеличении безмерной частоты Ω .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 14-08-31613, № 14-08-31758.

Литература

1. Peng Li, Feng Jin, Zhenghua Qian. Propagation of the Bleustein-Gulyaev waves in a functionally graded transversely isotropic electro-magneto-elastic half-space // European Journal of Mechanics A/Solids. 2012. №37. p. 17–22.
2. H. Liu, Z.B. Kuang, Z.M. Cai. Propagation of Bleustein–Gulyaev waves in a prestressed layered piezoelectric structure // Ultrasonics. 2002. № 41. p. 397–405
3. Новацкий В. Электромагнитные эффекты в твердых телах / пер. с польского В.А. Шачнева. М.: Мир, 1986. – 126 с.
4. Калинчук В.В., Белянкова Т.И. Динамика поверхностных неоднородных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 78 с.

**МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БЕССИВНЦОВЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
(100- x) масс.% BaTiO₃ + x масс.% La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃**

И. В. Лисневская, О. В. Дохоян

*Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону
liv@sfedu.ru*

Манганиты со структурой перовскита Ln_{1-x}A_xMnO₃ (где Ln – трехзарядные катионы лантана или лантаноидов, А – как правило, двухзарядные катионы щелочноземельных металлов) привлекают интерес исследователей, прежде всего, в связи с обнаруженным у них в 1993 году эффектом колоссального магнетосопротивления [1] и связанной с ним возможностью их применения в датчиках магнитного поля различного назначения, считывающих головках магнитной записи высокой плотности, устройствах хранения больших объемов информации, металлодетекторах, сенсорах и т. д. Недавно появились работы об аномально высокой магнитострикции манганитов Ln_{1-x}A_xMnO₃ [2], что открывает новые перспективы их применения, в частности, в качестве магнитострикционных компонентов магнитоэлектрических (МЭ) композиционных материалов, являющихся двухфазными аналогами активно исследуемых в настоящее время мультиферроиков.

Интерес к композиционным материалам с лантансодержащими манганитами возник недавно. Так, в работе [3] для композитов La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ - BaTiO₃ типа ядро-оболочка, полученных при 1200°C с использованием золь-гель-методов синтеза компонентов, сообщается о существенных изменениях параметров элементарных ячеек фаз, что свидетельствует об имеющем место взаимном легировании компонентов композита. При этом, несмотря на явные признаки межфазного взаимодействия, двухфазная керамика La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ - BaTiO₃ демонстрирует довольно значительный для этого типа композитов МЭ эффект 54,5 мВ/(см·Э); в других исследованиях подобных систем о регистрации данного эффекта не сообщается. Вероятно, полученные в работе [3] сведения требуют дополнительной проверки и уточнения, т.к. даже в трехслойной композитной структуре La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃-BaTiO₃-La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃, описанной в [4], максимальные значения МЭ коэффициента на два порядка меньше и составляют в продольном и поперечном направлении 0,55 и 0,52 мВ/(см·Э) соответственно, хотя хорошо известно, что слоистые МЭ структуры обычно обладают более выраженными МЭ свойствами по сравнению со смесевыми композитами.

Целью настоящей работы является исследование возможностей использования лантансодержащего манганита La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ в качестве магнитострикционного компонента МЭ композиционных материалов (100- x) масс.% BaTiO₃ + x масс.% La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ (BT+BLM). Сложность поставленной задачи заключалась в том, что все используемые компоненты имеют структуру перовскита, следовательно, возможны процессы сильного взаимного легирования фаз вплоть до их полного растворения друг в друге. С целью снижения последствий межфазного взаимодействия при подборе компонентов композитов применен известный принцип, заключающийся в том, что фазы композитов должны иметь как можно больше общих катионов. Кроме того, манганиты имеют низкое удельное электрическое сопротивление, что априори является препятствием для эффективной поляризации МЭ керамики, поэтому интерес представляли, прежде всего, композиты со связностью 3-0 (зерна манганита в матрице пьезоматериала). С целью их изготовления были использованы тонкодисперсные порошки BaTiO₃, изготовленные золь-гель-методом, а также путем механического истирания порошка титаната бария, синтезированного твердофазным способом, в среде гексана циркониевыми шарами в течение 10 часов.

Композиционные образцы системы (100- x) масс.% BaTiO₃ + x масс.% La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ (BT+BLM) с $x = 10-90$ с шагом 10 масс.% получали следующими способами: 1) из порошков BaTiO₃ и La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃, полученных твердофазным способом при температуре 1100°C, при этом композиционную керамику спекали на воздухе при температуре 1300°C в течение 2 часов; 2) из порошка La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃, полученного, как и в способе 1, твердофазным способом, и порошка BaTiO₃, синтезированного золь-гель-методом при температуре 800°C,

композиционную керамику спекали на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов; 3) из порошка $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и тонкоистертого порошка BaTiO_3 , полученных твердофазным способом; спекание композиционной керамики на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов. С целью изучения влияния составляющих манганита на электрофизические свойства титаната бария из оксидов и карбонатов синтезировали порошки $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($y = 0.01, 0.02, 0.03$ и 0.05) при 1000°C в течение 7-8 часов (с промежуточным помолом) и спекали при 1280°C в течение 2 часов. Полученную после спекания МЭ керамику ВТ+ВЛМ и легированные образцы $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ резали на диски, шлифовали и наносили серебрясодержащую пасту, которую вжигали при температуре 650°C. Образцы поляризовали в среде хлороформа в импульсном режиме в течение 3 минут в максимально возможных полях, которые могла выдержать керамика.

Материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли по методу порошка на дифрактометре ARL-X'TRA в CuK_α -излучении и применяли для контроля полноты синтеза пьезоматериалов и манганита и определения параметров элементарных ячеек, уточнение которых проводили при помощи компьютерной программы CELREF. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства измеряли при помощи компьютеризированного измерительного комплекса «Цензурка М». Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим способом при помощи d_{33} -метра. Температурную зависимость диэлектрической проницаемости образцов изучали в переменном электрическом поле с частотой 1 кГц.

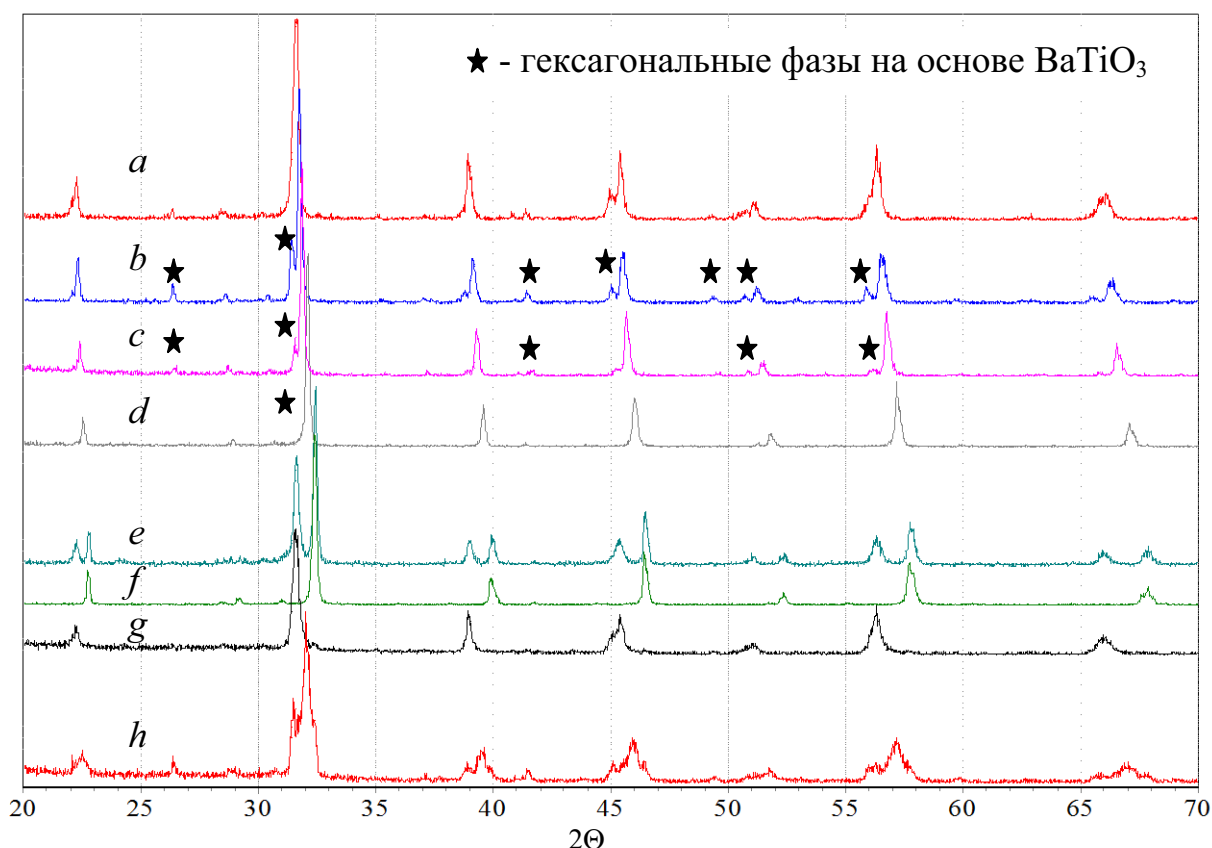


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы ВТ+ВЛМ, изготовленных способами 1-3: а – $x = 10$, способ 1, b – $x = 30$, способ 1, c – $x = 50$, способ 1, d – $x = 70$, способ 1; e – $x = 50$, способ 2; f – $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$; g – BaTiO_3 ; h – $x = 50$, способ 3.

На рис. 1, a-d представлены рентгенограммы ряда образцов системы ВТ+ВЛМ, изготовленных способом 1. Можно видеть, что высокотемпературный обжиг приводит к полному взаимному растворению компонентов, при этом с ростом содержания манганита закономерно уменьшаются параметры элементарных ячеек (рис. 2, a) и их объемы (рис. 2, b, кривая 1). Интересно отметить, что в интервале $x = 10-30$ тетрагональное искажение

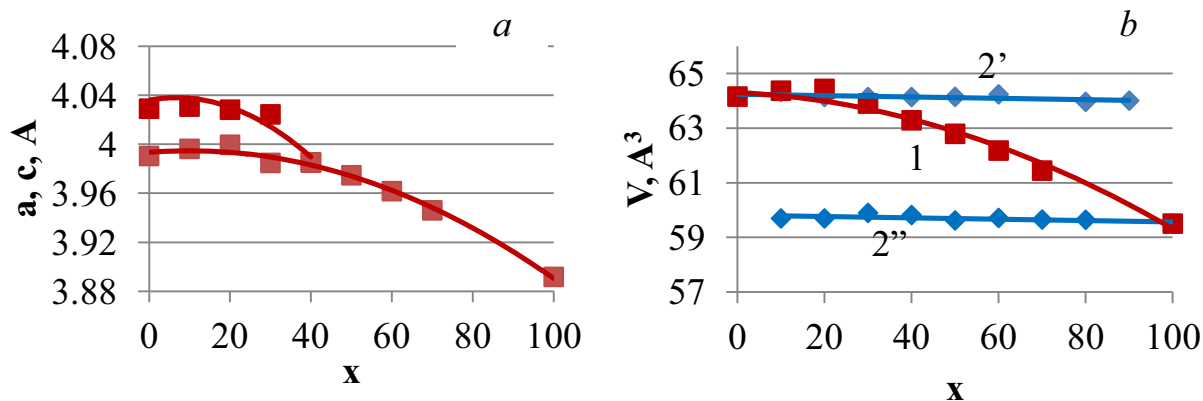


Рис. 2. Изменение параметров (а) и объемов (б) элементарных ячеек МЭ композитов ВТ+ВЛМ, изготовленных различными способами 1 (кривая 1) и 2 (кривые 2' и 2'', показывающие изменение объемов ВТ и ВЛМ соответственно).

элементарных ячеек полученных твердых растворов не меньше, чем у чистого титаната бария, что может быть связано с появлением в подрешетке В перовскита ян-теллеровских катионов Mn^{3+} . При значениях $x > 40$ тетрагональное искажение практически исчезает и перовскитные фазы становятся псевдокубическими. Кроме того, на рентгенограммах образцов с $x = 10-50$ можно увидеть небольшие по интенсивности дополнительные рефлексы, принадлежащие гексагональным фазам на основе $BaTiO_3$. Их параметры с изменением x также изменяются.

Снижение температуры спекания в случае керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способом 2, за счет применения тонкодисперсного порошка титаната бария, изготовленного золь-гель-методом, приводит к тому, что удастся сохранить двухфазность образцов, в чем можно убедиться, сопоставив приведенную на рис. 1,е дифрактограмму образца ВТ+ВЛМ с $x = 50$ с рентгенограммами чистых компонентов (рис. 1,ф-г). Во всем диапазоне x обе фазы композита практически сохраняют объемы элементарных ячеек, характерные для чистых фаз, (рис. 2,б, кривые 2' и 2''), однако практически полностью исчезает тетрагональное искажение фазы титаната бария.

Образцы, изготовленные способом 3, хотя они и спечены при той же температуре, что и полученные способом 2, помимо пиков исходных фаз демонстрируют присутствие продуктов их взаимодействия (рис. 1,г). При этом, как и в композитах, полученных способом 1, можно заметить присутствие гексагональных фаз на основе титаната бария.

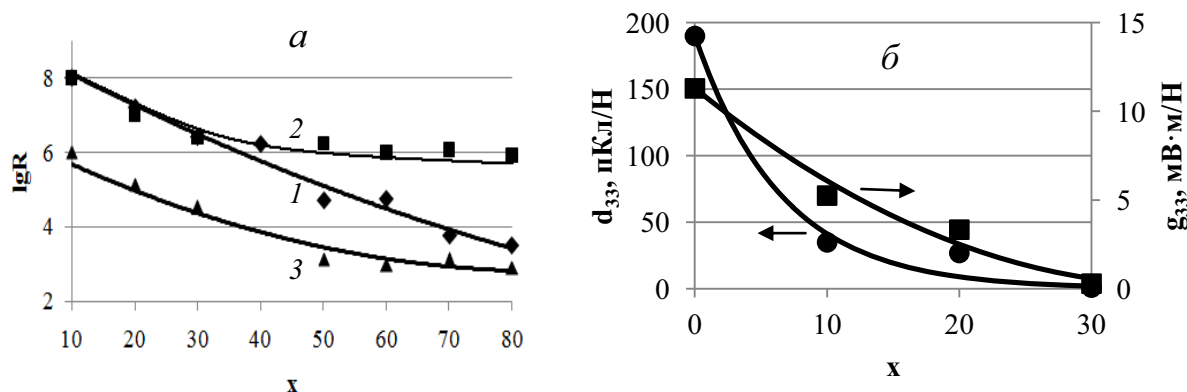


Рис.3. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления (а) МЭ керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способами 1-3, а также пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} (б) образцов, изготовленных способом 2.

Удельное электрическое сопротивление (R) МЭ керамики ВТ+ВЛМ даже при малых значениях x оказалось крайне низким. На рис. 3,а представлены концентрационные зависимости lgR . Можно видеть, что с ростом x сопротивление всех образцов резко снижается,

что препятствует эффективной поляризации МЭ керамики, содержащей даже небольшие количества манганита. Однако у образцов, изготовленных способом 2, в широком диапазоне x удельное сопротивление на 2-3 порядка выше, что, вероятно, связано с уменьшением химического взаимодействия в системе вследствие снижения температуры спекания композитов за счет применения тонкодисперсного порошка BaTiO_3 , полученного золь-гель-методом, а также реализуемым типом связности композита 3-0, при котором частицы фазы манганита, обладающей низким электрическим сопротивлением, оказываются блокированными пьезофазой с более высоким сопротивлением.

Несмотря на то, что МЭ керамика $\text{BT}+\text{BLM}$, изготовленная способом 2, остается двухфазной, она обладает невысокими пьезосвойствами даже при малом содержании манганитов. На рис. 3,б представлены концентрационные зависимости ее пьезоэлектрических параметров (образцы с $x > 30$ наполяризовать не удалось в связи с крайне низким удельным электрическим сопротивлением МЭ керамики). Можно видеть, что уже при $x = 10$ масс.% наблюдается падение пьезомодуля d_{33} в ~ 5 раз по сравнению с исходной пьезофазой.

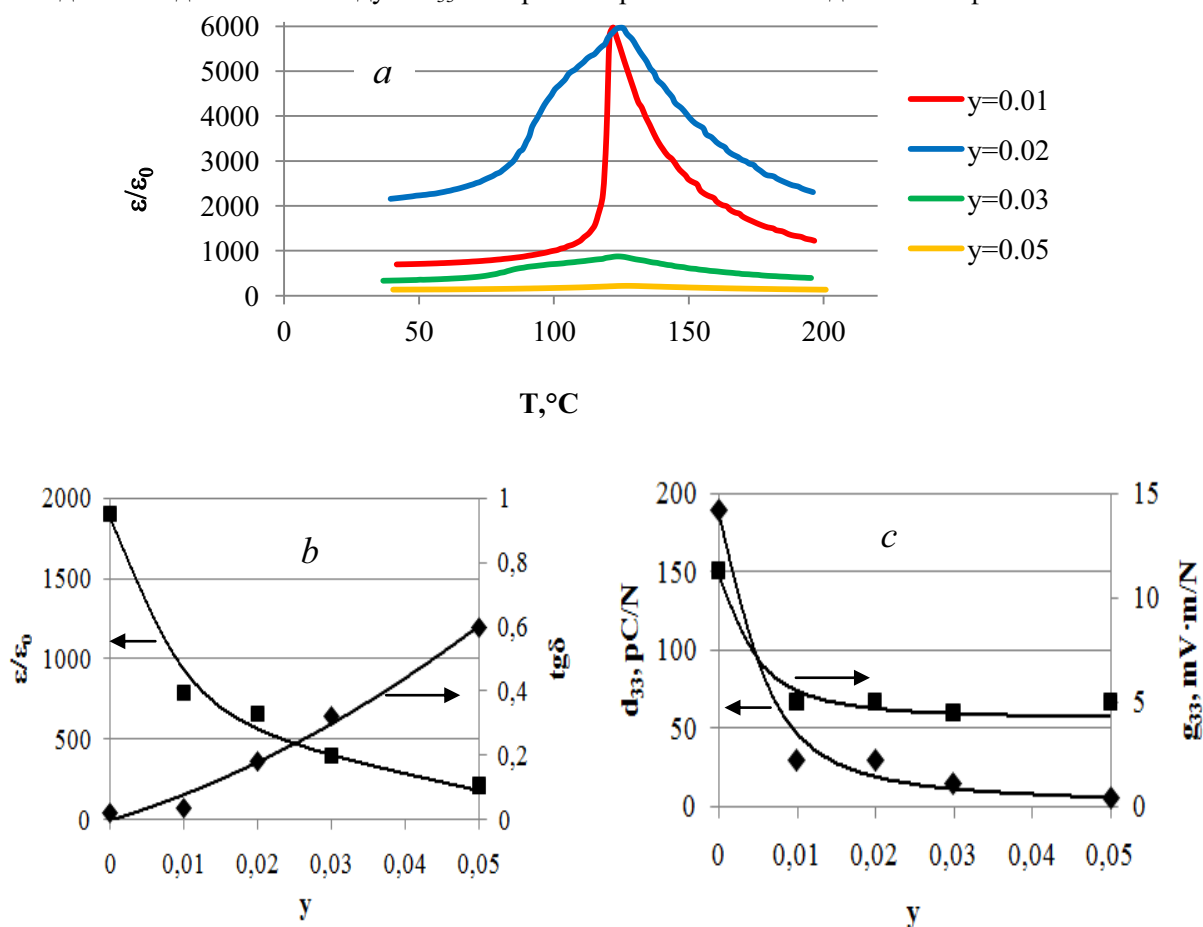


Рис. 4. Температурные (а) и концентрационные (b-с) зависимости диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} керамики $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$

Столь резкое ослабление пьезосвойств может быть связано с сильной чувствительностью электрофизических свойств BaTiO_3 к легированию составляющими манганита. С целью выяснения этого влияния были проведены рентгенофазовые и электрофизические исследования керамических образцов составов $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ с $y = 0.01-0.05$. Согласно данным РФА, введение в состав BaTiO_3 малых добавок оксидов, входящих в состав манганита бария-лантана, приводит к тому, что в системе $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ стабилизируется гексагональная фаза на основе BaTiO_3 . Она фиксируется в качестве примеси к продуктам со структурой перовскита, у которых при этом во всем диапазоне y сохраняется выраженное тетрагональное искажение. Это коррелирует

с рентгенофазовыми исследованиями МЭ керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способом 1, описанными выше. С увеличением содержания компонентов манганита усложняются температурные зависимости диэлектрической проницаемости, снижаются ее значения как в максимуме, так и при комнатной температуре, а также растут диэлектрические потери (рис. 4,а-б), кроме того, в результате легирования резко снижаются пьезосвойства (рис. 4,с). Таким образом, легирование пьезофазы МЭ композитов составляющими манганита является одной из причин снижения пьезохарактеристик МЭ керамики в процессе ее высокотемпературного обжига. Как следствие, у керамических материалов, принадлежащих системе ВТ+ВЛМ, не удастся зарегистрировать какую-либо МЭ активность.

В докладе отражены результаты дипломной работы Дохоян О. В. «Исследование возможностей использования лантансодержащих манганитов в качестве магнитострикционных компонентов магнитоэлектрических композиционных материалов», 2015 г.

Список литературы

1. Chahara K. et al. Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 10. Issue 14. P. 1990-1996.
2. Koroleva L.I. et al. J. of Magn. and Magn. Mater. 2007. V. 316. P. 644–647.
3. Nayek C. et al. Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1308–1311.
4. Clabel J.L.H. et al. J. of Magn. and Magn. Mater. 2014. V. 364. P. 18–23.

ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗНОСТИ НА СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ЦТСНВ-1 – ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ

И. В. Лисневская, И. А. Боброва, М. Р. Агамирзоева

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону
liv@sfedu.ru*

Магнитоэлектрические (МЭ) композиционные материалы, в состав которых в качестве магнитострикционного компонента входит железо-иттриевый гранат (ЖИГ, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и родственные материалы, являются одним из примеров двухфазных мультиферроичных систем. Они обладают «новыми» свойствами (product properties), не присущими входящим в их состав фазам по отдельности. Эти свойства проявляются как результат коллективного взаимодействия фаз путем передачи возникающих под действием электрического поля механических деформаций от пьезоэлектрической фазы к магнитострикционной или наоборот.

Среди магнитоактивных материалов ЖИГ выделяется чрезвычайно малой шириной линии ферромагнитного резонансного поглощения, рекордно высоким удельным электрическим сопротивлением (10^{13} Ом·м), что снижает потери на вихревые токи в процессе эксплуатации и обеспечивает высокое электрическое сопротивление получаемых на его основе МЭ композитов, необходимое для эффективной поляризации пьезоэлектрической фазы. Недостаток ЖИГ как компонента МЭ композитов – сравнительно невысокие константы магнитострикции, примерно на порядок ниже, чем, например, у твердых растворов на основе феррита никеля со структурой шпинели. Несмотря на это, к ЖИГ-содержащим МЭ композитам сохраняется устойчивый интерес.

Изготовление смесевых МЭ композитов предполагает высокотемпературный обжиг смесей порошков пьезоэлектрического и магнитострикционного материалов. В этих условиях весьма вероятно химическое взаимодействие между компонентами композита на уровне легирования, а в ряде случаев оно может приводить к образованию в системе новых фаз, что особенно характерно для ЖИГ-содержащей МЭ керамики, что показано в работах [1-2].

Одним из путей снижения межфазного взаимодействия может быть использование тонкодисперсных порошков компонентов, составляющих композит, позволяющее существенно снизить температуру спекания композиционной керамики. Для изготовления таких порошков могут быть использованы золь-гель-методы. Использование порошков компонентов с субмикронными размерами частиц предоставляет еще одно преимущество – возможность получения композиционной керамики с различными типами связности (0-3, 3-0 или 3-3) при одном и том же составе в зависимости от условий получения и состояния исходных компонентов композита.

В настоящей работе приводятся результаты исследования МЭ смесевых композитов $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных с использованием компонентов, полученных различными способами, в том числе синтезированных золь-гель-методами. Выбор ЦТСНВ-1 обоснован тем, что данный пьезоматериал является достаточно высокоэффективным (коэффициент электромеханической связи $k_p = 0.6$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1400$, пьезомодуль $d_{33} = 330$ пКл/Н, пьезочувствительность $g_{33} = 27$ мВ·м/Н) и может быть легко получен золь-гель-методом [3].

Композиты $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ изготавливали тремя способами: 1) Из порошков ЦТСНВ-1 и ЖИГ, синтезированных твердофазным способом и предварительно прокаленных при 1200 и 1250°C соответственно, режим спекания композитов – 1200°C, 2 часа; 2) Из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного золь-гель-методом при 700°C по методике, описанной в [3], и ЖИГ, синтезированного твердофазным способом при 1250°C; режим спекания композитов – 980°C, 2 часа; 3) Из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного твердофазным способом и предварительно прокаленного при 1200°C, и ЖИГ, синтезированного золь-гель-методом при 800°C по методике [4]; режим спекания композитов – 1030°C, 2 часа. Полученную после спекания МЭ керамику резали на диски, шлифовали и наносили серебряносодержащую пасту, которую вжигали при температуре 650°C. Образцы поляризовали при комнатной температуре в среде хлороформа в импульсном режиме полем

1,5-3 кВ/мм в течение 3 минут. Материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли по методу порошка на дифрактометре ARL-X'TRA в CuK_α -излучении и использовали для контроля полноты синтеза ЦТСНВ-1 и ЖИГ и фазового состава композитов. Морфологию МЭ керамики на сколе изучали методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6390LA). Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства измеряли с помощью компьютеризированного измерительного комплекса «Цензурка М». Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим способом при помощи d_{33} -метра. Удельное сопротивление композитов измеряли при помощи тераомметра Е6-13А на постоянном токе. МЭ свойства керамики изучали на частоте 1кГц при помощи специальной установки, схема которой описана в [5].

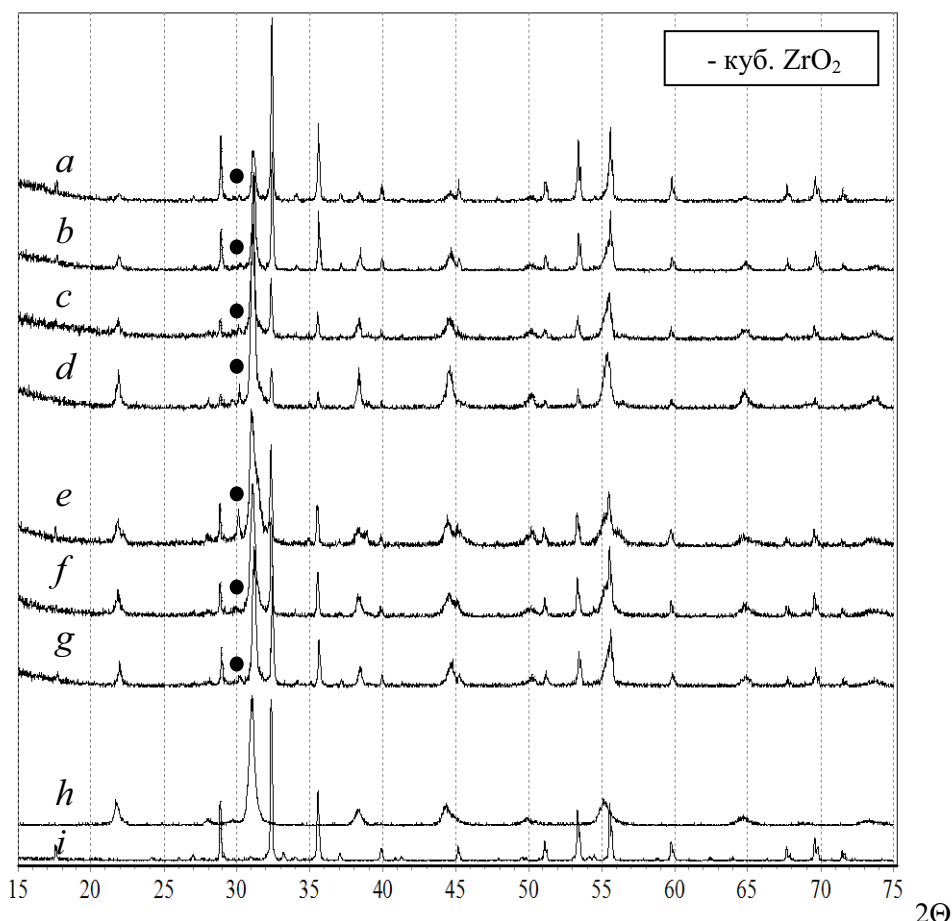


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ с $x = 20$ (a), 40 (b), 60 (c), 80 (d), 50 (e-g), 0 (h) и 100 (i), изготовленных способами 1 (e), 2 (f) и 3 (a-d, g).

На рис. 1, a-d представлены рентгенограммы композитов (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способом 3, а далее на рис. 1, e-g - дифрактограммы образцов с равным массовым содержанием компонентов ($x = 50$ масс.%), изготовленных способами 1-3. Здесь же приводятся дифрактограммы чистых материалов ЦТСНВ-1 и ЖИГ (рис. 1, h и i соответственно). На примере композитов, изготовленных способом 3, показано, что с изменением массового содержания компонентов закономерно изменяются соотношения интенсивностей рефлексов входящих в их состав фаз. Все образцы, вне зависимости от способа получения, содержат небольшие количества примесной фазы – флюоритоподобный оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, что, как известно, характерно для ЖИГ-содержащих композитов на основе цирконата-титаната свинца [2]. Однако количество этой фазы существенно ниже в случае образцов, изготовленных способами 2-3, благодаря снижению температуры спекания композиционной керамики за счет использования тонкодисперсных порошков ЦТСНВ-1 и ЖИГ, изготовленных золь-гель-

методами. Можно заметить, что рефлексы фазы ЦТС несколько смещены относительно чистого пьезоматериала и по сравнению с ЦТСНВ-1 имеют более выраженное тетрагональное искажение, в то время как пики граната не претерпевают каких-либо изменений. Это свидетельствует об одностороннем легировании ЦТСНВ-1 катионами, входящими в состав феррита.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$. Прежде всего, обращает на себя внимание более низкое сопротивление МЭ керамики по сравнению с индивидуальными компонентами, что может быть предположительно связано с повышенной электропроводностью примесной фазы. Для образцов, изготовленных способами 1-2, в широком диапазоне x удельное сопротивление заметно выше, чем для керамики, полученной способом 3. Это косвенно подтверждает типы связности, которые предполагалось достичь с применением вышеописанных методов. На рис. 3, *a-c* представлены микрофотографии МЭ керамики состава 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% ЖИГ, иллюстрирующие типы связности в композитах, изготовленных способами 1-3. Отчетливо видно, что в случае композитов, изготовленных способом 3 (рис. 3, *c*), достигнут тип связности 0-3, а для композитов, полученных способами 1 и 2, при равном массовом соотношении компонентов наблюдается смешанный тип связности, но судя по количеству мелкой фракции, можно утверждать, что ожидаемые типы связности все же преобладают, т.е. 3-3 для МЭ керамики, изготовленной способом 1 (рис. 3, *a*), и 3-0 для образцов, полученных способом 2 (рис. 3, *b*).

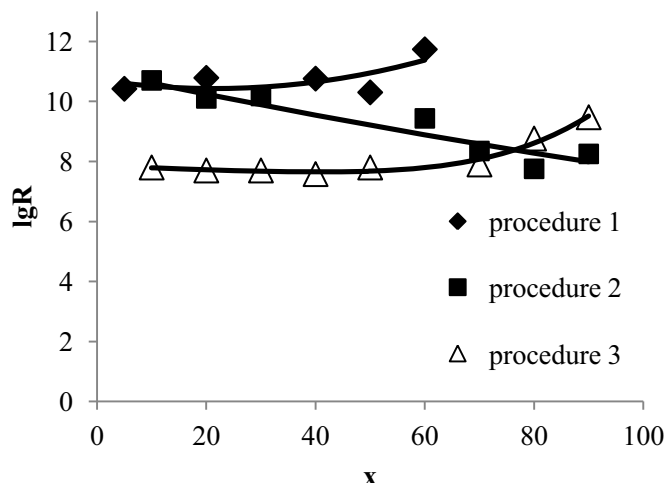


Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ смесевых МЭ композитов $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способами 1-3.

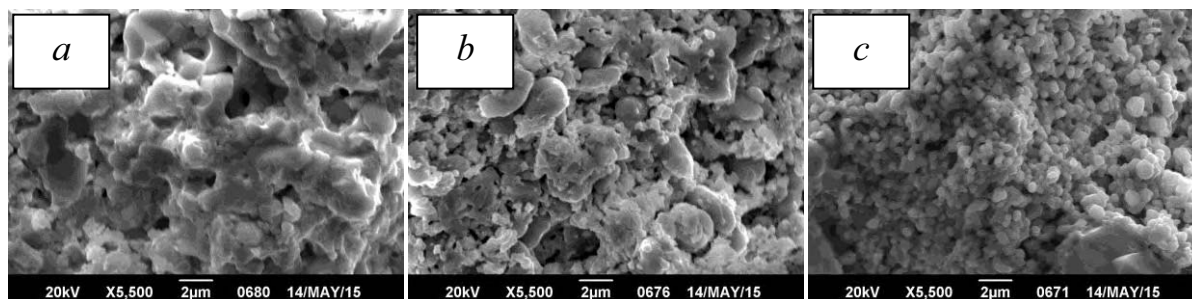


Рис. 3. Микрофотографии МЭ композиционной керамики 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% ЖИГ, изготовленной способами 1(*a*), 2 (*b*) и 3 (*c*).

С ростом содержания граната закономерно снижаются значения диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и пьезомодуля d_{33} . Их результирующая величина – пьезочувствительность

g_{33} – в том же направлении возрастает, что говорит о более значительном уменьшении диэлектрической проницаемости по сравнению с d_{33} . МЭ композиты со связностью 0-3, изготовленные способом 3, превосходят по пьезопараметрам другие типы композитов, несмотря на то, что их удельное сопротивление в целом ниже. Предположительно это связано с тем, что при их изготовлении применялся предварительно прокаленный при 1200°C крупнокристаллический порошок ЦТС, за счет чего в МЭ керамике удалось максимально сохранить зерна нелегированной фазы пьезоэлектрика. Как следствие, МЭ коэффициент композитов, полученных способом 3, оказался наиболее высоким (рис. 4), в то время как композиты со связностью 3-0, полученные способом 2, имеют наиболее низкие значения МЭ коэффициента, хотя при $x > 30$ масс.% по пьезопараметрам не уступают МЭ керамике, изготовленной способом 1. Это позволяет сделать вывод, что на эффективность МЭ преобразования оказывает сильное влияние тип связности, чему может быть дано следующее объяснение. При связности 3-0 зерна феррита оказываются зажатыми в матрице ЦТС, что препятствует их механической деформации и, как следствие, возникновению МЭ эффекта. При связности 3-3 и особенно 0-3 эффект зажатия ослаблен и, как следствие, образцы проявляют более выраженные МЭ свойства. Это коррелирует с результатами исследования МЭ композитов на основе ЦТСНВ-1 и модифицированного феррита никеля, которые по данным работы [1] демонстрируют наибольшую эффективность МЭ преобразования также при связности 0-3. Несмотря на явные признаки межфазного взаимодействия, МЭ керамика (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ оказалась достаточно эффективной. МЭ коэффициент $\Delta E/\Delta H$ композитов с $x = 40-60$ масс.%, изготовленных способом 3, составил $\sim 1,6$ мВ/(см·Э), что в 7,5 раз выше, чем для известных из литературы МЭ смесевых композитов системы $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [6].

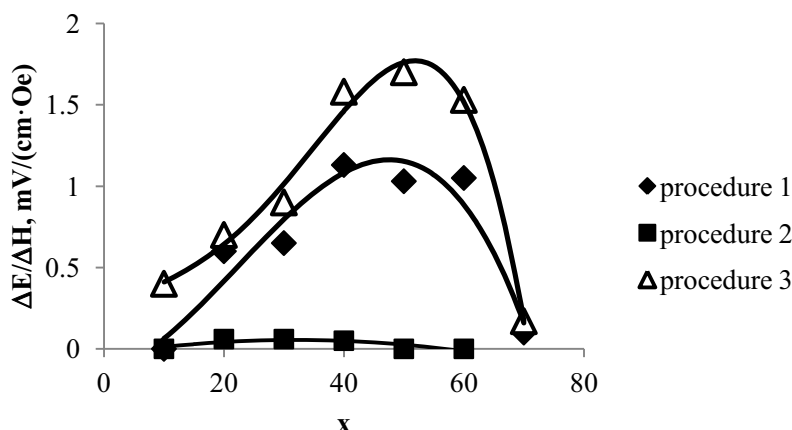


Рис. 4. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ смесевых МЭ композитов (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способами 1-3.

Тезисы докладов составлены по результатам дипломной работы студентки 5 курса химического факультета ЮФУ Агамирзоевой М. Р. «Влияние способов изготовления на свойства магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 – жнлнзо-иттриевый гранат», 2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. V. Lisnevskaya, I. A. Bobrova, E. A. Bikiyashev, and T. G. Lupeiko. Inorg. Mater. 2006. V. 42. No. 10. P. 1147-1151.
2. T. G. Lupeiko, I. V. Lisnevskaya, and A. V. Chernyshev. Inorg. Mater. 2000. V.36. No 1. P.84-85.
3. I. V. Lisnevskaya, I. A. Bobrova, and T. G. Lupeiko. 2012. V.57. No 1. P.84.
4. I. V. Lisnevskaya, I. A. Bobrova, and T. G. Lupeiko. Rus. J. of Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. No. 4. P. 437–441.
5. Bracke L.P.M., Vliet R.G. Int. J. Electronics. 1981. V. 51. № 3. P. 255-262.
6. Yang H., Zhang G., Lin Y., Ye T., Kang P. Ceram. Intern. 41 (2015) 7227–7232.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СИНТЕЗ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ ОРТОФЕРРИТА И ФЕРРОМАНГАНИТА ВИСМУТА

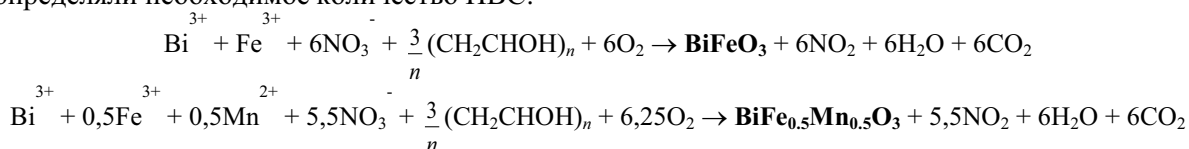
Лисневская И.В.

Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону

liv@sfedu.ru

Получение однофазного ортоферрита висмута представляет собой серьезную проблему, в связи с чем разработка низкотемпературных методов синтеза BiFeO_3 приобретает особую актуальность. Ортоферрит висмута устойчив лишь до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$, при более высоких температурах он подвергается перитектическому разложению на Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Как следствие, получение чистого, без примесей, продукта твердофазным способом крайне затруднено.

В настоящей работе сообщается о низкотемпературном способе получения BiFeO_3 из геля на основе поливинилового спирта (ПВС), а также о попытке синтеза $\text{BiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ тем же способом. Более подробно результаты проведенных исследований описаны в [1-2]. Для получения 0,01 моля BiFeO_3 и $\text{BiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (*способ 1*) взвешивали необходимые количества реагентов - оксида висмута и кристаллогидратов нитратов железа (III) и марганца (II), точное содержание катионов в которых предварительно определяли гравиметрическим методом. BiFeO_3 и $\text{BiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ синтезировали с избыточным количеством Bi_2O_3 (5 масс. %, *способ 1а*) и без него (*способ 1б*). Оксид висмута растворяли в разбавленной азотной кислоте, нитраты - в минимальном количестве воды. Отдельно готовили водный раствор ПВС в массовом соотношении вода : ПВС $\approx 45 : 1$. Исходя из нижеприведенных обобщенных уравнений, определяли необходимое количество ПВС:



В полученный гель при температуре $80-90^\circ\text{C}$ вводили раствор нитратов, упаривали при интенсивном перемешивании до момента вспучивания реакционной массы за счет бурного газовыделения и далее высушивали при температуре $\sim 100-120^\circ\text{C}$, в результате получали ксерогель 1.

В *способе 2* с целью частичной замены кислорода на нитрат аммония на этапе смешивания растворов нитратов и ПВС вводили NH_4NO_3 , количество которого в расчете на 0,01 моль искомого продукта составляло 0,03 моль. Ортоферрит и ферроманганит висмута получали в присутствии 5%-ного избытка оксида висмута.

Способом 3 синтезировали только BiFeO_3 , при этом проводили полную замену кислорода на нитрат аммония, количество которого рассчитывали в соответствии с уравнением:



Ксерогели, изготовленные способами 1, 2 и 3, прокаливали при $200-900^\circ\text{C}$ с шагом 100° в течение 1,5-2 часов и полученные порошки изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL-X'TRA в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. С целью определения средних размеров частиц проводили съемку ряда дифракционных максимумов полученных порошков в смеси с крупнокристаллическим Al_2O_3 в качестве эталона и далее вели расчет по формуле Дебая-Шеррера. Для изучения фазообразования высушенные при $100-120^\circ\text{C}$ гели изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе PYRIS Dimond TG/DTA (Perkin Elmer). Нагрев вели на воздухе в корундовых тиглях со скоростью $3-5^\circ/\text{мин}$. в интервале температур от 100 до 900°C .

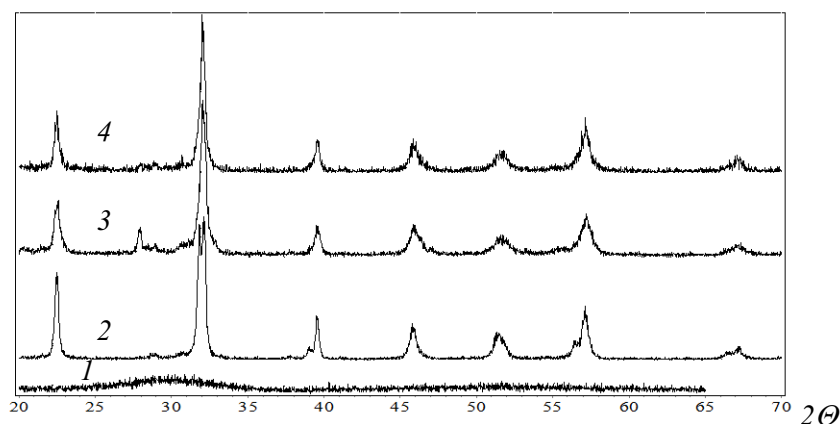


Рис. 1. Дифрактограммы BiFeO_3 , синтезированного из ксерогеля 1а при температуре 400°C (1), 500°C (2), и ксерогеля 1б при 500°C (3) и 600°C (4).

На рис. 1 представлены данные РФА образцов, полученных в ходе синтеза BiFeO_3 способами 1а и 1б. Вплоть до температуры 400°C образцы остаются рентгеноаморфными (рис. 1, спектр 1) и лишь после выдержки при 500°C появляются яркие рефлексы BiFeO_3 , при этом материал, изготовленный способом 1а, не содержит посторонних фаз (рис. 1, спектр 2), а в образце, полученном способом 1б (без 5%-ного избытка Bi_2O_3), присутствует примесь (посторонний рефлекс $2\theta \approx 28$, рис. 1, спектр 3), от которой удастся избавиться лишь после обжига при 600°C (рис. 1, спектр 4).

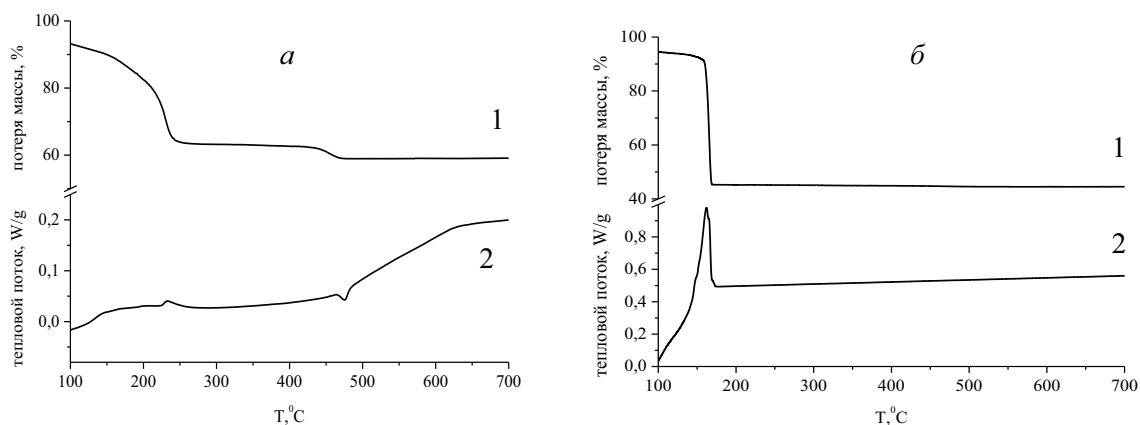
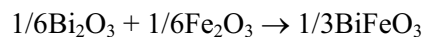
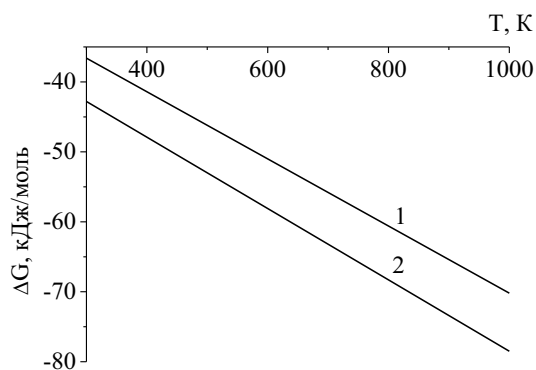


Рис. 2. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза BiFeO_3 способами 1а (а) и 2 (б).

На рис. 2,а представлены данные ДСК и ТГА ксерогеля, изготовленного в ходе синтеза BiFeO_3 способом 1а. Можно видеть, что процессы окисления ксерогеля 1а под действием кислорода воздуха завершаются лишь к ~500°C. Таким образом, данные ДСК и ТГА для состава, полученного способом 1а, согласуются с результатами РФА.

Таким образом, заметное влияние на формирование фазы ортоферрита висмута оказывает введение избыточного количества оксида висмута. Термодинамический анализ показывает, что реакции образования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и BiFeO_3 из оксидов конкурируют между собой. На рис. 3 представлены температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза этих продуктов из оксидов (для возможности сопоставления результатов реакции уравниены на 1 моль атомов кислорода). Из рис. 3 можно видеть, что в широком температурном интервале образование $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ термодинамически несколько более выгодно, чем BiFeO_3 . Сместить равновесие в сторону образования BiFeO_3 можно путем добавления избыточного количества оксида висмута, что и подтверждается результатами проведенных экспериментов.



$$\Delta H^\circ_{298} = -22,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 48 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -27,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Рис. 3. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза BiFeO_3 (1) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (2) из оксидов.

На рис. 2,б приводятся данные ДСК и ТГА для ксерогеля, полученного способом 2 (в присутствии 5%-ного избытка Bi_2O_3 и при частичной замене кислорода на нитрат аммония). Сопоставление с рис. 2,а указывает, что введение NH_4NO_3 на этапе приготовления геля резко изменяет поведение образца при нагревании: при температуре $\sim 170^\circ\text{C}$ (при температуре плавления нитрата аммония) наблюдается мощный экзотермический эффект, сопровождающийся резкой потерей массы образца; выше этой температуры в системе не наблюдается никаких изменений.

Рентгенофазовое исследование образца, полученного способом 2, показывает, что искомая фаза BiFeO_3 образуется в процессе нагревания высушенного при 120°C геля до температуры $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (рис. 4, спектр 1), что согласуется с данными ДСК и ТГА. Следует отметить, что ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки BiFeO_3 , полученного в этих условиях, выражено еще нечетко и прослеживается лишь в форме уширения соответствующих рефлексов. Характерные расщепления дифракционных максимумов появляются лишь после обжигов при температурах $>500^\circ\text{C}$. Аналогичные данные получены при синтезе ортоферрита висмута способом 3. Средний размер частиц полученных порошков BiFeO_3 составляет $\sim 20 \text{ нм}$.

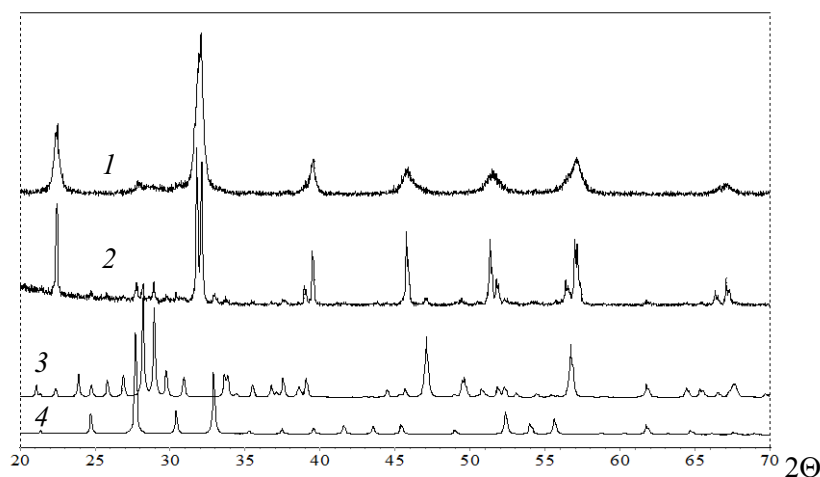


Рис. 4. Дифрактограммы BiFeO_3 , синтезированного из ксерогеля 2 при температуре 300°C (1) и 800°C (2) и (для сопоставления) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (3) и $\text{Bi}_{25.04}\text{Fe}_{0.84}\text{O}_{40}$ (4).

Обжиг образцов BiFeO_3 , изготовленных любым из обсуждаемых способов, при 800°C и выше инициирует разложение синтезированных продуктов. Как показано на рис. 4, спектр 2, на дифрактограммах наряду с основными рефлексами появляются пики $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и кубических фаз на основе Bi_2O_3 (спектры 3 и 4 соответственно).

Итак, введение нитрата аммония на этапе приготовления геля позволяет существенно (на $\sim 300^\circ$) снизить температуру синтеза ортоферрита висмута, при этом получение BiFeO_3 способом 3 (при полной замене кислорода на нитрат аммония) не приводит к дополнительному снижению температуры синтеза целевого продукта.

По сравнению с BiFeO_3 в системе $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ замена половины железа на марганец существенно влияет на процессы фазообразования. В данном случае нитрат аммония способствует стабилизации кубической фазы на основе Bi_2O_3 и сохранению ее в больших количествах даже после обжига порошка при 850°C . Синтез $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ без нитрата аммония позволяет избежать этой проблемы, но по сравнению с твердофазным синтезом не приводит к получению более чистого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Lisnevskaya, A.V. Petrova. Inorg. Mater. 2009. V.45. No8. P.930.
2. V. Lisnevskaya, T. G. Lupeiko, E. A. Bikyashev. Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V.57. No 2. P.140.

НЕМНОГО ИСТОРИИ



СТО ЛЕТ ФИЗИКЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ В РОСТОВЕ-НА-ДОНУ

А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Т.Ю.Привалова, Е.Е.Привалов

Физический факультет Южного федерального университета

344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5

asbbogatin@sfedu.ru

В 2015 году исполняется 100 лет со дня создания Ростовского государственного университета (РГУ), который 9 лет назад был реструктурирован в Южный федеральный университет (ЮФУ). Создан РГУ был в годы первой мировой войны на базе эвакуированного Варшавского императорского университета. Во главе физиков нового университета стояли профессора А.Р.Колли, а после его трагической гибели Е.В.Богословский. Первым направлением физических исследований в новом университете была физика диэлектриков. Это направление физических исследований развивается в ЮФУ до сегодняшних дней.

ONE HUNDRED YEARS OF PHYSICS DIELECTRICS IN ROSTOV-ON-DON

A.S.Bogatin, A.L.Bulanova, T.Yu.Privalova, E.E.Privalov

Faculty of Physics, Southern Federal University

344090, Rostov-na-Donu, ul. Sorge 5

2015 will mark 100 years since the establishment of the Rostov state University (RSU), which is 9 years ago was restructured in the southern Federal University (SFEDU). Created RSU was during the first world war on the basis evacuated Warsaw Imperial University. At the head of a new university physics was professor A.R.Kolli, and after his tragic death E.V.Bogoslovsky. The first area of physics research in the new University was physics of dielectrics. This area of research is developing in the physical SFEDU to the present day.

Физика диэлектриков классический раздел физики конденсированного состояния вещества. Диэлектрик (изолятор) — вещество, плохо проводящее электрический ток. Основное свойство диэлектрика состоит в способности поляризоваться во внешнем электрическом поле. Развитие радиотехники потребовало создания материалов, в которых специфические высокочастотные свойства сочетаются с необходимыми физико-механическими параметрами. Такие материалы называют высокочастотными. Для понимания электрических, магнитных и механических свойств материалов нужны знания их химического и фазового состава, атомной структуры и структурных дефектов. Физическим параметром, который характеризует диэлектрик, является диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость может иметь дисперсию, то есть зависеть от частоты измерительного электрического поля. Ряд диэлектриков проявляют интересные физические свойства. К ним относятся электреты, пьезоэлектрики, пирозлектрики, сегнетоэластики, сегнетоэлектрики, релаксоры и сегнетомагнетики, мультиферроики. Диэлектрики используются не только как изоляционные материалы. При применении диэлектриков — одного из наиболее обширных классов электротехнических материалов — довольно четко определилась необходимость использования как пассивных, так и активных свойств этих материалов. Пассивные свойства диэлектрических материалов используются, когда их применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционными материалами называют диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, то есть с их помощью отделяют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но не токоведущих частей (от корпуса, от земли). В этих случаях диэлектрическая проницаемость материала не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных ёмкостей. Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора определённой ёмкости и наименьших размеров, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел большую диэлектрическую проницаемость. Активными (управляемыми)

диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике, электреты, пьезорезисторы и др.

В 2015 году исполняется 100 лет со дня переезда, связанного с эвакуацией во время Первой Мировой войны, из Варшавы в Ростов-на-Дону Варшавского Императорского университета. Именно на основе Варшавского университета и был создан в Ростове университет, носивший большую часть этого столетнего периода название Ростовского государственного университета (РГУ). Физика диэлектриков - исторически первое физическое направление в Ростовском государственном университете. Основателем физических исследований в Ростовском госуниверситете был Андрей Робертович Колли (1864-1918) (рис.1) Человек редкой интеллектуальной мощи, талантливый физик, сделавший открытия мирового уровня, мужественный и убежденный общественный деятель. Обаятельный, деликатный, скромный, искренний, бескорыстный. Таким знали Андрея Робертовича Колли его друзья, ближайшие сотрудники, ученики.

Он был сыном известного русского физика Роберта Андреевича Колли (предки по отцу — англичане). Мать, Мария Владимировна — выдающаяся пианистка и певица, вокруг которой объединялся кружок московской интеллигенции. Детство прошло в Казани. С переходом профессора Р. А. Колли из Казанского университета в Петровскую Академию, семья переехала в Москву, поселилась в Петровском-Разумовском. Среднее образование Андрей Робертович получил в гимназии Креймана, высшее — в Московском университете. Отец, сыгравший решающую роль в интеллектуальном развитии и жизненном выборе Андрея Робертовича, умер рано в 1891 году. В студенчестве и в первые годы самостоятельной научной работы наибольшее влияние на А. Р. Колли оказали профессора П. Н. Лебедев и Н. А. Умов, что способствовало усвоению традиций, лучших черт старой школы и постижению духа нового направления в физике. Его собственные научные интересы были связаны с изучением природы и строения жидкостей при помощи электрических полей. В этом направлении он работал всю жизнь. Получив заграничную командировку, Колли продолжил исследования в лаборатории Берлинского физического института у известного немецкого ученого Друде и в Геттингене в институте профессоров Нернста и Долецалека. \



Рисунок 1. Андрей Робертович Колли
А.Р.Колли



Рисунок 2. Афиша, извещающая о лекции

О признании таланта Колли свидетельствует то, что он был освобожден от магистерского экзамена физико-математическим факультетом Московского университета, а в 1909 году за диссертацию «Исследование дисперсии в электрическом спектре жидкостей» ему сразу присвоили степень доктора физики. Затем он был приглашен приват-доцентом в Одесский университет, осенью 1909 года — ординарным профессором экспериментальной физики в Варшавский университет. Вместе с Варшавским университетом А.Р.Колли эвакуируется в

Ростов-на-Дону. Здесь он возглавляет кафедру общей и экспериментальной физики, воссоздает физические лаборатории, приступает к научным исследованиям, которые посвящены изучению дисперсии диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков. Это лишь одна часть деятельности физического кабинета, который А.Р.Колли также возглавляет. Наряду с преподавательской и научной деятельностью небольшой коллектив физиков занимается просветительской деятельностью. В рамках созданного Общества Университетов А.Р.Колли читает лекции с показом физических экспериментов для населения Ростова (рис.2). После февральской революции А.Р.Колли увлекся политикой, вступил в партию кадетов, был избран в городскую думу. К сожалению, жизнь Артура Робертовича трагически оборвалась в 1918 году. По ложному доносу одного из служителей Физического кабинета в день занятия города Красными А.Р.Колли был арестован и при аресте погиб.

После гибели А.Р.Колли физическую школу в Ростове возглавил его ученик Евгений Васильевич Богословский, переехавший вместе с А.Р.Колли из Варшавы. Под его руководством развиваются физические исследования, посвященные, в основном, диэлектрическим свойствам жидкостей, ведется большая методическая и учебная работа. В 1939 году Е.В.Богословский скончался (рис.3). Его дело продолжил ученик Евгения Васильевича доктор физико-математических наук, профессор Николай Сергеевич Новосильцев (1899-1959 годы). Николай Сергеевич (рис.4) окончил в 1925г физико-математический факультет Донского университета (Это одно из часто менявшихся в те годы названий Ростовского университета.) Ученик профессора Е.В. Богословского. В РГУ работал с 1928г. Был заведующим кафедрой физики, директором НИФМИ (Научно-исследовательский физико-математический институт). Защитил в 1937г кандидатскую диссертацию "Разработка методики прецизионных измерений для изучения показателя преломления в области электрического спектра жидкостей", а в 1958г –

ПАМЯТИ Е. В. БОГОСЛОВСКОГО

В. К. Аркадьев, Москва

5 января 1939 г. после кратковременной болезни неожиданно скончался профессор Ростовского на Дону университета, доктор физико-математических наук Евгений Васильевич Богословский.

Е. В. Богословский родился 18 марта 1885 г. в Рязани. В 1909 г. он окончил Московский университет, при котором был оставлен для



подготовки к профессорскому званию. Я познакомился с ним, когда он, будучи еще студентом, появился в исследовательской лаборатории проф. П. Н. Лебедева; там Е. В. разработал метод стробоскопического наблюдения капиллярных волн, распространяющихся по поверхности жидкости. Выработанный им прием оказался настолько практичным, что им до сих пор пользуются в Московском университете на лекциях для демонстрации основных явлений отражения, преломления, интерференции и дифракции волн¹.

В 1910 г. Е. В. был приглашен ассистентом при кафедре физики Варшавского университета, которую в то время занимал А. Р. Колли. С этого времени научные интересы Е. В. определяются тематикой Варшавского

Рисунок 3. Фрагмент некролога в журнале «Успехи физических наук»

докторскую диссертацию "Влияние условий кристаллизации на сегнетоэлектрические свойства титаната бария". Ученое звание профессора присвоено в этом же году. Совместно со своим учеником доцентом А.Л. Ходаковым организовал получение сегнетоэлектрических кристаллов и керамики, разработал аппаратуру и методы их исследования, создал ряд лабораторий и сформировал широко известную в нашей стране и за рубежом научную школу

физиков-экспериментаторов. Основные работы посвящены исследованию взаимодействия электромагнитных волн с жидкими и кристаллическими диэлектриками и изложены в более чем 60 научных работах, среди которых "Диэлектрический гистерезис", "Поверхность свободной энергии и уравнение состояния сегнетоэлектрика" "Специальный практикум по сегнетоэлектрикам" (в соавторстве с А.Л. Ходаковым).

Абрам Лазаревич Ходаков (1912-1962) (рис.5) после смерти Евгения Васильевича продолжил работы по физике диэлектриков в Ростовском государственном университете. Он руководил кафедрой экспериментальной и теоретической физики (1947-1962), явился одним из создателей научного направления в области физики сегнетоэлектриков. «Специальный практикум по сегнетоэлектрикам» (1957) под редакцией Н. С. Новосильцева и А. Л. Ходакова долгое время был незаменимым источником для научно-исследовательских лабораторий страны.

После смерти А.Л.Ходакова кафедру экспериментальной и теоретической физики возглавил профессор Евгений Григорьевич Фесенко (рис. 6). Евгений Григорьевич окончил в 1941г физико-математический факультет Ростовского университета, где его учителями были профессора Е.В. Богословский и В.С. Тверцын и доцент Н.С. Новосильцев, и инженерный бронетанковый факультет Военной академии механизации и моторизации РККА в 1942г. В РГУ работал с 1949г, научным сотрудником НИФМИ, доцентом, заведует кафедрами теоретической и



Рисунок 4. Николай Сергеевич Новосильцев



Рисунок 5. Абрам Лазаревич Ходаков

экспериментальной физики, физики диэлектриков, кристаллофизики и структурного анализа (1963 - 1988) и директором института физики (1973 - 1989). Кандидатскую диссертацию "Кристаллическая структура цоизита" защитил в 1954г, а докторскую - "Исследование семейства перовскита" - в 1973г. Ученое звание профессора присвоено в 1973г. Основные направления научной деятельности посвящены установлению закономерных связей: химический состав - атомная структура - надатомная (двойниковая и доменная) структура - физические свойства, синтезу и исследованию новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков и разработке новых активных материалов. Лауреат Государственной премии СССР (1975), Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Заслуженный профессор РГУ. Автор более 500 научных работ, в том числе монографий "Семейство перовскита и сегнетоэлектричество", и соавтор монографий "Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов", "Новые пьезоэлектрические материалы" и других. Имеет более 200 авторских изобретений и патентов. Среди его учеников 6 докторов и более 30 кандидатов наук.



Доктор физико-математических наук, профессор, ветеран Великой Отечественной войны, кавалер орденов Отечественной войны первой и второй степени, Красной Звезды и Трудового Красного Знамени, медалей «За боевые заслуги», лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, заслуженный профессор Ростовского госуниверситета, директор НИИ физики РГУ, известный ученый-физик, кристаллофизик, кристаллохимик, материаловед... Евгению Григорьевичу Фесенко было бы сейчас 90 лет. Юбилей отмечался научной общественностью в здании его любимого НИИ физики ЮФУ.

возникновения в них особых свойств, которые он кратко сформулировал как «состав – структура – свойства – применение». Они стали лейтмотивом его научной мысли. Были обнаружены новые семейства соединений. Результаты исследований были отражены в монографии «Семейство перовскита и сегнетоэлектричество». Колоссальный собственный и мировой опыт получения и применения монокристаллов, керамики и тонких пленок был обобщен в монографиях «Физика тонких сегнетоэлектрических пленок», «Новые пьезоэлектрические материалы», «Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов».

В 1975 году за цикл работ

физику: ядерную, твердого тела, оптическую и рентгеновскую спектроскопию, радиофизику, физику ионосферы, космическую и астрофизику.

Немало времени профессор Е.Г. Фесенко отдавал развитию международных связей. Был экспертом ЮНЕСКО, сотрудничал с польскими учеными, участвовал в конференциях в Чехии, Японии, Франции, Англии, Швейцарии, Югославии, США и Испании. Долгое время был членом бюро Научного совета АН СССР по физике диэлектриков и сегнетоэлектриков, Технического совета Минвуза РСФСР, председателем Отделения физики и атомной энергетики Северо-Кавказского научного центра высшей школы.

Имя профессора Е.Г.Фесенко открывает двери американских лабораторий

Сотрудники Департамента акустики и вибраций государственного Университета штата Пенсильвания (PSU) показали гостям из НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета новейшие разработки в пьезотехнике и нанотехнологиях. Ученые ЮФУ познакомились с выдающимся ученым и изобретателем профессором Е. Кроссом. Рассказывает директор-главный конструктор НКТБ «Пьезоприбор» профессор А.Е. Панич.

— В университет нас пригласил директор Департамента акустики и вибраций профессор В. Чен. По программе повышения квалификации нам предстояло установить тесные контакты в образовательной и научной деятельности, узнать о новых разработках современных технологий, компонентах образовательного процесса.

Этот университет – градостроительный учебно-научный технологический комплекс. У него свой аэропорт. Старон на 150 тысяч человек – пятый по величине в мире. На соревнованиях по американскому футболу ода съезжаются все Америка.

Структура PSU состоит из департаментов естественно-технического, гуманитарного и медицинского направлений. Последнее представляет Институт здоровья человека. Наибольшие доходы приносит юридический и экономический факультеты. Не менее популярны факультеты подготовки специалистов в области IT, механики, электроники и пьезотехники.

Департамент акустики и вибраций является центром американской пьезотехники. Его научный руководитель – профессор Е. Кросс, ученый с мировым именем в области материаловедения и пьезоэлектрических устройств.

Я попросил американских коллег познакомить меня с профессором Е. Кроссом, чтобы поговорить с ним о мировых тенденциях развития пьезотехники. Мне объяснили, что это невозможно из-за его преклонного возраста. Уже пять лет он не встречается даже с журналистами. Тогда я попросил передать мату науку, что с ним хотел бы встретиться ученик профессора Е.Г. Фесенко из РГУ. Услышав об этом, профессор немедленно пригласил нас. Принимавший нас профессор В. Чен был весьма удивлен.

Рисунок 6. Фрагмент статьи в газете Академия»

Еще одну группу исследователей в области физики диэлектриков после смерти Е.В.Новосильцева и А.Л.Ходакова возглавил ученик Е.В.Новосильцева Олег Иосифович Прокопало (1922-1991). Олег Иосифович окончил в 1950г оду Ростовский университет и аспирантуру. Защитил в 1953г кандидатскую диссертацию "Электропроводность и медленные поляризации в керамике титаната бария", а в 1980г - докторскую диссертацию "Электропроводность и медленные поляризации оксидов семейства перовскита". Ученое звание профессора присвоено в 1982г. Заведовал лабораторией НИФМИ, был первым деканом физического факультета, заместителем директора НИИ Физики по научной работе.



Рисунок 7. Олег Иосифович Прокопало

Основное направление его научной работы - исследования механизмов электропроводности и медленных поляризаций в соединениях кислородно-октаэдрического типа. Создал школу исследователей диэлектрических и полупроводниковых свойств сложных оксидов. Автор более 300 научных работ, в том числе 3 монографий, среди которых "Титанат бария" (соавторы

Е.Г.Фесенко и др.) и более 60 авторских свидетельств. Подготовил 4 докторов и 16 кандидатов наук (рис.7).

В 1946–49 гг. заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики РГУ доцент Н.С.Новосильцев и его ученик доцент А.Л.Ходаков организовали на кафедре и в лаборатории диэлектриков Научно-исследовательского физико-математического института (НИФМИ) РГУ получение и исследование сегнетоэлектрической керамики и кристаллов. С 1950 г. при поддержке академиков А.Ф.Иоффе и Б.М.Вула исследования сегнетоэлектриков значительно расширились и приобрели комплексный характер. Велись теоретические исследования электрических свойств растворимости двойных и тройных оксидов в расплавах (Н.С.Новосильцев, А.Л.Ходаков) с целью выращивания монокристаллов (И.Н.Беляев, М.Л.Шолохович), технологические исследования (М.С.Шульман), исследования структуры фазовых переходов и доменного строения (Е.Г.Фесенко), рентгеноспектральные исследования (М.А.Блохин), разрабатывались измерительные приборы (О.П.Крамаров), а экспериментальные мастерские университета (ликвидированы в 1991 г.) изготавливали уникальные установки и приборы для физических исследований. С 1959 г. в СССР началось интенсивное становление пьезотехники, связанное с возрастающими потребностями развивающихся отраслей промышленности. Выпуск серийной продукции начал осуществляться на заводах, имеющих крупные пьезокерамические производства (г. Волгоград, Витебск, Ухта). Теоретические и экспериментальные исследования проводились в Ростове-на-Дону (РГУ), Москве (НИФХИ им. Карпова), Донецке (ВНИИРеактивэлектрон). Дальнейшее развитие пьезотехники требовало углубленных специализированных исследований. С этой целью Минмаш СССР совместно с МинВУЗом РСФСР в 1966 году создали отраслевую научно-исследовательскую лабораторию пьезоматериалов и пьезопреобразователей (ОНИЛПП), которую возглавил Олег Павлович Крамаров. Лаборатория стала первой попыткой связать университетскую науку с конкретными нуждами промышленности. Возглавил молодой и активно развивающийся коллектив ОКБ «Пьезоприбор» (с 1990г. НКТБ «Пьезоприбор») Олег Павлович Крамаров, кандидат физико-математических наук (рис.8). Талантливый ученый, инженер-исследователь, конструктор и изобретатель, вместе с сотрудниками и учениками он разрабатывал концепцию внутреннего поля сегнето-пьезокерамики, принципы конструирования высокостабильных пьезопреобразователей, развил методы исследования поляризации, создал промышленные установки для поляризации и исследовательское оборудование.

В 1970 году по постановлению Совета Министров СССР и ЦК КПСС при Ростовском университете создан на базе научно-исследовательского физико-математического института НИИ Физики, в котором исследования по физике диэлектриков в настоящее время проводятся в отделах



Рисунок 8. Олег Павлович Крамаров

интеллектуальных материалов и нанотехнологий, кристаллофизики, теоретической физики, отделении сегнетоэлектрических материалов, приборов и устройств.

В настоящее время на физическом и химическом факультетах ЮФУ, в НИИфизики, НИИ ФОХ, в Академии высоких технологий и пьзотехники работает большой коллектив преподавателей, научных сотрудников и инженеров, проводящих исследования в области физики диэлектриков, сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков, мультиферроиков; развивающих научные концепции в этих направлениях и разрабатывающих на этой основе приборы и устройства. Фундамент для подготовки в Южном федеральном университете бакалавров и магистров по направлениям физика; техническая физика; химия, физика и механика материалов; нанотехнологии и микросистемная техника заложен именно развитием за эти сто лет физики диэлектриков.

О “СТАНОВЛЕНИИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ” ПО Р. КАНУ И РАЗВИТИИ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск
e-mail: Verhoturov36@mail.ru*

А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, Л.А. Коневцов

Представлен критический анализ монографии известного учёного в области физической металлургии Р. Кана “Становление науки о материалах”. Показана ошибочность декларированных им положений: 1 – наука о материалах (НМ) возникла в 1950-1960 гг. в США; 2 – основой появления НМ является физика твёрдого тела. Показано, что современная НМ возникла в России в ~ 1869 г. после эпохального открытия Д.И. Менделеева, который систематизировал двухтысячелетний опыт учёных по первоэлементам, что стало началом современной, классической НМ и основой первой парадигмы в НМ – “химический состав элементов → свойства”. Рассмотрены различные этапы развития НМ, начиная с древнейших времён и до наших дней. Утверждается, что материаловедение является одним из этапов НМ. Для каждого этапа приводится соответствующая ему парадигма. Показано, что в связи с возникновением новых глобальных проблем человечества НМ изменяет вектор своего развития в направлении появления нового её раздела, нацеленного на решение этих проблем. Новый этап развития НМ, который предлагается назвать “материалогия”, включает, наряду с классическим материаловедением, также энтропийно-экологический фактор. Возникновение нового раздела НМ – материалогии – подтверждено некоторыми теоретическими разработками, а также реализацией комплекса научно-производственных экологически чистых и низкоэнергетических процессов получения новых материалов из минерального, растительного сырья и отходов горнорудного производства.

Ключевые слова: материалы, развитие науки, материаловедение, физика, химия, сырьё, технология, состав, структура, свойства, энтропийно-экологический фактор.

TO A QUESTION OF FORMATION OF SCIENCE OF MATERIALS (ON MATERIALS OF THE BOOK OF R.KAN'S “THE COMING OF MATERIALS SCIENCE”)

*Institute of Water and Environmental Problems the Far Eastern Branch of the Russian Academy of
Sciences (Russia, Khabarovsk)*

A.D. Verhoturov, I.A. Podchernjaeva, L.A. Konevtsov

The reviewing of the monography of the known scientist in the field of R.Kan's physical metallurgy “The Coming of Materials Science” is presented. The inaccuracy of the positions declared by it is shown: 1 - the science about materials (SM) has arisen in 1950-1960 in the USA; 2 - a ground of occurrence of SM is the solid-state physics. It is shown that modern SM has arisen in Russia in ~ 1869 after D.I.Mendeleev's epoch-making opening which systematised two-thousand-year experience of scientists on initial elements that became a kickoff modern, classical SM and a basic foundation of the first paradigm in SM - “a chemical compound of elements → properties”. Various stages of development in SM, since the most ancient times and are considered up to now. Affirms that the materials technology is one of SM stages. For each stage the paradigm corresponding to it is resulted. It is shown that in connection with occurrence of new global problems of mankind of SM changes a vector of the development in a direction of occurrence of its new section aimed at the decision of these problems. The new stage of development in SM which it is offered to name “materialogy”, include, along with classical materials technology, also the entropic-ecological factor. Occurrence of new section of SM - materialogy - is confirmed by some theoretical workings out, and also realisation of a complex research-and-production non-polluting and low-power-intensive processes of reception of new materials of mineral, vegetative raw materials and a waste of mining manufacture.

Keywords: materials, science development, science of materials, physics, chemistry, raw materials, structure, properties, the entropic-ecological factor.

Введение.

В 2011 г. появился перевод с английского на русский язык монографии известного учёного в области физической металлургии Р. Кана “Становление материаловедения” (The coming of materials science) [1]. Перевод названия книги выполнен неточно. Следует именовать книгу Р. Кана, как “Становление науки о материалах”, что собственно и соответствует её содержанию.

Следует отметить, что смысловая нагрузка терминов “наука о материалах” (НМ), который употребляются в англоязычных странах и “материаловедение”, употребляемого в России и Германии, значительно отличается по своему содержанию при изучении процесса становления НМ. Тем ни менее, в отечественной научной литературе эти два понятия являются синонимами, что искажает их смысл и создаёт затруднение в изучении НМ, её разделов (этапов), в том числе материаловедения.

Материаловедение – это современный, промежуточный этап развития НМ, но не первый и не последний. Р. Кан утверждал, что именно американские учёные “положили начало той науки о материалах, которая пришла в Америку, а затем распространилась по всему миру” [1, с. 25], при этом распространение её в других странах “было отсрочено, по меньшей мере, на десятилетия [1, с. 20]. Р. Кан заявляет: “Материаловедение (Material Science) возникло в Соединенных штатах Америки примерно в 1950-х годах. Так стала называться новая концепция, уходящая корнями в металлургию” [1, с. 20]. Не вдаваясь в историю металлургии, следует отметить, что великие химики В.В. Бирингуччо (1480-1539 гг.) и Г.П. Агрикола (1494-1555 гг.), которых вскользь упоминает Р. Кан [1, с. 112], открыли путь к современной физической металлургии. Полезно бы вспомнить, что новая концепция уходит корнями не только в металлургию, но и в алхимию и затем – в химию. По убеждению Р. Мейла [2]: “на основании исторических документов можно заключить, что химия как наука выросла из недр практической металлургии. Отличить учёных, занимающихся проблемой получения металлов, от химиков в те времена было практически невозможно” (XIV-XVIII века).

Согласно Р. Кану традиционная НМ развивалась (естественно, в США и Англии) в рамках нескольких дисциплин – физики твёрдого тела, металлургии, химии полимеров, неорганической химии, минералогии, технологии стекла и керамик [1, с. 21]: “Такое искусственное разделение науки на отдельные части препятствует развитию науки о материалах и технологий”. В связи с этим Р. Кан далее утверждает: “...наука о материалах возникла как разновидность синтеза металлургии, физики твёрдого тела и физической химии” [1, с. 38], причем “Сначала металлургия, потом физика, и наконец, наука о материалах” [1, с. 28]. Таким образом, Р. Кан считает, что НМ впервые зародилась в США, а потом с большим опозданием распространилась по всему миру. При этом корни НМ исходят от металлургии, и подключение к ним физики привело к зарождению новой науки – НМ.

Эти утверждения во многом спорные. Они возможно и отражают процесс становления НМ в США, Англии, но не в России. В предисловии редактора к русскому изданию монографии Р. Кана проф. В.Н. Чувильдеев отмечает: “Не следует судить по ней о достижениях наших соотечественников – их результаты практически не представлены” [3]. Справедливо отметил академик Ю.Д. Третьяков: “Читатель найдёт в книге тысячи имён таких исследователей, но к сожалению нет имён Н. Курнакова, А. Бочвара, А. Прохорова, И. Басова, С. Конобеевского, В. Трефилова и многих отечественных учёных, без которых невозможно представить историю наук о материалах” [4]. Однако нельзя согласиться с выводами Ю.Д. Третьякова о том, что при жизни Р. Кана “Наука о материалах превратилась из “хилого ростка” в самостоятельную дисциплину” [4]. НМ не была “хилым ростком” (во всяком случае, в России), она эволюционировала от идей великих греков к таблице Менделеева, от металлографии к металловедению, а затем к материаловедению и этот путь не закончен и не закончится, пока существует человечество. По мнению проф. В.Н. Чувильдеева “русские и западные учёные шли параллельными курсами, но к сожалению, в силу известных причин, мало взаимодействовали” [3]. Действительно, были одни и те же объекты исследований, стратегические цели и задачи, но методологические системы, научные подходы, парадигмальные и концептуальные основы, на наш взгляд, – разные.

Цель работы – на основе анализа литературных сведений по истории становления и развития НМ в древней Греции, англоязычных странах, в СССР и России сформулировать основные периоды, этапы и парадигмы НМ, а также стратегию её развития с учётом современных глобальных проблем человечества (ГПЧ), определяемых энтропийно-экологическим фактором.

1. Развитие НМ в англоязычных странах.

В отличие от Р. Кана Р. – Мейл [2] и С. Смит [5] утверждают, что “наука о материалах такая же древняя, как и философия, и наука вообще”. Сама НМ, по существу, зародилась одновременно с цивилизацией человечества. В работе [2, с. 11] отмечается: “прослеживается развитие физической металлургии с древнейших времён”. Не учитывая этого, Р. Кан, как уже отмечалось, утверждает, что НМ возникла в США в начале 1950-х годов. Однако, по словам В. Кинджера: “в 1950 году ещё не существовало ни материаловедения, ни керамики, ни большей части того, что мы считаем технологиями получения материалов” [1, с. 24]. Да и сам Р. Кан в другом месте монографии отмечает, что материаловедение появилось в 1960-е годы: “с 1932 г. в нём была представлена металлургия, а в 1960-х её постепенно заменила наука о материалах” [1, с. 72]. Таким образом, утверждается, что НМ, по существу, возникла в США в 1960-х годах.

По утверждению Р. Кана впервые термин НМ “в названии университетской кафедры появился в Северо-Западном университете, недалеко от Чикаго”, в котором “традиционно наука о материалах развивалась в рамках нескольких отдельных дисциплин – физики твёрдого тела, металлургии стекла и керамик” [1, с. 20-21]. Возникает вопрос – где же минералогия, кристаллография, химия, металлография, металловедение, физическая химия?

Следует отметить, что в Массачусетском технологическом институте только в 1967 г. после многочисленных дискуссий название кафедры “металлургия” изменилось на “металлургия и наука о материалах” [1, с. 25]. Только в 1974 г. после “резких дебатов” кафедра стала называться “наука о материалах и инженерии материалов” [1, с. 25].

“В Европейских университетах до 1960-х годов наука о материалах (material science) не преподавалась” [1, с. 25]. Р. Кан был первым, начавшим преподавать и организовывать исследования в области НМ в Великобритании в качестве профессора НМ в университете Сассекса (1965-1981). Р. Кан писал: “...исследователь в области наук о материалах должен иметь дело с несколькими уровнями организации материи, каждый из которых подкреплён предыдущим” [1, с. 544]. Можно согласиться с выводом Р. Кана, но важнейшим уровнем организации материи являются первоэлементы, о которых автор не упоминает.

Р. Кан, явно недооценивая научный подход к формированию НМ, исключил рассмотрение ряда этапов в процессе её развития. Так, в англоязычной научной литературе до появления формулы: “металлургия → физика твёрдого тела → НМ” существовал известный раздел в НМ – “физическая металлургия”. Ещё в 1965 г. в Амстердаме под редакцией Р. Кана вышел фундаментальный труд “Physical metallurgy” [6] и в 1967-68 гг. перевод [7]. Среди многочисленных работ по этой теме следует отметить монографию “Физическая металлургия” Б. Чалмерса [8], на которую неоднократно ссылался Р. Кан в своей монографии. По данным Б. Чалмерса по направлению “Физическая металлургия” ежегодно публикуется до 1200 статей [9, с. 10]. Однако Р. Каном этот раздел в становлении НМ не учитывается. По нашему мнению, термин “физическая металлургия” (Physical Metallurgy) является неудачным, в отечественной литературе не используется и справедливо заменяется термином “металловедение” (либо “металлофизика”).

Следует отметить, что металлургия – область науки и техники, отрасль промышленности, охватывающая процессы получения металлов из руд и других материалов, а также процессы, сообщаемые металлам и их сплавам свойства, соответствующие их назначению. К ней относят также процессы подготовки руд: дробление, измельчение, обогащение, окучивание и т.д. [10]. Предполагать, что физическая металлургия изучает все физические процессы НМ – крайне смелое утверждение. Физическая металлургия (в англоязычной интерпретации), а по существу – физическое металловедение, решает только часть проблем металлургии; значительную долю этих проблем решает химия и физикохимия. В [11] справедливо отмечено, что прогресс в получении материалов связан с практическим применением химии. “Вплоть до недавнего времени (примерно до 1930) химики вносили гораздо больший вклад в науку о материалах, чем физики” [11, с. 12]. После появления материаловедения этот вклад только увеличился с появлением “органического материаловедения”. Неверно также утверждение, что “физическая металлургия и металлургия – синонимы” [1, с. 115] (в русском переводе, который приводится в книге, – выражения “металловедение” и “металлургия” – синонимы). Сказанное ещё раз подтверждает, что в НМ назрела необходимость единого подхода к проблеме её изучения, становления, развития, определения этапов. Это требует рассмотрения истоков появления наук, предшествующих НМ,

что попытался сделать Р. Кан [1, с. 36-164], предложив методологическую формулу “металлургия→ физика твёрдого тела→ НМ”.

Р. Кан вначале рассматривает дисциплины, предшествующие НМ, а затем её истоки, что по нашему мнению нелогично [1, главы 2, 3]. К дисциплинам, предшествующим появлению НМ, Р. Кан относит: 1) Возникновение физической химии. 2) Истоки технической химии. 3) Науку о полимерах. 4). Коллоиды. 5). Физику и химию твёрдого тела. 6). Механику сплошных сред. Такой перечень дисциплин, предшествующих появлению НМ, является некорректным. Во-первых, нет таких дисциплин “возникновение физической химии”, “истоки технической химии”. Во-вторых, следующая глава посвящена истокам возникновения НМ, и нет надобности считать “истоки технической химии” предшествующей дисциплиной. В-третьих, в перечне дисциплин нет “металлургии”, что противоречит его же методологической формуле. Можно предположить, что Р. Кан не считает металлургию научной дисциплиной.

В главе 3 “Истоки науки о материалах” автор справедливо замечает, что: “...наука о материалах и другие современные дисциплины возводят своё происхождение к великим древнегреческим философам” [1, с. 73]. Однако, ограничившись упоминанием ряда великих древнегреческих философов, Р. Кан сразу же переходит к некоторым научным достижениям XIX-XX веков, прерывая связь времён. Р. Кан рассматривает три предпосылки возникновения НМ, связанные с развитием понимания следующих физических концептов: 1) Атомы и кристаллы. 2) Фазовое равновесие. 3) Микроструктура. “К некоторым другим источникам” автор относит традиционную металлургию и физическую металлургию, полиформизм и фазовые превращения, дефекты кристаллической решётки, кристаллохимию и физику кристаллов, физическую минералогию и геофизику. Особое значение придаётся роли физики твёрдого тела, чему посвящается заключительный раздел главы 3.

Интерес представляет подраздел “традиционная металлургия и физическая металлургия” (русский перевод в книге: “традиционная металлургия и металловедение”), т.к. начальным этапом развития НМ Р. Кан считал металлургию. Однако в монографии автор не рассматривает металлургию как самостоятельную научную дисциплину. Отмечается, что до конца XIV-го века металлургия оставалась ремеслом [1, с. 112].

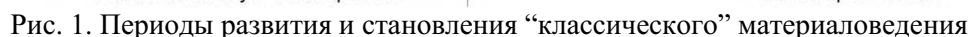
Очень кратко Р. Кан просматривает путь, который ведёт от В.В. Бирингуччо и Г.П. Агриколы к современной НМ, в основном отмечая ошибки на этом пути (флогистон, “чистота материала”). Особенно автор отмечает работу У. Розенхайна [12], которая “означала превращение научной металлургии из ветви прикладной химии в раздел прикладной физики” [1, с. 115]. Красной нитью в работе Р. Кана проходит мысль о том, что металлургия стала наукой после того, как появилась физическая металлургия, а НМ – после присоединения к металлургии физики твёрдого тела. Тем ни менее, автор не относит металлургию к дисциплинам, предшествующим появлению НМ, ей отводится роль второстепенного источника её появления. В этом случае методологическая формула Р. Кана ещё более упрощается: “физика твёрдого тела→ НМ”, что не соответствует принципам, целям и задачам НМ.

Действительно, использование достижений физики, её методов и подходов к любой естественной науке поднимает её на новый уровень развития, но НМ возникла ещё до появления физики твёрдого тела и прошла в своём становлении и формировании ряд последовательных этапов, имеющих свои парадигмы, без рассмотрения которых нельзя понять её стратегию развития.

2. Становление НМ в России и СССР.

2.1. Роль Д.И. Менделеева в становлении НМ.

По-существу, современная, классическая НМ возникла в России с 1869 г. после открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона, Периодической системы элементов. Работая над “Основами химии”, он открыл один из фундаментальных законов Природы – Периодический закон химических элементов. Открытие Д.И. Менделеевым Периодического закона стало одним из выдающихся открытий человеческой мысли в области химии, физики со дня их основания. Применительно к НМ была сформулирована первая научная парадигма, положившая начало первому этапу в становлении новой дисциплины после инкубационного его развития (рис. 1). Она гласила, что свойства простых тел и свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.



Однако, несмотря на ценную информацию, которая необходима для изучения и дальнейшего развития НМ, содержание списков вызывает ряд вопросов, связанных с тем, что некоторые основополагающие достижения выдающихся российских учёных не нашли в нём отражения, либо представлены в искажённом виде.

НМ до начала XX в. состояла преимущественно в совершенствовании железоуглеродистых, легированных сталей, а также в открытии новых элементов и их исследовании. В связи с потребностями промышленности и других отраслей хозяйства в новых материалах с более высоким уровнем свойств, возникала проблема выбора и усовершенствования материалов для практических нужд. Необходима была концептуальная схема выбора и создания материалов, отработанная на модельных материалах. Разработка первой концептуальной основы (парадигмы) в НМ должна базироваться на установлении закономерностей взаимосвязи свойств с химическим составом вещества, прежде всего, для модельных материалов (однокомпонентных), а не на установлении таких закономерностей для чугунов и сталей.

Впервые в мировой науке Д.И. Менделеевым была чётко установлена связь атомных весов и химического состава элементов, это был величайший научный подвиг – прорыв в НМ, с которого началось прогнозирование свойств веществ. Появилась первая концептуальная основа, модель постановки проблем и их решений – парадигма Менделеева: “химический состав элементов → свойства” (рис. 3).

В работе “Общий характер диалектики как науки” Ф. Энгельс писал, что Д.И. Менделеев “совершил научный подвиг” (архив К. Маркса и Ф. Энгельса, кн. 2-я, с. 227). Л. Троцкий в докладе IV Менделеевскому съезду 17.09.1925 г. озвучил: “Логика периодической системы, хотя и перестроенной в дальнейшем, оказалась сильнее консервативных ограничений, которые хотел в неё внести её собственный творец... Через Периодическую систему Менделеева, через химию радиоактивных веществ диалектика празднует свою самую замечательную победу!” [19, с. 15].

You Voted, We Counted: The 50 Greatest Moments in Materials, Part II: Nos. 1–10

James J. Robinson



After months of speculation and participation, it is time to reveal the ten greatest materials moments.

On the following pages, you will find not only the final rankings, but an intriguing table showing differing perspectives on the top ten based on selected demographic groups.

A word about the original artwork: It was created by TMS's David Rasel, who drew stylistic inspiration from the etchings in Georgius Agricola's *De Re Metallica*. David's mix of anachronism, whimsy, and technical/historical artistic license adds a memorable stamp to the proceedings.

James J. Robinson is editor of JOM.

Greatest Materials Moments

Rank	Moment
1	1864: Dmitri Mendeleev devises the Periodic Table of Elements.
2	(estimated) 3500 BC: Egyptians smelt iron (perhaps as a by-product of copper refining) for the first time, using tiny amounts mostly for ornamental or ceremonial purposes.
3	1948: John Bardeen, Walter H. Brattain, and William Shockley invent the transistor.
4	(estimated) 2200 BC: The peoples of northwestern Iran invent glass.
5	(estimated) 1668: Anton van Leeuwenhoek develops optical microscopy capable of magnifications of 200 times and greater.
6	1755: John Smeaton invents modern concrete (hydraulic cement).
7	(estimated) 300 BC: Metal workers in south India develop crucible steel making.
8	(estimated) 5000 BC: In and around modern Turkey, people discover that liquid copper can be extracted from malachite and azurite and that the molten metal can be cast into different shapes.
9	1912: Max von Laue discovers the diffraction of x-rays by crystals.
10	1856: Henry Bessemer patents a bottom-blown acid process for melting low-carbon iron.

Moment 1

**Dmitri Mendeleev
devises the
Periodic Table
of Elements.**

*Introduces the ubiquitous
reference tool of materials
scientists and engineers.*

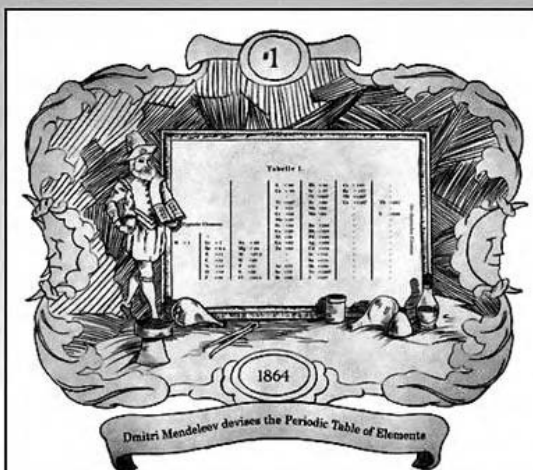


Рис. 2. Страница 14 журнала “JOM”, 2007, март

2.2. Роль российских и советских учёных в становлении НМ.

Общеизвестны первые работы по использованию и исследованию структурных превращений металлов в России. Так, работы, выполненные П.Г. Соболевским в 1826 г. привели к возрождению порошковой металлургии, секреты которой хранились в древности жрецами Индии, Египта, Инков. Его работы привели к производству в России изделий порошковой металлургии в промышленных масштабах. Исследования структуры металлов под микроскопом, выполненные П.П. Аносовым в 1831 г., впервые разработавшим и использовавшим травители шлифов, привели к возрождению в России производства дамасской стали и изданию его знаменитого труда “О булатах” (1841). Однако систематические работы по изучению структуры сталей были выполнены Д.К. Черновым и затем его современником Г.К. Сорби, которых по праву можно считать основателями второй научной парадигмы “структура→ свойства” сталей, что стало основой создания нового раздела НМ – металлографии.

В конце XIX и начале XX вв. проявились специфические особенности развития НМ, связанные с преимущественным использованием стали и чугунов. Потребности практики – полу-

чение сталей и чугунов с высоким уровнем свойств – стали основной темой научных исследований. Использование оптических микроскопов (а развитие любой науки определяется появлением новых идей и новых методов исследования) для изучения структуры сталей и чугунов позволило установить значительное её влияние на свойства материалов (исследования Реомюра, П.П. Аносова, Сорби, Д.К. Чернова, А. Совье и др.). Значительный вклад в изучение структуры сталей и чугунов позволил учёным Сорби и Чернову сформулировать новую парадигму в развитии НМ “структура→ свойства” (рис. 3). Исследования в этом направлении значительно повысили свойства железоуглеродистых сплавов и позволили Ф. Осмону предложить новую дисциплину в области НМ – металлографию. На основе этой парадигмы появился первый раздел “классической” НМ – металлографии – науки о структуре металлов и сплавов. Появление металлографии было связано напрямую с требованием металлургической практики не только по получению материалов с заданной микроструктурой, но и контролем качества материала. Основными методами металлографии являлись микроструктурный и термический анализы. Впервые были установлены численные зависимости химического состава и свойств элементов. При этом исследования по методологической схеме “химический состав→ свойства” хотя и проводились, но были второстепенными в связи с монополией одного элемента – железа и его сплавов. В России при Императорском московском техническом училище (ИМТУ) А.М. Бочвар в 1908-1909 гг. создал лабораторию металлографии и начал читать курс металлографии. Первые металлографические исследования, писал Мейл Р.Ф., “начал П.П. Аносов, который в 1841 г. за тринадцать лет до исследований Г.К. Сорби изучал под микроскопом образец дамасской стали” [2, с. 14]. Д.К. Чернов ещё в 1868 г. опубликовал известную работу [20], положившую начало современной металлургии и установил взаимосвязь структуры и свойств стали, открыл “критические точки” температуры, при которых происходят фазовые превращения. А. Совье справедливо назвал Д.К. Чернова “отцом металлографии”. Как отмечал Е.М. Савицкий, ещё в 1899 г. на заседании химического отдела Русского химического общества была учреждена “Металлографическая комиссия под председательством Д.К. Чернова” [21]. Таким образом, парадигмой металлографии стала взаимосвязь преимущественно структуры железоуглеродистых материалов с их свойствами: “структура→ свойства”.

Впоследствии металлография нашла широкое применение в США. По данным А. Совье [22], в 1912 г. в США проводились металлографические исследования, в основном только для экспертизы металлов и сплавов, в более чем двухстах лабораториях больших промышленных фирм. В то же самое время металлография в России преподавалась фактически в каждой научной или технической школе. К сожалению, Р. Кан этот начальный этап в развитии НМ не обозначил, хотя и называет микроструктуру третьей опорой своего треножника (другие опоры – атомы и кристаллы; фазовые равновесия) [1, с. 101].

В начале XX века появился ряд новых методов исследования состава, структуры и свойств металлов, при этом исключительную роль в развитии НМ сыграл рентгеноструктурный анализ. Кроме того, появились новые объекты исследования – многочисленные сплавы на основе Al, а также Fe, Cu, других металлов. Это стимулировало в пределах развития металлографии появление новой парадигмы “состав материала→ свойства” (рис. 3).

Третьим этапом была парадигма “состав вещества→ свойства” Н.С. Курнакова – основателя физико-химического анализа, но уже не элементов, а соединений (рис. 3). Появилось множество диаграмм состояний, позволяющих прогнозировать некоторые свойства соединений и устанавливать режимы их термической обработки [23]. Н.С. Курнаков в этом направлении сыграл выдающуюся роль, он создал самопишущий пирометр (1903 г.), с использованием которого изучил ряд двойных металлических систем, что послужило основой созданного им физико-химического анализа. Впервые этот термин прозвучал на II Всероссийском съезде деятелей по горному делу, металлургии и машиностроению в 1913 г. В 1918 г. в России был создан институт физико-химического анализа во главе с Н.С. Курнаковым. В 1919 г. начал издаваться журнал “Физико-химический анализ”, что стало предтечей новой парадигмы нового раздела в НМ – металловедения, которое, по мнению Е.М. Савицкого [21], представляет особый раздел физики и химического анализа.

Накопившиеся научные знания к 1920 году показали, что содержание НМ вышло за рамки металлографии. При этом главным было появление новых объектов исследования (многочисленных сплавов других металлов). Появление новых объектов и методов исследования ме-

таллов, способов их получения, а также новых идей и теорий способствовало возникновению металловедения, которое появилось в России в 1924-1925 гг. Впервые в 1924 г. профессор И.И. Сидорин начал читать лекции по металловедению.

В связи с этим, на основе металлографии, возник новый раздел НМ – металловедение. Известно, что термин металловедение введён в Германии в двадцатых годах XX века. Хотя в [24, с. 603] утверждается, что ещё с 1919 г. в МИСИС существовала кафедра “термической обработки и металловедения”, руководителем которой был Н.И. Беляев (кафедра существовала при Горной Академии). В МВТУ кафедра “металловедение и термическая обработка” была создана в 1924 г. И.И. Сидориным [13].

В конце 20-х и в 30-е годы XX века условно началось разделение металловедения на теоретическое и практическое. На развитие НМ значительное влияние оказывала общая и неорганическая химия, которая стала основой физической химии, далее металлофизики и физики твёрдого тела. Е.М. Савицкий справедливо отметил, что: “металловеды в своих исследованиях опираются на фундамент современной науки: данные о строении вещества, квантовую физику, периодический закон Д.И. Менделеева, термодинамику и физическую химию, физику твёрдого тела” [21, с. 36].

Существование двух парадигм в НМ: “состав→ свойства” и “структура→ свойства” не способствовало дальнейшему развитию НМ. Как писал И.В. Тананаев [25, с. 14]: “Следует сказать, что в ряде современных исследований... в явном и неявном виде признается необходимость “структурного дополнения” к двухчленной формуле Н.С. Курнакова. Таким образом, возникла потребность объединить парадигмы Курнакова и Чернова-Сорби. В 1939 г. И.В. Тананаев предложил новую парадигму в НМ: “состав→ структура→ свойства” [25].

Однако уже в 40-50 годы XX в. в рамки металловедения не укладывались новые данные по составу, структуре, свойствам новых материалов, всё большее использование находили неметаллические материалы (керамика, стекло, др.). Возникла необходимость в рамках нового раздела НМ исследовать не только металлы, но и неметаллы, то есть появилась потребность в материаловедении. Особенно эта потребность возникла в связи с “революцией полимеров”, которой Р. Кан посвятил целую главу [1, с. 313-350].

В связи с этим, ещё в 1930 г. в МВТУ им. Н.Э. Баумана был издан профессором И.И. Сидориным учебник “Материаловедение” [13], однако кафедра “металловедение” была переименована в кафедру “материаловедение” только в 1958 г., но это раньше, чем в США [1, с. 21]. А лекции по материаловедению в МВТУ начали читать ещё в 1925 г. на базе кафедры “металловедение” – первой кафедры такого рода в мире.

Переход от металловедения к материаловедению проходил без особых осложнений, революционных низвержений прежних положений и устоев науки – металловедение стало частью материаловедения. Кроме развития материаловедения в высших учебных заведениях, становление и развитие НМ осуществлялось как в отраслевых, так и в академических институтах СССР. “Согласно циркуляру от 5 апреля 1943 г. на базе Строительного института, Института металлотехники и Физической мастерской (бывший Институт физики АН) образован Краевой Институт исследования материалов” в г. Киеве [26, с. 76]. А в 1965 г. в г. Киеве был основан Институт проблем материаловедения на базе Института металлокерамики и специальных сплавов АН УССР. Институт возглавлял известный учёный академик И.Н. Францевич, а с 1973 г. академик В.И. Трефилов. Таким образом, когда в Британии была создана первая кафедра НМ, в СССР существовал академический Институт проблем материаловедения, достижения которого были широко известны специалистам [27].

По мнению Ч.П. Копецкого [28] “понятие ...материаловедение” практически означало “металловедение”. С другой стороны, согласно П.А. Ребиндеру [29]: “Новое активное направление науки о материалах призвано, очевидно, заменить противоречащее всем нашим представлениям о науке направление, носившее явно устаревшее название “материаловедение”. Таким образом, когда в США и Западных странах только начали формировать “материаловедение” (Science of materials), в СССР уже некоторыми учёными такое определение материаловедения признавалось устаревшим, что в дальнейшем оказалось справедливым. С появлением материаловедения все в большей мере делался акцент не на изучение состава, структуры и свойств материала, а на его получение. В связи с этим одним из крупнейших материаловедов

Г.В. Самсоновым [30] была изменена парадигма металловедения с учётом технологии получения материала: “состав→ технология→ структура→ свойства” (рис. 3).

В связи с этим необходимо отметить основные задачи НМ для решения основной её цели – создание материалов с заданными свойствами, сформулированные академиком И.Н. Францевичем [31]: 1) обмен информацией, имеющей решающее значение в практике и теории получения материалов; 2) создание веществ с хорошо изученными по строгим физико-химическим закономерностям свойствами (модельных материалов); 3) развитие физики твёрдого тела, в том числе прогнозирования (моделирования) материалов; 4) важнейшей предпосылкой к осуществлению синтеза материалов с заданными свойствами является наличие достаточно гибкой и универсальной технологической схемы их производства, как например, порошковой металлургии. Отмечая значительную роль в создании материалов с заданными свойствами физики твёрдого тела, И.Н. Францевич более широко рассмотрел эту проблему, хотя и не упомянул развитие физической химии, которая успешно развивалась в руководимом им институте [31]. К сожалению, ни Р. Кан, ни И.Н. Францевич не могли предсказать новый вектор развития НМ и появление нового его раздела, связанного с необходимостью решения ГПЧ [32]. Наше время характеризуется коренной “перестройкой отношений между человеком и материалами” [33]. Однако ряд отечественных учёных [21, 32] уже заметили важные стороны нового этапа в развитии НМ.

2.3. Основные периоды, этапы и парадигмы НМ.

Р. Кан, как можно предположить, подразделял процесс становления НМ на два этапа: подготовительный (до 1959-1960 гг.) и становление НМ с подключением физики твёрдого тела к проблемам металлургии.

Напротив, Р.Ф. Мейл, работу которого хорошо знал Р. Кан, будучи редактором монографии [2], соавтором в которой был Р. Мейл, считал, что НМ берёт начало с древнейших времён. Он условно разделил НМ на четыре периода: 1) начиная с античных времён до XIX века; 2) XIX век; 3) с 1900 по 1940 годы; 4) с 1940 до наших дней (~2000 г.).

Разделяя в НМ периоды временные и научные, рассматривая технологические достижения в каждом периоде, в том числе и достижения в периоде от античности до 19-го века, Р.Ф. Мейл отмечает: “весьма удивительно какой силой научного предвидения обладали учёные в те далёкие годы” [2, с. 13]. Действительно, идея об атомном строении, предложенная и развиваемая Левкиппом, Демокритом, Эпикуром, а далее Лукрецием, способствовала формированию фундаментальных основ науки, мировоззрения человечества, а также привела к получению атомной энергии. Идея о первоэлементах (Фалес, Анаксимадр, Гераклит, Анаксимен, Эмпидокл, Парменид) привела к эпохальному открытию в науке – открытию Периодического закона Д.И. Менделеева – первой общепризнанной парадигме в НМ [34, 35]. Эти вопросы не затрагивают ни Р. Кан, ни Р. Мейл, хотя без изучения и обсуждения первоэлементов говорить о становлении НМ практически невозможно.

Учение Платона, Аристотеля о четырёхзвенной структуре вещи, создание Аристотелем первого универсального учения – качественной физики, отталкивающегося от представлений о круговом характере всякого движения, наличия у каждой вещи её естественного места и т.д. – привели к созданию современной физики, а в НМ – к циклическому круговороту вещества и материалов во “второй природе” (ЦКВМ) [35, 36], и это учение требует дальнейшего осмысления и развития в НМ. Учение Платона, Аристотеля до сих пор представляет интерес для материаловедов, в том числе и физиков. Следует отметить, что чтение “Тимеи” Платона открыло одному из основателей квантовой механики Э. Гейзенбергу основную идею атомистической концепции яснее, чем всё, о чём он слышал или читал до сих пор [37]. Двух основателей квантовой механики-Шрёдингера и Гейзенберга объединяло, прежде всего, знание древнегреческого языка, любовь к древнегреческой истории и философии, которые оказали значительное влияние на их “теоретизирование” [11]. Таким образом, НМ возникла в древней Греции раньше, чем в США (как утверждает Р.Кан – в 1950-1960 гг.).

В связи с этим необходимо отметить замечание Гейзенберга [37]: “Мне и в голову не могло прийти видеть в естествознании и технике нашего времени мир, принципиально отличный от философского мира Пифагора или Евклида”. Авторам данной статьи “и в голову не могло прийти”, что НМ возникла в США, как это представил Р. Кан.

Что касается временных периодов развития НМ, предложенных Р.Ф. Мейлом [2], они не отражают научной сущности процесса становления этой науки, несмотря на их наглядность: каждый период должен иметь свою общепринятую научным сообществом модель постановки проблем и их решения (парадигму).

Для обозначения каждого нового этапа НМ и стратегии его развития предлагаются следующие начальные условия:

1. Процесс зарождения и развития НМ, состоящий из ряда этапов, начинался в глубокой древности.

2. На каждом этапе происходит обозначение проблемы получения, применения материалов, изучения свойств, технологий переработки руд, появление стратегических идей (атомной, первоэлементов перехода одних элементов в другие, т.д., по этапам).

3. Каждый последующий этап НМ должен иметь свою парадигму, по мере развития должна происходить её эволюция.

4. Основной стратегической целью НМ является создание и получение материалов с заданными свойствами, этому способствует изучение его физико-химической природы.

5. По мере развития человеческой цивилизации непрерывно повышается количество и качество новых материалов, совершенствование уже используемых.

6. Производство новых материалов имеет всё более высокую наукоёмкость и соответствие требованиям новых средств деятельности человека.

7. Возникновение нового этапа НМ связано с появлением новых материалов, новых идей, методов исследования, новых технологий, не создающих проблем экологии и ГПЧ.

С учётом вышесказанного и литературных данных, нами предлагается временная ось становления и развития НМ (рис. 1).

К сожалению, Р. Кан игнорирует методологию науки для описания становления НМ, включающую ряд последовательных этапов и не предлагает её парадигму. Однако обладая громадной эрудицией, Р. Кан справедливо отмечает, что “наука не может функционировать без своего рода внутренней социальной структуры, которая обеспечивает предметную специализацию. Наука подразделяется на дисциплины, каждая из которых – признанная область организованного обучения и исследования... Здесь учёные усваивают теоретические парадигмы ...и разделяют общую традицию исследования” [1, с. 36]. Позиция Р. Кана очень близка к выводам Т.С. Куна, который предложил структуру научных революций и впервые обозначил парадигмы ряда дисциплин в их развитии и, прежде всего, в физике [38]. Р. Кан не предлагает парадигму новой дисциплины – НМ, при этом он говорит о трудностях, утверждая о существовании двух проблем, связанных с “попытками обозначить природу новой дисциплины и время её возникновения”, т.е. парадигмы НМ [1, с. 37-38].

Однако в “Эпилоге” своей монографии Р. Кан приводит схемы компонентных зависимостей: четырёхкомпонентную структуру НМ М.С. Флеминга и шестикомпонентную структуру К.У. Ши, по-своему отражающих парадигмы НМ. Хотя Р. Кан согласен с М.С. Флемингом и К.У. Ши “о важности предложенных ими схем”, далее он пишет: “я по-прежнему убеждён, что центральной компонентой является микроструктура, которая лучше всего выделяет науку о материалах от ряда остальных дисциплин” [1, с. 546]. Таким образом, Р. Кан, сославшись на трудности формирования парадигмы для НМ, исходит из того, что центральной компонентой является микроструктура. Для создания материалов с заданными свойствами этого явно недостаточно.

Однако Р. Кан не догадывался, что в США уже давно “существовала” парадигма НМ (судя по работе [11]). В [11] утверждается, что в “1912 Альберт Сове опубликовал книгу “Металлография и термическая обработка чугуна и стали”, и им будто была введена парадигма “процесс→ структура→ свойства”, которая по сей день остается главной парадигмой науки о материалах”. Странное дело, по словам Р. Кана НМ возникла в США в 1950-1960 гг., а задолго до её появления будто была уже создана парадигма этой науки. Ещё более странным является то, что в своей книге “Металлография и термическая обработка чугуна и стали” [22] А. Сове не приводит никаких сведений о названной в [11] парадигме. Это явное “недоразумение” в очередной раз подтверждает, что некоторые американские учёные переоценивают научные достижения своей страны, вопреки всему объявляя о первой парадигме в области НМ и будто бы её создании впервые в США.

Несмотря на большие возможности и достижения американской науки в области НМ, явно наблюдается преувеличение её влияния на мировую науку.

В 1939 г., исходя из значительного влияния на свойства железоуглеродистых сталей и других материалов, структуры и состава материала, академик И.В. Тананаев [25] предложил трёхзвенную парадигму “состав→ структура→ свойства”, которая стала базовой в материаловедении (рис. 3). Но все предыдущие парадигмы, нацеленные на изучение веществ и материалов и ставшие основой материаловедения, не учитывали потребительские свойства материалов для практических нужд. В начале XX века остро встал вопрос о повышении свойств материалов и создании принципиально новых материалов и технологий их получения, поэтому парадигма Тананаева уже не могла быть фундаментом принципиально нового направления НМ.

Такая парадигма материаловедения была создана в 1975 г. Г.В. Самсоновым: “состав→ технология→ структура→ свойства” (рис. 3), которая стала уже базой новой науки – материаловедения (как мы её называли).

Парадигма нового этапа НМ должна охватить всю совокупность её составляющих звеньев – металлургию, химию, физику, минералогия, кристаллографию, технологию обработки материалов и так далее и представить одной фундаментальной наукой, способной объединить теорию и практику создания материалов с заданными свойствами (рис. 1).

На развитие НМ кардинально влияют ГПЧ, возникшие перед человечеством во второй половине XX века и требующие изменить вектор не только её развития, но и всей науки. Объектами исследования дополнительно становятся минеральное, растительное сырьё и отходы производства, особенно промышленного, горнорудного, что меняет парадигму НМ: “функциональное назначение материала→ состав сырья→ технология $ЦКВМ=f(\mathcal{E}^*)$ → структура→ свойства материала” (рис. 3). Технологии каждого этапа ЦКВМ должны выполняться с учётом энтропийно- экологического фактора: ЦКВМ = $f(\mathcal{E}^*)$, они порождают необратимые процессы в окружающей среде и являются методом НМ и экологии.

1.	Парадигма Менделеева: "Химический состав элементов-свойства"	1869 г.
2.	Парадигма Чернова-Сорби: "Структура-свойства"	1878 г.
3.	Парадигма Курнакова: "Состав вещества-свойства"	1906 г.
4.	Парадигма Тананаева: "Состав-структура-свойства"	1939 г.
5.	Парадигма Самсонова: "Состав-технология-структура-свойства"	1975 г.
6.	Парадигма нового этапа НМ: "Функциональное назначение материала-состав сырья-технология $ЦКВМ=f(\mathcal{E}^*)$ -структура-свойства материала"	2006 г.

Рис. 3. Парадигмы в развитии практической идеи в НМ

Можно сказать, Г.В. Самсонов и Е.М. Савицкий, по существу, являются “зачинателями материаловедения”. Именно они показали, что для создания новых материалов и прогнозирования их свойств необходимо использование теоретической базы и новых технологий. Они пришли к выводу, что центральной категорией в материаловедении постепенно становится категория “структуры”, а понятия “свойства” и “технология” также относятся к ней, и в результате прогнозирования свойств при использовании новых технологий должно подняться на качественно новую ступень [21, 30, 39].

3. Новый этап развития науки о материалах.

В конце XX века остро обозначился ряд ГПЧ, определяющих дальнейшее развитие человеческой цивилизации. К важнейшим из них относятся истощение запасов невозобновляемых природных ресурсов, деградация окружающей среды и ухудшение экологической обстановки. Отрасли промышленности, производящие материалы и являющиеся основой развития цивилизации, заложили базу экологических кризисов и истощения природных ресурсов. Некоторые предлагаемые расчётные модели развития человеческого общества показывают [40, 41, 42], что без решения ГПЧ коллапс неизбежен. Возникает противоречие: с одной стороны развитие производства материалов является одной из главных предпосылок развития и существования человечества, в другой – оно ведёт к ГПЧ. То есть, изменения условий существования человеческой цивилизации и её устойчивого развития требуют изменения парадигмы развития науки в целом и НМ в частности [34].

В работе [36] представлены результаты использования отходов промышленного производства и предложено для современного этапа развития НМ изменить название науки “материаловедение” на “интеграционное материаловедение”. Нами предлагается “интеграция” более широкая: кроме промышленных отходов, НМ должна включать и такие объекты исследования, как отходы горного производства, минерального и растительного сырья, др. В связи с этим предлагается очередной этап в развитии НМ обозначить как “материалогия”, в состав которой входят два основных раздела – классическое материаловедение и энтропийно-экологическая материалогия (ЭЭМ) (рис. 4).

Становление нового раздела науки о материалах – ЭЭМ [43] связано с появлением ГПЧ и необходимостью их решения, т.к. изменились, по нашему мнению, и предмет исследования, и методология НМ. Современное “классическое” материаловедение не в состоянии решить ГПЧ, т.к. его парадигмой является изучение взаимосвязи “состав→технология→структура→свойства” (парадигма Г.В. Самсонова) [30], которая не учитывает требований к исходному сырью в ЦКВМ, к реализации новых технологий в условиях ЦКВМ и к конечным свойствам материала для формообразования из него изделия.

Необходима “новая” парадигма на основе нового этапа развития НМ, направленного на выработку, систематизацию и обобщение научных знаний с целью перехода биосферы Земли в ноосферу, способствующую развитию цивилизации в гармонии с естественной природой во имя Блага человека и человечества [35]. В соответствии с этим определением и с учётом ГПЧ должно быть сформулировано и определение нового раздела НМ.



Рис. 4. Схема составляющих звеньев современного этапа НМ

Кроме того, научной основой ЭЭМ является ЦКВМ, используемый ранее [36], состоящий из 6 циклов. Данный ЦКВМ слабо отражает “сырьевой” участок, на который впервые указывал М.В. Ломоносов, поэтому нами предложен качественно новый, расширенный вариант ЦКВМ, учитывающий в полной мере “сырьевой” сектор (“дуга Ломоносова”) [35, 43]. Этот ЦКВМ является одним из основных подходов (системный подход) к разработке ЭЭМ. Проведённый анализ ЦКВМ показал, что на “сырьевом” участке эффективность производства материалов, изделий и экологическая безопасность повышены.

Главной целью ЭЭМ является снижение энтропии при получении материалов (на всех этапах их получения), и в связи с этим улучшение экологической обстановки в регионах добычи и переработки сырья. Задачами ЭЭМ являются: 1) исследование и практическое применение

возможности сокращения времени и расстояния между циклами добычи сырья, его переработки и получения материалов; 2) максимальное сокращение каждого цикла производства материалов; 3) использование для переработки сырья и получения материалов с использованием концентрированных потоков энергии – плазменные, электронно-лучевые, лазерные технологии, концентрированное солнечное излучение, а также методов порошковой металлургии; 4) изыскание, исследование и практическое использование новых видов исходного сырья (минерального, растительного, отходов горного, промышленного производства).

Концептуальной и методологической основой ЭЭМ являются эволюция парадигм в “горной науке”, металлургии, металловедении, “классическом” материаловедении, науке о материалах [44].

На основании приведённых выше парадигм, ЦКВМ, анализа литературных данных [14, 40, 45-50] были предложены основные принципы ЭЭМ: 1) комплексность исследований (М.В. Ломоносов, В.И. Вернадский); 2) региональные добыча и производство (Д.И. Менделеев); 3) материаловедческий парадигмальный подход (Д.И. Менделеев, Н.С. Курнаков, И.В. Тананаев, Г.В. Самсонов); 4) благо и экологическое равновесие (М.В. Ломоносов, В.И. Вернадский, А.Печчеи, Д. Форрестер, В.А. Коптюг); 5) круговорот во “второй природе” (TMS; Е. Хорнбоген; ИМ ХНЦ, ИВЭП ДВО РАН); 6) рациональное недропользование (Ф.Д. Ларичкин; В.И. Вернадский; А.Е. Ферсман; И.П. Бардин; Е.М. Савицкий, Э.В. Брицке; ИМ ХНЦ, ИВЭП ДВО РАН); 7) “новая индустриализация” (В.В. Путин, академики: В.А. Коптюг, Е.М. Примаков, В.Е. Фортов, С.Ю. Глазьев) и “новый облик промышленности” [49] с использованием для переработки сырья, отходов и получения материалов “высоких технологий” – концентрированных потоков энергии, плазмы, методов порошковой металлургии (академики А.П. Александров, П.Л. Капица, Н.М. Жаворонков, Ю.В. Цветков, В.А. Коптюг, А.С. Коротеев, В.Е. Фортов, Я.Д. Вишняков, другие учёные).

На базе перечисленных принципов ЭЭМ уточнены и сформулированы конкретные задачи ЭЭМ, в том числе задачи переработки отходов и добычи сырья в регионе, задачи сокращения пути Li, li – перемещения сырья между циклами и внутри их (“движения вещества к материалу и изделиям”) [35]. Сделан вывод, что наибольшая эффективность процесса получения материала при минимальном изменении энтропии и экологии возможна только при переработке сырья в регионе его добычи и с учётом принципов ЭЭМ. То есть возможно создание и использование высокоэффективных и наукоёмких процессов обработки, в том числе с использованием плазменных технологий, мобильного оборудования, а также организация мини-предприятий в экологически приемлемых условиях. Предложена парадигма ЭЭМ: “функциональное назначение материала → состав сырья → технология $ЦКВМ=f(\Sigma^*)$ → состав → структура → свойства материала” (рис. 3). Предложены критерии энтропийной и экологической безопасности ЦКВМ, учитывающие энергетические затраты на единицу объёма (массы) добываемого минерального сырья, его переработку и получение материала, а также изменение состава окружающей среды [43]. Разработана методология получения материалов из минерального, растительного сырья и отходов горного производства. Разработаны новые композиционные материалы из минерального сырья (шеелитового, бадделеитового концентратов), из отходов оловосодержащих руд с использованием концентрированных потоков энергии, подтверждена возможность завершения круговорота в ЦКВМ на ранних его этапах. Показано, что растительное сырьё ДВ региона и его отходы являются новым важным объектом исследования в науке о материалах, в частности, в её новом разделе – ЭЭМ. При использовании растительного сырья получены новые инструментальные материалы, содержащие нановолокнистый углерод и отличающиеся повышенной работоспособностью [51]. Получены наплавочные и сварочные материалы из бадделеитового и шеелитового концентратов ДВ региона [52]. На примере Хинганского оловорудного хвостохранилища (хранилища отходов) показана возможность использования отходов оловорудных ГО-Ков для получения электродных материалов. Эти материалы использованы для эффективного электроискрового упрочнения стали Ст. 3 (твёрдость полученных покрытий, до 6-8 ГПа, превышает твёрдость подложки в 3-4 раза).

Обобщая, следует сказать, что Р. Кан внёс значительный вклад в развитие НМ, являющийся неоспоримым и весомым, требующим дальнейшего изучения. В книге Р. Кана “Становление науки о материалах” сделана попытка обозначить начала НМ и “запечатлеть основные

стадии этого процесса”, а также предпосылки её становления. При этом свою книгу он предназначал для учёных и инженеров, студентов, интересующихся историей НМ.

Рассматривая в эпилоге некоторые многокомпонентные основы НМ, он всё же пишет: “я по-прежнему убеждён, что центральной компонентой является микроструктура, которая лучше всего выделяет науку о материалах из ряда остальных дисциплин; об этом свидетельствует каждая глава моей книги”. Это ещё раз говорит о том, что Р. Кан смотрел на процесс становления и развития НМ через призму физики твёрдого тела. Каждая глава его книги действительно пронизана необходимостью изучения структуры. Но цель и задача НМ – разработка и получение материалов с заданными свойствами, необходимо решать проблему взаимосвязи “состав→ технология→ структура→ свойства” (парадигма Г.В. Самсонова) с учётом новых обстоятельств. А для этого, как указал И.Н. Францевич, необходимо учитывать ряд других составляющих методологической формулы, и структура при этом является лишь одним из нескольких её составляющих звеньев, необходимых для получения материала.

Крупным недостатком работы Р. Кана является отсутствие в ней эпохального открытия Д.И. Менделеева, являющегося начальной основой современной НМ. Ведь справедливо мировая материаловедческая элита оценила подвиг Д.И. Менделеева под номером 1 среди всех достижений человечества в области материалов от древности (~28000 лет до н.э.) до настоящего времени [14-17]. Р. Кан не смог обозначить парадигму НМ, влияние ГПЧ. Однако, в целом, книга содержит важные сведения для НМ. Действительно, Р. Кан жил в эпоху формирования физики твёрдого тела, её “вхождения” в НМ, и его творческая деятельность будет неоспоримо ценным вкладом при написании фундаментальной книги о становлении и развитии НМ.

Выводы

1. Значительное влияние материалов на формирование человеческой цивилизации, особенно в настоящее время в связи с ростом ГПЧ, вызывает повышенный интерес общества к становлению и дальнейшему развитию НМ, что стало предметом исследования известного учёного в области физической металлургии Р. Кана. Показано, что Р. Кан односторонне подошёл к процессу становления НМ, связывая его главным образом с физикой твёрдого тела, что освещает только один из этапов химико-физического периода развития НМ. Р. Кану не удалось обозначить основные этапы и парадигмы в развитии НМ, её стратегические цели и задачи.

2. Авторами показано, что “классическая” НМ возникла во второй половине XVIII в. после открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона и Таблицы Менделеева – первой фундаментальной основы современного периода становления НМ.

3. Установлено, что появлению НМ предшествовал длительный инкубационный период, когда возникли основополагающие идеи об атомном строении вещества, первоэлементах, были эмпирически отработаны технологии и создано оборудование для получения материалов из минерального сырья (использовался метод “проб и ошибок” при получении широко известных материалов), когда были выполнены первые теоретические обобщения.

4. Показано, что именно химия способствовала развитию металлургии на всём протяжении инкубационного периода и вплоть до 1930 г. и в настоящее время, наряду с физикой твёрдого тела, является основой развития НМ.

5. Установлено, что после становления НМ прошла ряд этапов с появлением новых разделов, что связано с появлением новых объектов исследования, всё более прогрессивных методов исследования материалов, новых требований практики. Предлагается временная ось периодов и этапов развития НМ. Показано, что материаловедение сегодня является последним, но не заключительным этапом развития НМ.

6. Показано, что в связи с необходимостью решения ГПЧ – НМ должна изменить свой вектор развития для решения проблем перманентного обеспечения промышленности сырьём и материалами в условиях экологического равновесия в биосфере. Предлагается обозначить новый этап развития НМ как “материалогия”, включающий основные разделы: “материаловедение”; “энтропийно- экологическая материалогия”.

Список цитируемой литературы

1. Кан Р.У. Становление материаловедения / ред. проф., д. ф.-м.н. Е.М. Чуви́льдеев. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2011. 619 с.
2. Мейл Р.Ф. История развития физического материаловедения / В кн. Физическое материаловедение. Т. 1 / ред. Р.У. Кан, П.М. Хаазен. М.: Металлургия, 1987. С. 11-40.
3. Чуви́льдеев В.Н. Предисловие редактора к русскому изданию. Кан Р.У. Становление материаловедения. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2011. С. 14-15.
4. Третьяков Ю.Д. Рецензия на книгу Р.В. Кана «Становление науки о материалах» // Физика и химия обработки материалов. 2002, № 5. С. 92-93.
5. Смит С.С. Материалы. М.: Мир, 1970. с. 9-23.
6. Cahn, R.W. Physical Metallurgy. V 1, 2, 3. Horth-Holland. Amsterdam. 1965. 1100 p.
7. Физическое материаловедение в 3-х Т. / ред. Кан Р.У. М.: Мир, 1968. 1308 с.
8. Chalmers B. Physical Metallurgy. New York, London / J. Wiley and Sons, Ync., 1959. 405 p.
9. Чалмерс Б. Физическое материаловедение. М.: Изд-во литерат. по чёрной и цветной металлургии, 1963. 455 с.
10. 8. Большой энциклопедический словарь. Политехнический словарь / ред. А.Ю. Ишлинский. М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. 656 с.
11. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твёрдого тела. М.: Изд-во Мир, 1969. 559 с.
12. Posenhain W. An Introdution to Study of Physical Metallurgy. Constable, London, 1914.
13. Сайт МБТУ им. Баумана: <http://mt.bmstu.ru/history-mt8>.
14. IOM'S The Greatest Moment in Materials Seienze and Engineering. IOM, № 2. 2006. p. 1-8.
15. Сайт http://www.inventor.perm.ru/news_2007/2007_03_12_01.htm.
16. Voting for JOM's Ten Greatest Materials Moments: Fact Sheet // JOM, N 9 (26), 2006. pp. 1-9.
17. Комаров С.М. Календарь материаловеда // Химия и жизнь. 2006, № 11. С. 18-21.
18. Верхотуров А.Д., Фадеев В.С. Некоторые вопросы современного состояния и перспективы развития материаловедения. Владивосток: Дальнаука, 2004. 320 с.
19. Троцкий, Л.Д. Д.И. Менделеев и марксизм (докл. 4 Менделеевскому съезду по чистой и приклад. химии, 17 сент. 1925 г.). М.-Л., 1925. 24 с.
20. Чернов Д.К. Критический обзор статей г.г. Лаврова и Калуцкого о стали и стальных орудиях и собственные Д.К. Чернова исследования по этому предмету. Записки Русского технического общества. 1868, № 7.
21. Савицкий Е.М. Металловедение в Академии наук СССР / В кн. Неорганическое материаловедение в СССР / ред. И.Н. Францевич. Киев. Наук. Думка, 1983. С. 29-39.
22. Sauveur Albert. The Metallography and heat treatment of iron and steel. Cambridge, MASS., USA. 1916. 486 с.
23. Соловьёв Ю.И. Николай Семёнович Курнаков: 1860-1941. М.: Наука, 1986. 272 с.
24. Научные школы Московского государственного Института стали и сплавов Технологического университета. 75 лет. Становление и развитие. М.: МИСИС, 1997. 628 с.
25. Тананаев И.В. Основные этапы развития неорганического материаловедения в СССР / В. кн. Неорганическое материаловедение в СССР / ред. И.Н. Францевич. Киев. Наук. Думка, 1983. 720 с.
26. Национальная Академия наук Украины 1918-2008. К 90-летию со дня основания / ред. акад. Б.Е. Патон. К.: Изд-во КММ, 2008. 670 с.
27. Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах. Киев: Наук. Думка, 2008. 1152 с.
28. Копецкий Ч.В. Предисловие / В сб. «Научные основы материаловедения» / ред. член.-корр. АН СССР Ч.В. Копецкий. М.: Наука, 1981. С. 3-4.
29. Ребиндер П.А. Развитие физико-химической механики материалов как новой пограничной области знания / В сб. Научные основы материаловедения / ред. член.-корр. АН СССР Ч.В. Копецкий. М.: Наука, 1981. С. 17-37.
30. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твёрдом теле. М.: Наука, 1976. 334 с.
31. Францевич И.Н. Создание материалов с заданными свойствами / В кн. Неорганическое материаловедение в СССР. Киев: Наук. Думка, 1983. С. 622-633.

32. Коптюг В.А., Матросов В.К., Левашов В.К. Новая парадигма развития России с XXI века. Комплексные исследования проблем устойчивого развития: идеи и результаты. М.: Academia, 2000. 460 с.
33. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Изд-во Радиотехника, 2001. 192 с.
34. Верхотуров А.Д., Шпилёв А.М. Введение в материаловедение. Владивосток: Дальнаука, 2010. 780 с.
35. Верхотуров А.Д., Шпилёв А.М., Евстигнеев А.И. Основы материаловедения. Т. 1, 2. Владивосток: Дальнаука. 2012. 914 с.
36. Werner E., Horbogen E., lost N., Eggeltr G. Fragen and Antworten zu Werkstoffe. Springer / Heidelberg. Dordrienht. London-New Iork. 2010. 425 p.
37. Гейзенберг В. Физика и философия часть и целое. М.: Наука, 1989. 400 с.
38. Кун Т. Структура научных революций. Пер с англ. М.: Прогресс, 1975. 287 с.
39. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971. 356 с.
40. Медоуз Д.Х., Медоуз Д.П., Н. Ратнер. За пределами роста. М.: Прогресс-Пангея, 1994. 304 с.
41. Форрестер Дж. Мировая динамика. М.: Наука, 1978. 167 с.
42. Левашов В.К. Устойчивое развитие общества: парадигма, модели, стратегия. М.: Academia, 2001. 176 с.
43. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А. Энтропийно- экологическая материаловедение // Экология промышленного производства. 2012, № 1. С. 5-15.
44. Ларичкин Ф.Д. Формирование концептуальной модели рационального недропользования // Ресурсы, технологии и экономика, 2005, № 3. – С. 11-18. (0,7 п.л.)
45. Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений. Том 5. Труды по минералогии, металлургии и горному делу 1741-1763 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 758 с.
46. Вернадский В.И. Размышление натуралиста. Кн. Вторая. М.: Наука, 1975. 174 с.
47. Менделеев Д.И. Заветные мысли. М.: Мысль, 1995. 413 с.
48. Ларичкин Ф.Д. Научные проблемы комплексного использования минерального сырья. Ресурсовоспроизводство, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. 2003. С. 173-184.
49. Туманов Ю.Н. Плазменные технологии в формировании нового облика промышленного производства // Вестник РАН. 2006. Т. 76, № 6. С. 491-502.
50. Цветков Ю.В. Николаев А.В., Самохин А.В. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов // Автоматическая сварка. 2013, № 11. С. 112-118.
51. Онищенко Д.В., Попович А.А. Механохимический синтез карбидов металлов с использованием углерода из возобновляемого растительного сырья // Физическая мезомеханика. 2013, 16 (6). С. 103-109.
52. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Коневцов Л.А., др. Получение новых материалов в Дальневосточном регионе в условиях устойчивого развития (Часть I). Учебное пособие / ред. ч.-корр. Б.А. Воронов. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2012. 270 с.

ИЗ ИСТОРИИ ЮЖНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА.

В.В. Гравнек

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: graywal@mail.ru*

Кратко представлена история преемственности: Варшавский университет- Ростовский государственный университет – Южный федеральный университет.

FROM THE HISTORY OF SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY

V.V. Gruvnek

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

The history of evolution Vurshav University – Rostov State University – Southern Federal University is brifly discaused.

ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ - один из ведущих классических университетов России – ведет свое начало от императорского Варшавского университета, основанного в 1816 году и располагавшемся в столице Польши – в то время составной части Российского государства. Пять его факультетов охватывали, кажется, все основные стороны жизни общества того времени: богословия, законоведения, изящных искусств, математики и медицины.

Долгие годы ростовские власти, прогрессивная общественность и жители города добивались открытия Университета в Ростове или ближайших городах. Известно, что ещё 9 февраля 1857 года министру народного просвещения Российской империи А.С. Норову была представлена записка действительного статского советника поэта и драматурга Н.В. Кукольника «О народном просвещении в землях, лежащих между Азовским и Каспийским морями с проектом устройства университета в Таганроге». 19 февраля того же года, ознакомившись с ней, царь Александр II написал: «Есть мысли весьма хорошие, но требуют ближайших соображений, чем и прошу заняться неотложно». Документы были отправлены на заключение попечителю Одесского учебного округа известному хирургу и педагогу Н.И. Пирогову, который пришел к выводу, «что при скудности имеющихся на дело просвещения ассигнований было бы гораздо благонадежнее сосредоточить все средства на возвышение и усовершенствование учебной и умственной деятельности заведения в многолюдном торговом и образованном городе (преображение Одесского лицея в Университет), нежели учреждать в стране полудикой новый Университет, предлагаемый г. Кукольниковом».

Спустя более полувека - 10 февраля 1910 г по предложению группы гласных и в соответствии с заключением комиссии о пользах и нуждах города, Ростовская-на-Дону городская дума постановила: «возбудить теперь же немедленно перед правительством надлежащее ходатайство об открытии в Ростове-на-Дону университета с медицинским факультетом, причем уполномочить местных депутатов Государственной Думы г.г. Аджемова и Кирьянова поддержать лично ходатайство города; просить комиссию о пользах и нуждах города подготовить доклад, подтвердив его обоснованным материалом и статистическими данными, и выяснив возможное материальное участие города в расходах, связанных с открытием означенного учебного заведения, внести его на утверждение городской думы. После чего обсудить вопрос об обращении к соседним городам за поддержкой и к правительству».

21 июня 1910 г. ходатайство городского управления об открытии в Ростове -на -Дону университета с медицинским факультетом было направлено министру народного просвещения Российской Империи А.Н. Шварцу. Мотивируя свою просьбу городские власти обосновывали это тем, что Ростов как в географическом, так и в культурно - экономическом отношениях

является естественным центром обширного, тяготеющего к нему района, охватывающего кроме Области Войска Донского и части Екатеринославской губернии весь Северный Кавказ, а также, особенно впредь до учреждения вуза в Тифлисе,- и остальные области Кавказа и Закавказья. К ходатайству Ростова в разное время присоединялись Екатеринодар, Ставрополь, Новороссийск, Владикавказ, Мариуполь, Ейск, Пятигорск, Нахичевань – на – Дону и другие города. Весь этот обширный район с населением свыше 17 миллионов человек с многочисленными мужскими средними учебными заведениями, число которых только по ведомству министерства народного просвещения достигает 96, и различными женскими курсами, вынужден посылать свою молодежь по всем университетским центрам империи, отрывая от родной обстановки и привычных для неё климатических условий.

В начале 1912 года Совет министров России принял решение о создании медицинского факультета университета в Ростове – на – Дону. Однако это решение осталось невыполненным. Город вновь остался без Университета.

С началом первой мировой войны возникла необходимость перебазировать Варшавский университет подальше от линии фронта.

Экстренно эвакуированному в июне 1915 года в Москву Варшавскому университету Министерство народного просвещения предложило часть факультетов разместить в столице, а остальным факультетам переместиться в Саратов или Казань. Но такое решение вопроса оказалось неосуществимым как из-за нехватки необходимых помещений, так и нехватки денежных средств.

Сложившимися обстоятельствами инициативно воспользовались ростовские власти и общественность, возобновившие усилия, неоднократно предпринимавшиеся ранее, по превращению Ростова в университетский город. Уже 25 июля частное собрание гласных Ростовской городской думы единогласно постановило дать приют всему Варшавскому университету, отметив, что для медицинского факультета помещения имеются, а для других факультетов городское управление обязуется срочно подготовить все нужные помещения. Главврач ростовской Николаевской городской больницы Н.В. Парийский отправляется в Москву к ректору Варшавского университета С.И. Вехову и по уполномочию Ростовского городского управления предлагает перевод университета со всеми факультетами. Это предложение было сообщено и министру народного просвещения Российской империи графу П.Н. Игнатьеву. С 29 июля по 10 августа идут непрерывные переговоры, совещания, обсуждения условий перебазирования Варшавского университета в Ростов-на-Дону. 10 августа в Ростове проходит чрезвычайное собрание Ростовской городской думы с участием членов Правления Варшавского университета. Рассматривается один вопрос: о переводе университета в Ростов. Дума единогласно решила:

- признать весьма желательным перевод в Ростов на Дону Варшавского университета в полном его объеме, т.е. всех факультетов с принадлежащими к ним учреждениями, о чем уведомить Правление и Совет названного университета;

- возбудить перед министром народного просвещения ходатайство о переводе Варшавского университета в Ростов на Дону;

- отвести для размещения университета городской доходный дом на углу Большой Садовой и Почтового переулка, а также нанять и предать в распоряжение университета следующие здания: дом на Красноармейской 67, дом общества взаимного кредита – ул. Большая Садовая 62....,

- ассигновать на внутреннее оборудование помещений университета мебелью, библиотекой, приборами, научными пособиями и пр. – 300тыс. рублей с тем, что все приобретенное имущество при временном пребывании Варшавского университета в Ростове на Дону составляет собственность города, а в случае оставления его в Ростове - на - Дону на постоянное пребывание, передается университету в собственность в счет ассигнований города и Биржевым и обществами 2 000 000 руб. на учреждение Ростовского университета;

- просить гласных городской думы, членов комиссии по вопросу об открытии университета в Ростове продолжить работу до открытия университета.

- командировать в Москву уполномоченных от Ростовской –на-Дону городской думы для участия в заседаниях Варшавского университета городского голову Е.Н. Хмельницкого и гласных М.А. Лосева и П.Ф. Горбачева;

- просить членов Государственной думы М.С. Аджемова и Ю.М. Лебедева поддержать перед правительственными учреждениями ходатайство городской Думы об открытии университета в Ростове на Дону.

С 10 августа по 1 сентября продолжались уточнения и согласования по условиям переезда Варшавского университета в Ростов –на – Дону.

1 сентября министр народного просвещения России П.Н. Игнатьев дает свое согласие на временный перевод Варшавского университета в Ростов –на - Дону на условиях, предложенных городом.

Переезд Варшавского университета в Ростов не являлся банальным фактом биографий университета и города. Университет был Ростову необходим. Вот как характеризует наш город тех времен профессор И.А.Малиновский: "Ростов не только центр торговли, но и материальной культуры, только материальной. В этом его преимущество. В этом и его недостаток. "Азиатский город". Город коммерсантов, богатых коммерсантов. Город громадных денежных оборотов. Здесь все как бы пропитано запахом денег. Все оценивается на деньги. Здесь есть то, что может быть получено за деньги. Но здесь нет или почти нет того, что не может быть приобретено за деньги. Европейский город с точки зрения внешнего благоустройства и город почти азиатский с точки зрения высших запросов человеческого духа. Богатства материальной культуры и в то же время нищета духовная".

Именно с университетом в Ростов вошла Европейская культура: "Перемена была настолько фундаментальной, что правильнее говорить о двух этапах истории города: без университета и с университетом"

17 сентября выезд Варшавского университета из Москвы в Ростов – на – Дону в составе всех факультетов: историко-филологического со славяно-русским, классическим и историческими отделениями, физико-математического с математическим и естественным отделениями, юридического и медицинского, а также большого количества учебно-вспомогательных учреждений - кабинетов, клиник, лабораторий.

19 сентября состоялось первое заседание Совета Варшавского университета в Ростове – на – Дону. В соответствии с Уставом Варшавского университета Совет состоял из ректора, проректора, деканов и всех профессоров университета и решал все важнейшие учебные и научные вопросы. Председателем Совета был ректор – ординарный профессор С.И. Вехов, деканами были: историко-филологического – профессор В.А. Погорелов, юридического – В.В.Есипов, физико-математического – А.А. Колосов.

Текущие вопросы университетской жизни решало Правление университета в составе ректора, проректора и всех деканов.

На момент переезда в Ростов – на –Дону в университете в соответствии с уставом, имелось 47 кафедр:

- 9 на историко- филологическом (философии, греческой, римской словесностей, сравнительной грамматики славянских и других родственных языков, русского и церковно-славянского языков и истории русской литературы, истории всеобщей литературы, славянской филологии , всеобщей истории, русской истории;

- 11 на юридическом факультете (энциклопедии права, истории русского права, истории славянских законодательств, римского права, государственного права, полицейского права, финансового права, международного права, гражданского права, уголовного права, политической экономии;

- 11 на физико-математическом (чистой математики, механики, астрономии и геодезии, физики, химии, минералогии-геогнозии-палеонтологии, физической географии, ботаники, зоологии, технической химии, агрономической химии;

- 16 на медицинском(медицинской химии и физики, анатомии здорового человека, эмбриологии-гистологии-сравнительной анатомии, физиологии, фармакогнозии и фармации, общей патологии и терапии, патологической анатомии, теоретической хирургии, фармакологии, акушерства – женских и детских болезней с клиникой судебной медицины).

30 сентября в газете «Донские областные ведомости» и в других газетах было опубликовано объявление « По распоряжению Министра народного просвещения Императорский Варшавский университет временно переводится в Ростов – на –Дону, куда должна быть направляема вся корреспонденция, предназначенная для университета. Прошения

о приеме в студенты будут приниматься до 1 декабря с.г. О времени осенних экзаменов и начале лекций в первом полугодии учебного года будет объявлено особо в непродолжительном времени. Господа профессора и преподаватели пр. служащие университета приглашаются немедленно прибыть в г. Ростов –на - Дону».

24 октября Совет университета пересмотрел прежнее решение и постановил провести переводные испытания с 1 ноября по 1 декабря 1915 г., чтение лекций начать с 10 ноября на юридическом факультете, математическом отделении физико-математического факультета и IV курсе медицинского факультета, с 1 декабря – на историко- филологическом, I-III курсах медицинского и естественном отделении физико-математического факультетов.

27 октября на экстренном заседании Совета по предложению ректора решено перед началом занятий в университете отслужить молебен в Старом соборе, а Торжественный молебен с произнесением после него речей отслужить после начала чтения лекций в Доходном доме.

С конца сентября 1915 г. университет развернул большую организационно-хозяйственную работу по подготовке к началу учебных занятий. Несмотря на трудности военного времени, все же удалось многое сделать. Под руководством профессора А. Р. Колли в здании физмата были созданы физические лаборатории, где уже в 1916г. развернулась серьезная научная работа. Профессор И. Ф. Пожарский со своими сотрудниками в течение 2 лет создал в Ростове-на-Дону первый в стране по величине и оборудованию патолого - анатомический институт. Вскоре были приспособлены для учебных занятий и другие здания. Срочно нужно было создать и библиотеку. Университет обратился в другие университеты, в Академию наук, в крупнейшие библиотеки с просьбой выслать дубликаты книг. Профессора написали письма своим коллегам. Эти просьбы не остались без внимания.

1 декабря 1915 г. в университете открылось чтение лекций. Преподавание велось то тем же кафедрам и в том же объеме, что и в Варшаве. В 1915/16 учебном году в университете училось 2205 студентов, из них

- потомственных дворян — 78,
- детей личных дворян и чиновников — 192,
- духовного звания — 1098,
- почетных граждан и купцов — 31,
- мещан и цеховых — 526,
- казаков — 12,
- крестьян — 254,
- иностранцев — 6,
- прочих — 8.

В этот же день в газете « Приазовский край» была опубликована статья профессора Варшавского университета П. Черняева «Варшавский университет в Ростове», в которой он призывал ростовчан к благотворительности, подчеркивая, что самая широкая благотворительность нужна не только по отношению к университету, но и к учащимся в нем: желательны пожертвования на студенческие стипендии, на учреждение студенческих столовых, общежитий, удешевление квартир. Приводил примеры пожертвований для университетов Москвы, Томска и других городов. В заключение П. Черняев писал: « Мы в этот добрый час начнем нашу мирную работу при благосклонном отношении местного общества и доброжелательном содействии всех тех, кто искренне верит в благодатную силу науки, начнем свой подвижнический труд с глубокою верой в счастливое будущее и с полным убеждением, что брошенные нами семена падут на благодатную почву и принесут обильные плоды, о которых не преминет упомянуть с признательностью история просвещения в Приазовском крае».

Как известно, до перевода университета в Ростове - на Дону не было ни одного научно-учебного заведения, ни одного человека с ученой степенью и званием. С переездом Варшавского университета здесь сразу оказался большой коллектив ученых.

Именно с университетом в Ростов вошла Европейская культура: "Перемена была настолько фундаментальной, что правильнее говорить о двух этапах истории города: без университета и с университетом".

В последующем симбиоз "азиатского города" и "европейского ВУЗа" оказался жизнестойким, нерасторжимым и полезным для обеих составных частей: в культурную жизнь Ростова стали всё чаще вписываться новые библиотеки, музеи, театры; а в Университете пустила корни местная поросль, всё новые выпуски учителей, инженеров, врачей обеспечивали кадрами творческой и технической интеллигенции потребности громадного региона.

За время существования Варшавский университет претерпел ряд трансформаций – и чисто косметических, и радикальных, вплоть до его временного закрытия в 1830 году (после восстания, когда были упразднены конституция Польши и преподавание университета на польском языке), упразднения - 5 мая 1917 года постановлением Временного правительства Варшавский университет был упразднен, а взамен и на его основе, был учрежден Донской университет. В 1925 году он был переименован в Северо - Кавказский, в 1931 – в Ростовский Государственный Университет, в 2006 году реорганизован по распоряжению Правительства РФ от 23 ноября 2006 г. N 1616-р в Южный Федеральный Университет.

Южный Федеральный университет является правопреемником государственных образовательных учреждений высшего профессионального образования 'Ростовский государственный университет', 'Ростовская государственная академия архитектуры и искусства', 'Ростовский государственный педагогический университет' и 'Таганрогский государственный радиотехнический университет'.



- Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ростовский государственный университет" был создан Постановлением Временного Правительства России от 5 мая 1917 года N 1227.

- Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Таганрогский государственный радиотехнический университет" был образован постановлением Совета Министров СССР от 28 декабря 1951 года N 5389-2346 и приказом Минвуза СССР от 9 января 1952 N 18.



- Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ростовский государственный педагогический университет" был создан по постановлению ВЦИК СНК РСФСР 3 июня 1930 года и распоряжением Наркомпроса от 9 октября 1930 года.

- Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ростовская государственная академия архитектуры и искусства" была создана Постановлением Совета Министров РСФСР "О дальнейшем развитии архитектуры и градостроительства в РСФСР" от 25 декабря 1987 года N 513.



Университет расположен в городах Ростове-на-Дону и Таганроге, это определено масштабностью вуза и широким спектром поставленных перед Южным федеральным университетом задач. Университет ведет разработки для региона, поддерживаемые правительством Ростовской области, развивает инновационную деятельность.

В разное время ректорами Ростовского университета были:

			
Вехов Сергей Иванович. Ректор 1915-1919 г.г. Филолог.	Митрофанов Павел Ильич . Ректор 1919-1920 г.г. гистолог и Эмбриолог	Ющенко Александр Иванович. Ректор 1921-1921 г.г. Психиатр.	Лебедев Пётр Иванович . Ректор 1921-1922 г.г. Геолог и петрограф
			
Вельмин Владимир Петрович. Ректор 1922-1924 г.г. Математик	Ефременко Лукьян Матвеевич. Ректор 1924-1929 г.г. Специалист в области педагогики.	Невский Иван Александрович. Ректор 1929-1931 г.г. Специалист в области общественных наук.	Болтинов Степан Степанович. Ректор 1931-1934 г.г. Специалист в области общественных наук.
			
Дернов Николай Андреевич . Ректор 1934-1937 г.г. Математик	Белозёров Семён Ефимович . Ректор 1938-1954 г.г. Математик	Алекин Олег Александрович. Ректор 1954-1957 г.г. Гидрохимик.	Жданов Юрий Андреевич. Ректор 1957-1988г.г. Химик и философ.
			
Белоконь Александр Владимирович. Ректор 1988-2006 г.г. Математик	Захаревич владислав Георгиевич. Ректор 2006-2012 г.г. Специалист в области информационно-управляющих систем.	Боровская Марина Александровна Ректор 2012-по настоящее время. Экономист	

На момент создания в состав ЮФУ входили четыре отдельных отраслевых института, общее число факультетов - 37, научных структурных подразделений 70, среди которых 10 НИИ, а также КБ, ЦКП, учебно-научные лаборатории (в том числе совместные с учреждениями РАН), 20 структур инновационной деятельности (в том числе 2 опытных производства, 2 технопарк, 2 бизнес-инкубатора, 19 центров коллективного пользования, 9 инновационно-технологических центров) и др., в которых работают около 800 научных сотрудников в том числе 354 кандидата и 45 докторов наук. Общая численность студентов — около 56 тысяч человек.

Список литературы

1. Пушкаренко А.А., Пушкаренко Ан.А. Летопись университетской жизни Издательство Ростовского университета. 2003. Часть I.
2. Белозеров С.Е. Очерки истории Ростовского университета Издательство Ростовского университета. 1959.
3. Ростовский государственный университет 1915-1965. Статьи, воспоминания, документы. Издательство Ростовского университета. 1965
4. Документы из архива РГУ.
5. Сайт НИИ физики ЮФУ. <http://ip.sfedu.ru/>
6. Сайт ЮФУ. <http://sfedu.ru/>
7. М.Б.Налбандян, Ю.С.Налбандян НИКОЛАЙ АНДРЕЕВИЧ ДЕРНОВ (1891-1938). К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Ростов-на-Дону 1991 Рукопись депонирована в НИИ Высшего образования 4 октября 1991 г., № В32-91.
8. Сайт Ростовского медицинского университета. <http://rostgmu.ru/>

ИЗ ИСТОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИИ ФИЗИКИ ЮФУ

В.В. Гравнек

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: gravwal@mail.ru*

Кратко представлена история образования НИИ физики Ростовского государственного университета – Южного федерального университета

FROM THE HISTORY OF RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY

V.V. Gruvnek

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

The history of creation Research Institute of Physics Southern Federal University is briefly discussed.

Научно-исследовательский институт физики (НИИ физики Южного федерального университета) является правопреемником созданного в 1935 году при Ростовском государственном университете Научно-исследовательского физико-математического института (НИФМИ).

История создания института развивалась следующим образом :

«ПОСТАНОВЛЕНИЕ СОВЕТА НАРОДНЫХ КОМИССАРОВ РСФСР

№ 827

5 августа 1935г.

В связи с исполняющимся в 1935 году 20- летием со дня организации Ростовского государственного университета, Совет Народных комиссаров РСФСР постановляет:

1. Отпустить Наркомпаросу РСФСР из резервного фонда СНК РСФСР 200 тыс. рублей на расходы по научно-учебному оборудованию Ростовского государственного университета.
2. Организовать при Ростовском государственном университете с 1 января 1936 года Физико-математический и Биологический научно-исследовательские институты.

Предложить Наркомфину РСФСР предусмотреть в бюджете на 1936 год ассигнования на организацию и содержание этих институтов.

3. Включить с 1 января 1936 г. в титульный список научных учреждений Академическую библиотеку Ростовского государственного университета.

4. Предложить Госплану РСФСР:

а) включить в план капиталовложений на 1936 год строительство общежития при Ростовском университете ;

б) выделить Ростовскому университету в IV квартале 1935 года 1 легковую и 1 грузовую машину.

5. Принять к сведению, что Азово-Черноморский краевой исполком предоставляет Ростовскому университету дополнительный учебный корпус.

Предложить Азово-Черноморскому краевому исполкому произвести в передаваемом университету здании необходимый ремонт.

6. Предложить Наркомпросу при представлении заявки на импортное научно-учебное оборудование и иностранную научную литературу на 1936 год учесть потребность Ростовского университета. »

Создание физико-математического института сыграло положительную роль в развитии научной деятельности РГУ.

Научно исследовательские работы физиков группировались вокруг двух основных тем :

1. Исследование аномальной дисперсии и абсорбции электромагнитных волн в жидкостях в целях изучения строения жидких диэлектриков.

2. Исследование физических процессов в электрических конденсаторах и построение теории электродных явлений в электролитах.

Разработкой первой темы руководил профессор Е.В. Богословский. Он продолжил дело своих учителей П.Н. Лебедева и А.Р. Колли, т.е. занялся определением диэлектрических постоянных жидких диэлектриков в области коротких волн. Непосредственно им и его учениками, были проведены весьма точные исследования показателя преломления воды для длины волн от 110 до 360 см и была показана ошибочность предположения А.Р.Колли о том, что дециметровые волны оказывают химическое действие на смесь некоторых жидкостей, например, толуола – бензола. Академик Мандельштам, характеризуя это направление в работах Е.В. Богословского, писал в 1936 году: « Работы лаборатории Е.В. Богословского... несомненно ценны, благодаря применению в них продуманной методики и большой тщательности выполнения».

После смерти Е.В. Богословского его работу продолжили Н.С. Новосильцев, М.И. Гусев, А.Л. Ходаков, С.С. Чавдаров и В.С. Михалевский. Результаты исследования Н.С. Новосильцева по измерению спектров воды вошли в известные немецкие физико-химические таблицы Ландольта.

Исследования физических процессов в электролитических конденсаторах и построение теории при электродных явлениях в электролитах было тесно связано с экспериментальными мастерскими института, выпускавшими в полужавоцких масштабах электролитические конденсаторы и селеновые фотоэлементы. Эти вопросы разрабатывались под руководством И.И. Морозова, защитившего перед войной кандидатскую диссертацию.

В период Великой Отечественной войны физики и астрономы РГУ выполняли задания командования южного фронта и по возможности продолжали работать над довоенными темами.

Вскоре после войны, 6 января 1946 года, Совнарком РСФСР постановил восстановить при РГУ Научно – исследовательский физико-математический институт в более расширенном виде по сравнению с довоенным. Вместо прежних двух отделов – физики и математики, были созданы четыре отдела: физики, математики, механики и астрономии.

В штатах было предусмотрено 30 научных работников, 19 человек научно-вспомогательного персонала и 6 человек административно-хозяйственного. Годовой бюджет института, вместо 180 тысяч рублей в довоенное время, превысил миллион рублей.

В эти годы появлялись новые направления научных исследований, менялась структура института, обновлялся коллектив.

Так с приходом в институт заслуженного деятеля науки профессора В.Ф. Литвинова часть физиков занялась изучением атмосферного аэрозоля. Было выполнено четыре работы по изучению аэрозоля и сконструировано несколько приборов, получивших положительный отзыв лечебных учреждений и представителей угольных шахт. В дальнейшем эти приборы и разработки применялись для исследований запыленности в шахтах, определения пропускных способностей промышленных фильтров, что очень помогало улучшить работу по охране труда.

В 1947 году вступила в строй вновь созданная астрономическая обсерватория, расположенная в городском саду им. Горького. Отдел астрономии работает по плану, согласованному с Астрономическим советом и Институтом астрономии АН СССР. Работники астрономического отдела НИФМИ под руководством члена Астрономического совета АН СССР доцента А.А. Батырева вели наблюдения более 60 переменных цефеид, проводили измерения положения двойных звезд по плану комиссии №27 Международного астрономического союза. Результаты работы астрономов используются Академией наук, всегда высоко ценятся.

Лаборатория распространения радиоволн - ионосферная станция, под руководством С.С. Чавдарова систематически наблюдает за ионосферой, представляет получаемые данные Институту земного магнетизма и другим учреждениям.

Очень продуктивно протекала работа лабораторий, имеющих радиофизическое направление. В создании и исследовании твердых диэлектриков для высокочастотных конденсаторов на основе титанатов объединили свои усилия физики Н.С. Новосильцев, А.Л.Ходаков, А.Ф. Яценко, О.И. Прокопало, М.А. Блохин, Е.Г. Фесенко, С.И. Бондаренко и другие, в том числе, представители химиков – И.Н. Беляев, М.Л. Шолохович и часть инженеров – М.С. Шульман, О.П. Крамаров. Эта группа работников установила тесную связь с лабораторией диэлектриков Физического института Академии наук СССР и к 1949 году уже получила образцы твердых диэлектриков, которые положительно оценивались членами-корреспондентами АН СССР Б.М. Вулом и Н.Н. Андреевым.

Исследования физических и физико-химических свойств титаната бария и керамических диэлектриков привели к получению новых керамических сегнетоэлектриков и использованию последних при создании различных приборов.

Достижения физиков в этой области цитируются в книге Заксе «Ферроэлектрики», вышедшей в 1956 году в Западной Германии, и в книге Фреймана «Герцевы волны и молекулярная структура» (Париж, Сорбонна).

РГУ становится одним из научных центров в области физики диэлектриков, этим и объясняется тот факт, что в 1957 году на его базе проводится Всесоюзное совещание по диэлектрикам.

С развитием научно-исследовательских работ, структура НИФМИ уже не вполне соответствовала положению дел в институте, и Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР принимает решение о реструктуризации института.

В 1970 году 18 декабря издается приказ № 631 Министерства высшего и среднего специального образования РСФСР «Об организации при Ростовском государственном университете Научно-исследовательского института физической и органической химии и Научно-исследовательского института физики.»

«Во исполнение постановления Совета министров РСФСР от 9 декабря 1970г. № 676

П Р И К А З Ы В А Ю:

1. Организовать при Ростовском государственном университете Научно-исследовательский института физической и органической химии и Научно-исследовательский института физики.
2. В соответствии с решением Коллегии Государственного комитета Совета Министров ССР по науке и технике от 6 октября 1970 г. № 50 установить следующие направления научной деятельности:
 - а) Научно-исследовательскому институту физической и органической химии
 - б) Научно-исследовательскому институту физики
 - создание и исследование физических свойств новых высокоэффективных материалов с особыми электрофизическими свойствами (сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, сегнетомангетики, полупроводники), а также разработка аппаратуры на их основе;
 - теоретические и экспериментальные исследования электронного строения и состава тел; разработка спектральных методов и аппаратуры для этих целей;
 - исследование физических свойств кристаллических материалов при воздействии на них когерентного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазонов;
 - исследование физических свойств и структуры кристаллических материалов методами ядерной физики, в том числе протонографическим методом.
3. Ректору Ростовского государственного университета т. Жданову:
 - а) организацию указанных научно-исследовательских институтов провести в пределах численности работников, фонда заработной платы и ассигнований из бюджета, утвержденных Ростовскому государственному университету на 1970 год по научно-исследовательским учреждениям;

б) в месячный срок представить в Научно-методическое управление на утверждение план научно-исследовательских работ и проекты положений об указанных научно-исследовательских институтах для утверждения Министерством.

4. Внести соответствующие изменения в Устав Ростовского государственного университета

(подпись: В.Столетов) »

6 марта 1971 г. издается приказ № 362 Ректора Ростовского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета.

« Об организации при Ростовском государственном университете Научно-исследовательского института физической и органической химии и Научно-исследовательского института физики. »

« Во исполнение постановления Совета министров РСФСР от 9 декабря 1970г. № 676 и приказов Министра высшего и среднего специального образования РСФСР от 18 декабря 1970г. 3 631 и 16 марта 1971г. №87 и №88

ПРИКАЗЫВАЮ :

1. 1. Организовать при Ростовском государственном университете научно-исследовательский института физической и органической химии и научно-исследовательский института физики с самостоятельным балансом.
2. В соответствии с решением коллегии Государственного Комитета Совета Министров СССР по науке и технике от 6 октября 1970 г. № 50 установить следующие основные направления научной деятельности:
 - а) Научно-исследовательскому институту физической и органической химии ...
 - б) Научно-исследовательскому институту физики :
 - создание и исследование физических свойств новых высокоэффективных материалов с особыми электрофизическими свойствами (сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, сегнетомангетики, полупроводники), а также разработка аппаратуры на их основе;
 - теоретические и экспериментальные исследования электронного строения и состава тел; разработка спектральных методов и аппаратуры для этих целей;
 - исследование физических свойств кристаллических материалов при воздействии на них когерентного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазонов;
 - исследование физических свойств и структуры кристаллических материалов методами ядерной физики, в том числе протонографическим методом.
3. Утвердить структуры НИИ физической и органической химии и НИИ физики согласно приложению.
4. Назначить директорами научно-исследовательских институтов:
 - физической и органической химии-профессора Дорофеенко Г.Н.
 - физики- профессора Блохина М.А.Просить Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР утвердить профессора Дорофеенко Г.Н. и профессора Блохина М.А. в этих должностях.
5. Директорам институтов Дорофеенко Г.Н. и Блохину М.А. :
 - а) до 5 апреля сего года представить для утверждения кандидатуры на должности зам. директоров по научной работе и ст. бухгалтеров институтов;
 - б) до 15 апреля с.г. составить смету расходов и штатное расписание в пределах выделенных ассигнований и фонда заработной платы, в соответствии со структурой институтов.

РЕКТОР РГУ
ЧЛЕН-КОРР. АН СССР,
ПРОФЕССОР

Ю.А. ЖДАНОВ »

6 апреля 1971 г. издается приказ № 128 Министерства высшего и среднего специального образования РСФСР « О преобразовании Научно-исследовательского физико-математического института Ростовского государственного университета в Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Ростовского государственного университета»

«Во исполнение постановления Совета министров РСФСР от 12 марта 1971г. № 144

П Р И К А З Ы В А Ю:

1. Преобразовать Научно-исследовательский физико-математического института Ростовского государственного университета в Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Ростовского государственного университета
2. В соответствии с решением коллегии Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике от 24 февраля 1971 г. № 13 установить Научно-исследовательскому институту механики и прикладной математики Ростовского государственного университета следующие направления научной деятельности :

В. Столетов»

19 апреля 1971 г. издается приказ № 445 Ректора Ростовского ордена Трудового Красного Знамени

«О преобразовании Научно-исследовательского физико-математического института Ростовского государственного университета в Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Ростовского государственного университета»

« Во исполнение постановления Совета министров РСФСР от 12 марта 1971г. № 144 и приказов Министра высшего и среднего специального образования РСФСР от 6 апреля 1971г. № 128

ПРИКАЗЫВАЮ :

1. Преобразовать Научно-исследовательский физико-математического института Ростовского государственного университета в Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Ростовского государственного университета
2. В соответствии с решением коллегии Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике от 24 февраля 1971 г. № 13 установить Научно-исследовательскому институту механики и прикладной математики Ростовского государственного университета следующие направления научной деятельности:
.....
7. Правопреемником НИФМИ считать НИИ физики...
8.
9. Директорам НИИ физики проф. Блохину М.А. и НИИ физической и органической химии профессору Дорофеев Г.Н с участием директора НИФМИ доцента Ведринского Р.В. в 5- дневный срок решить вопрос о переводе в НИИ физики и в НИИ физической и органической химии, тех сотрудников НИФМИ, специальность которых соответствует научному профилю новых институтов, а их квалификация отвечает новым требованиям, предъявленным к сотрудникам научных учреждений 1-ой категории.

Перевод сотрудников осуществлять строго в пределах фонда заработной платы, выделенного каждому научно-исследовательскому институту.

РЕКТОР РГУ

Ю.ЖДАНОВ »

В наше время институт является крупнейшим научно-исследовательским центром физики на Юге России. В институте работают 161 научно-педагогических работников, в том числе 25 докторов наук и 71 кандидат наук, которые продолжают вести обширную научно-исследовательскую деятельность. Основными научными направлениями являются :

- физика сегнетоэлектриков и создание материалов с особыми
- электрическими и магнитными свойствами;
- рентгеноэлектронная и рентгеновская спектроскопия;
- исследование неупорядоченных конденсированных сред,
- физика поверхности и тонких пленок,
- физика фазовых переходов,
- космология и астрофизика,
- физика ионосферы,
- прикладная электродинамика,
- теоретическая физика высоких энергий, теория сверхпроводимости и сверхтекучести.

Одной из стратегических задач НИИ физики Южного федерального университета является создание высокотехнологичной инновационной научной продукции для динамично развивающейся рыночной экономики Российской Федерации, обеспечивающей инвестиционную привлекательность отечественных разработок на мировом рынке.

Директора НИФМИ и НИИФ РГУ-ЮФУ :

	1. Дернов Николай Андреевич. (29.03.1891-20.06.1937), профессор, директор физико-математического института РГУ: 02.02.1936г. – 15.07.1937г.

Родился в 1891г. в селе Верхопижамское Котельнического уезда Вятской губернии. В 1913 г. окончил с дипломом 2-ой степени физико-математический факультет Императорского Санкт-Петербургского университета с правом преподавания физики. В 1914 г. после повторных госэкзаменов там же получил диплом 1-ой степени с правом преподавания всех предметов по группе математики и группе физики. Работал преподавателем математики в мужской гимназии в г. Бийске. В 1917 г. ушел добровольцем на фронт, за проявленный героизм был представлен к Георгиевскому кресту IV степени. В результате ранения попал в Вятку и осенью 1917 г. поступил на службу в Вятский педагогический институт. Вел занятия по теоретической арифметике, введению в математический анализ, аналитической геометрии, физике и химии, позднее – по методике и методологии математики. Широко занимался просветительской работой. В мае 1922 г. Н. А. Дернов получил ученое звание профессора. В 1919 г. Н. А. Дернов стал первым ректором института и занимал этот пост с некоторыми перерывами до 1926 г., многое сделал для развития высшего образования. В 1927 г. направлен на работу в Воронежский университет, где был деканом, затем проректором. В 1934–1937 гг. был ректором Ростовского-на-Дону университета, директором Физико-математического института. Н. А. Дернов является автором 83 методико-математических и педагогических публикаций. Самой популярной является его книга «Игра цифр» (г. Воронеж, 1934). В 1937 г. Н.А.Дернов был объявлен врагом народа и по приговору Военной коллегии от 20 июня 1938 г. расстрелян. В сентябре 1958 г. дело Н.А.Дернова прекращено за отсутствием состава преступления. Н.А.Дернов реабилитирован посмертно. А в 1988 г. решением Комитета партийного контроля при ЦК КПСС он восстановлен в партии - из документов в различных архивах ЦГИАЛ, ЦГА РСФСР, ГАКО, ГАВО, ГАРО, РГУ, КПИ.

	2. Папков Петр Степанович. (1899- 1949), кандидат физ-мат наук, доцент. Дважды был директором физико- математического института РГУ: 01.04.38г. – 13.10.41г. - Уволен в связи с уходом на фронт 17.10.1941г. Приказ ректора РГУ им. Молотова № 249 Директор: 11.11.1948г. – 01.05.1949. (умер 01мая 1949-сведения из приказа № 18 по НИФМИ, далее исполнял обязанности директора зам. директора М.Г. Хапланов вплоть до назначения нового директора - приказ № 45 по НИФМИ от 15.11.1949 г.)

Окончил Ростовский университет в 1925 г., в 1939г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "К теории интегрирования уравнений в частных производных любого порядка, допускающих промежуточный интеграл". В Ростовском университете работал с 1931 г. до конца своей жизни, был доцентом кафедры алгебры и теории чисел.

	3. Коробов Александр Петрович. (30.07.1885-1952) заслуженный деятель науки и техники, доктор технических наук, профессор, Директор физико- математического института РГУ: 04.04.1946г. – 05.11.1948г.

Видный учёный в области строительной механики. В 1910году окончил Киевский политехнический институт. С 1924 года жил в Новочеркасске, работал директором института испытаний материалов при Донском политехническом институте, где оборудовал лабораторию строительной механики приборами и машинами для испытания материалов и конструкций, изготовленными в основном по его проектам. В 1928-1944 годах руководил кафедрой «Соппротивление материалов, строительная и прикладная механика» в Донском политехническом институте. Универсальная испытательная машина А. П. Коробова до сих пор продолжает использоваться на кафедре и является материальной памятью о замечательном инженере и учёном. Во время Великой Отечественной войны лаборатория профессора Коробова испытывала авиационную дельта-древесину. Для прифронтовых аэродромов велись испытания стоек самолётных шасси. В 1943—1944 годах лаборатория провела ряд испытаний для инженерных войск, авиачастей, для восстановления крупных районных электростанций, железнодорожных мостов, шахт и оборонных заводов.С 1946 года – профессор физико-математического факультета Ростовского государственного университета.

	4. Литвинов Всеволод Федорович. Профессор, заслуженный деятель науки и техники. Директор физико- математического института РГУ: 01.11.1949г. – 01.07.1950г. Назначен: Приказ ректора РГУ от 10.11.1949г № 40, приказ НИФМИ от 15.11.1949 № 45 Освобожден по состоянию здоровья 01.07.1950г Приказ ректора РГУ им. Молотова № 158,

Выпускник Петроградского политехнического института 1921года. Некоторое время работал в Казахстане, в 1931-1934 был зав кафедрой ОФ КазГУ. С 1935 по 1942г работал деканом физико-математического факультета политехнического института в г. Ленинграде . С 1944- работает в РГУ заведующим кафедрой общей физики, где под его руководством выполняются работы по изучению аэрозоля и конструируются приборы для дальнейших исследований. За долголетнюю плодотворную работу В.В. Литвинов в 1953 году награждается орденом Ленина.

	5. Новосильцев Николай Сергеевич. (1899-1959гг). Доктор физ-мат наук. Директор: 01.07.1950г. – 01.12.1958г. Назначен : Приказ ректора РГУ им. Молотова № 158, от 01.01.1950г.

Окончил в 1925г физико-математический факультет Донского университета. Ученик профессора Е.В. Богословского. В РГУ работал с 1928г. Был заведующим кафедрой физики, директором НИФМИ. Защитил в 1937г кандидатскую диссертацию "Разработка методики прецизионных измерений для изучения показателя преломления в области электрического спектра жидкостей", а в 1958г докторскую диссертацию "Влияние условий кристаллизации на сегнетоэлектрические свойства титаната бария". Ученое звание профессора присвоено в этом же году. Совместно со своим учеником доцентом А.Л. Ходаковым организовал получение сегнетоэлектрических кристаллов и керамики, разработал аппаратуру и методы их исследования, создал ряд лабораторий и сформировал широко известную в нашей стране и за рубежом научную школу физиков экспериментаторов. Основные работы посвящены исследованию взаимодействия электромагнитных волн с жидкими и кристаллическими диэлектриками и изложены в более чем 60 научных работах, среди которых "Диэлектрический гистерезис", "Поверхность свободной энергии и уравнение состояния сегнетоэлектрика" "Специальный практикум по сегнетоэлектрикам" (в соавторстве с А.Л. Ходаковым).

	6.Сиксин Валентин Степанович. Кандидат физ-мат наук, Директор: 01.12.1958 – 31.03.1970г. Назначен: Приказ и.о. ректора РГУ от 14.11.1958г № 359, Освобожден : Приказ ректора РГУ от 25.03.1970г № 256, приказ НИФМИ от 31.03.1970 № 32

В 1937 г. закончил Ростовский госуниверситет им. Молотова. В ХФТИ АН УССР работал с 1937 по 1941 г. на должностях лаборанта и аспиранта. В 1941–1945 гг. – в Военно-Воздушных Силах Черноморского флота в звании старшего техника-лейтенанта. За участие в боевых операциях награжден орденом Красной Звезды, медалями «За оборону Кавказа», «За Победу над Германией». С января 1946 г. работает во ФТИ АН УССР на должности научного, а со временем старшего научного сотрудника. Занимался созданием экспериментальной техники. Еще до войны получил значимый по объему экспериментальный материал по неупругим взаимодействиям нейтронов с материей и делением ядер урана нейтронами. Война не позволила ему оформить диссертацию. До войны он успел оснастить лабораторию весьма тонкой и непростой аппаратурой, создать методику, которая обеспечила исполнение важных работ в 1947–48 гг.» на их основе в 1948 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию в Лаборатории № 2. Диплом подписал Арцимович – заместитель главы ученого совета. 14 ноября 1950 г. уволен в связи с переводением на должность заведующего кафедрой ядерной физики в Ростовский университета.

	7.Ведринский Ростислав Викторович. (1939- 2010). Доктор физ-мат наук, профессор. Директор: 31.03.1970г. – 26.03.1971 г. (еще в НИФМИ) Назначен: Приказ ректора РГУ от 25.03.1970г № 256, приказ НИФМИ от 31.03.1970 № 32 . Освобожден Приказ директора НИФМИ от 31.03.1971г № 32

Окончил физический факультет РГУ в 1961 г. С 1962 по 1964г.- аспирантура, Московский госуниверситет. С 1964 по 1971г.г.-старший научный сотрудник НИИ Физики. Заведующий отделом ядерной физики НИИ физики РГУ - 1971 - 1976 г.г., заведующий отделом теоретической физики - с 1976г. С 1982 г. по совместительству был профессором физического факультета РГУ .В 1965 году в Московском НИИ ядерной физики МГУ защитил кандидатскую диссертацию на тему " Некоторые вопросы теории гиперонов и гиперядер " В 1981 году в Свердловском Институте физики металлов УрО АН СССР защитил докторскую диссертацию " Метод рассеянных волн в теории рентгеновских и электронных спектров " К 2000 г имел 200 научных публикаций.

	8. Блохин Михаил Арнольдович. (1908-1995). Доктор физ-мат наук, профессор, Директор: 26.03.1971 г. – 18.03.1974 г. (уже НИИФ) Назначен: Приказ директора НИФМИ от 31.03.1971г № 32, Освобожден :Постановление СМ РФ от 12.03.1971г № 144

Окончил в 1932 году Ленинградский физико-механический институт. В 1931-1934 годах начал первые в Советском Союзе исследования рентгеновских спектров. Работал в МГУ и в Институте геологических наук АН СССР. В РГУ работал с 1951 по 1992 год заведующим лабораторией НИФМИ, заведующим кафедрой физики твердого тела, директором НИИ физики. Кандидатскую диссертацию "Тонкая структура эмиссионных рентгеновских спектров хрома и его соединений" защитил в 1938 году, а в 1954 году - докторскую диссертацию "Методы рентгеноспектрального анализа". Ученое звание профессора присвоено в 1956 году. Основоположник отечественной школы рентгеновской спектроскопии твердого тела и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) элементного состава вещества. Создатель конструкций рентгеноспектральной аппаратуры для исследования электронной структуры твердого тела и РСФА элементного состава вещества. Автор более 340 научных работ, среди которых "Физика рентгеновских лучей", "Методы рентгеноспектральных исследований". Подготовил 6 докторов и более 20 кандидатов наук.

	9.Фесенко Евгений Григорьевич. (1918- 2001). Лауреат Государственной премии СССР -1975г., заслуженный деятель науки и техники РСФСР, заслуженный профессор РГУ, доктор физ-мат наук. Директор: 18.03.1974г. – 21.02.1989г. Назначен : приказ директора НИИФ от 18.03.1974г № 302 Освобожден: Приказ ректора от 27.02.1989г № 192

Окончил в 1941г физико-математический факультет Ростовского университета, где его учителями были профессора Е.В.Богословский, В.С. Тверцын и доцент Н.С. Новосильцев. В 1942 году инженерный бронетанковый факультет Военной академии механизации и моторизации РККА. Участник Великой Отечественной войны. В РГУ работает с 1949г, научным сотрудником НИФМИ, доцентом, заведует кафедрами теоретической и экспериментальной физики, физики диэлектриков, кристаллофизики и структурного анализа (1963 - 1988) и директором института физики. Кандидатскую диссертацию "Кристаллическая структура цоизита" защитил в 1954г, а докторскую - "Исследование семейства перовскита" – в 1973г. Ученое звание профессора присвоено в 1973г.Евгений Григорьевич один из создателей Ростовской научной школы физики и кристаллохимии сегнетоэлектриков. Автор 500 научных

работ, в т.ч. монографий. Обладатель более 200 авторских свидетельств на изобретение и патентов.

	10. Сахненко Владимир Павлович. 1939г. Доктор физ-мат наук, почетный работник высшего профессионального образования РФ. Директор: 21.02.1989 г. – 21.04.2010 г. Назначен: Приказ ректора от 27.02.1989г № 192, Приказ НИИФ от 06.03.1989г № 226 Освобожден: Приказ ректора от 21.04.2010г № 1330-ОК

В 1962 году окончил физический факультет РГУ. В настоящее время является научным руководителем НИИ физики ЮФУ, одновременно возглавляет отдел кристаллофизики, а также кафедру технической физики физического факультета ЮФУ. Председатель диссертационного совета по физико-математическим наукам. Член совета по фундаментальному материаловедению Минобрнауки РФ, член научного совета по физике диэлектриков РАН. Область научных интересов: фазовые равновесия и фазовые переходы, сегнето- и антисегнетоэлектрики, физика конденсированного состояния. Автор и соавтор более 200 научных и учебно-методических работ, в т. числе несколько монографий. Награжден медалью имени П.Л. Капицы РАН.

	11. Корчагин Владимир Иванович. 1950г. Доктор физ-мат наук. Директор: 21.04.2010 г. – 28.03.2014 г. Назначен : Приказ ректора от 21.04.2010г № 1330-ОК

В 1973 г. окончил физический факультет РГУ. Специалист в области физики галактик. Работал в Национальной Астрономической обсерватории Японии. С 2002 по 2008 год работал ст.н.с. в Йельском университете и ряде ведущих научных центров Европы и Азии. Является визитирующим профессором университета Киото. Автор более 160 научных работ. Под его руководством выполнены и успешно защищены 4 кандидатских работы.

	12. Сухоруков Виктор Львович. 1951. Доктор физ-мат наук.. Директор: 28.03.2014 по настоящее время. Назначен: Приказ ректора от 28.03.2014г № 121-ОД

В 1973 г. окончил физический факультет РГУ. До назначения директором НИИ физики ЮФУ с 1977 по 1981 г. работал старшим преподавателем кафедры общей физики РГУ, с 1981г. по 2008 работал в РГУПС (РИИЖТ) доцентом кафедры физики, профессором этой же кафедры и заведующим кафедрой высшей математики. Специалист в области физики твердого тела, теории рентгеновских и электронных спектров, теории атомных и молекулярных структур, оптики. Автор более 180 работ, подготовил 8 кандидатов наук и 4 докторов. Тесно сотрудничает с физическим факультетом Технологического университета Кайзерслаутерн, и Институтом физики Кассель.

Список литературы

1. Донская энциклопедия. Издательство «Айкен», 2015. Т. 1,2
2. Пушкаренко А.А., Пушкаренко Ан.А. Летопись университетской жизни Издательство Ростовского университета. 2003. Часть III.
3. Белозеров С.Е. Очерки истории Ростовского университета Издательство Ростовского университета. 1959
4. Ростовский государственный университет 1915-1965. Статьи, воспоминания, документы. Издательство Ростовского университета. 1965.
5. Документы из архива РГУ.
6. Сайт НИИ физики ЮФУ. <http://ip.sfedu.ru/>
7. Сайт ЮФУ. <http://sfedu.ru/>
8. М.Б.Налбандян, Ю.С.Налбандян НИКОЛАЙ АНДРЕЕВИЧ ДЕРНОВ (1891-1938). К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Ростов-на-Дону 1991 Рукопись депонирована в НИИ Высшего образования 4 октября 1991 г., № В32-91.

ИЗ ИСТОРИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В РОСТОВЕ-НА-ДОНУ: ПЕРЕЕЗД ИМПЕРАТОРСКОГО ВАРШАВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Н.В. Дмитриева

*Южный федеральный университет 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
e-mail: e-kafedra@yandex.ru*

Развитие системы высшего образования в Ростове-на-Дону непосредственно связано с историей Южного федерального университета. Переехавший в 1915 г. из Варшавы императорский университет стал первым высшим учебным заведением на юге России. В Ростове-на-Дону университет был размещен в полном составе всех четырех факультетов со сложившимся штатом авторитетных профессоров и студенческим сообществом. Появление в купеческом городе классического университета дало толчок развитию не только образования, но и культурной жизни города в целом.

FROM THE HISTORY OF HIGHER EDUCATION IN ROSTOV-ON-DON: MOVING IMPERIAL UNIVERSITY OF WARSAW

NV Dmitrieva

Southern Federal University 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st., 105/42
e-mail: e-kafedra@yandex.ru

The development of higher education in Rostov-on-Don is directly related to the history of the Southern Federal University. Moved in 1915 from Warsaw Imperial University was the first institution of higher education in the south of Russia. In Rostov-on-Don University was placed in full of all four departments with the existing staff of reputable professors and student community. The appearance in the merchant city of classical university has given impetus to the development of not only education, but also the cultural life of the city as a whole.

Варшавский Императорский университет был эвакуирован из столицы Привислинского края в 1915 году изначально в Москву, а затем в Ростов-на-Дону. Эвакуация университета представляла собой не только смену географического местоположения, но также трансляцию форм преподавания и организации высшего образования, определенных форм повседневности – организации досуга и общения, различных культурных традиций.

Исследователи сходятся во мнении, что переезд 1915 г. оказался хаотичным и практически не подлежит полной исторической реконструкции в силу ряда причин. Отступление российских войск не имело четкой организации и системно не документировалось [1]. И в данном случае, пресса выступает, важным источником реконструкции тех давних событий, а также определенным средством отражения общественного настроения.

По данным периодической печати, можно увидеть, что эвакуация проходила в два этапа: первый был организован уже в 1914 году, вскоре после начала военных действий, второй и окончательный – летом 1915 г., когда обстановка на фронте резко изменилась. Переезд университета рассматривался как временное явление, поэтому большая часть материально-технической базы университета была оставлена в Варшаве. Кроме того, в Ростов-на-Дону переехал не весь штатный состав преподавателей и студентов. Так как переезд осуществлялся летом, многие из профессоров находились в командировках или отпуске, студенты были на каникулах. По первоначальной оценке корреспондентов ростовской газеты «Приазовский край» количество студентов, эвакуированных из Варшавы, составляло около 1500 человек [2]. На сегодняшний день исследователи сходятся во мнении, что к началу учебного года в Ростове-на-Дону их количество составляло от восьмисот до тысячи человек [3].

Летом 1914 года в университете начали готовиться покинуть Варшаву. 21 июля ректор Сергей Иванович Вехов дал команду о подготовке университетского имущества к вывозу в Москву. Была эвакуирована канцелярия университета, закрыта университетская библиотека и вывезена часть книг. 5 августа из Москвы пришла телеграмма, подтверждающая, что перевозимые вещи дошли до места.

Уже в начале сентября 1914 г. на страницах Курьера Литовского появилась информация об осуществлении обмена мнениями между властями Варшавского университета и муниципальными властями г. Ростова-на-Дону о возможности перевода университета или отдельно медицинского факультета из Варшавы в Ростов [4].

Однако, в начале учебного 1914 года, в Варшаве царил покой, и было решено начать обычные занятия. С середины сентября начинают появляться заметки о том, что в Москву переведены только канцелярия университета, профессора же остаются в Варшаве. Объявляется дата начала занятий – 1 октября, и сообщается информация о национальном и количественном составе абитуриентов университета – заявок определенно больше, чем мест, большинство абитуриентов составляют поляки и евреи [5].

В начале ноября 1914 г. польские газеты с разницей в один-два дня сообщают новость о возвращении канцелярии университета в Варшаву, нормализации работы учебного заведения, открытии библиотеки. Так, 60 коробок, наполненных университетской документацией, которые вывезли в Москву, пришлось возвращать обратно. Для отслеживания процедуры доставки, ректор и несколько сотрудников университета отправились в Москву.

Однако, весной 1915 года, ситуация на фронте резко изменилась. Ректор Варшавского университета, на всякий случай, начал собирать имущество университета, готовить коробки для переезда, за что и получил выговор от Варшавского генерал-губернатора: «университет сеет панику среди населения, создавая необоснованные новости о возможной эвакуации». Наступила она, однако, быстрее, чем ожидалось. Уже в конце июня 1915 года сообщалось, что 2 поезда с сотрудниками университета покинули город.

Однако еще в июле 1915 г. в польской прессе обсуждался вопрос о возможности возвращения университета в Варшаву, так как не была вывезена часть архива, корреспонденты Курьера вечернего сообщали о том, что в зданиях университета осталась библиотека, зоологический кабинет, кабинет гипсовых фигур, за исключением драгоценных экземпляров, которые были вывезены в Москву [6].

Поспешность, с которой происходила эвакуация, и по сегодняшний день, оставляет попытки точно определить, сколько же имущества было вывезено. В Ростове-на-Дону была специально создана Ликвидационная Комиссия Варшавского Университета, куда поступали письма от отдельных преподавателей с информацией и оценкой имущества, оставленного в Варшаве (книги, общественное имущество, личное, материалы научных исследований и т.д.) [7].

Уже в августе 1915 года немцы вошли в Варшаву, которые согласились восстановить польский университет в Варшаве. Был восстановлен старый герб университета и Университет получила большую независимость. Церемония открытия состоялась в Варшавском университете 15 ноября 1915 года и имела сильную национальную окраску. Открытие эвакуированного Варшавского императорского университета в Ростове-на-Дону состоялось 9 ноября 1915 г. по новому стилю.

Ростовская общественность и представители власти приложили максимальные усилия для того, чтобы вопрос о переводе Варшавского императорского университета был решен в пользу Ростова-на-Дону.

После официальной делегации ректора и ряда профессоров 12 августа 1915 г. Ученый Совет принял решение о переезде университета в Ростов-на-Дону.

В августовском выпуске газеты «Приазовский край» 1915 г. появляется статья журналиста Ив. Невольного «Университет», где говорится о том, что Ростову начинает улыбаться счастье. Что без всяких сомнений Варшавский Университет будет размещен в Ростове. Вопрос заключался только в том, будут ли найдены подходящие помещения для всех факультетов. И эти помещения были найдены, и оказались весьма прекрасными и комиссия профессоров признала, что Ростов имеет все шансы, чтобы увидеть у себя Университет. А приезд профессоров для осмотра помещений в тот же день стал известен широким слоям общества и вызвал неподдельную радость. Невольный пишет также, что Ростов живет какой-то уродливой однобокой жизнью и стремится только к экономическим достижениям. Но с переездом университета, Ростов, несомненно, увидит у себя рассадник высшего знания. Мы накануне заветной мечты [8].

Уже 10 августа выходит статья о решениях Городской Думы на Чрезвычайном собрании. Она постановила отвести следующие здания для университета: Николаевскую городскую больницу;

Городской доходный дом (на углу Б.Садовой и Почтового переулка); Летний коммерческий клуб; здание приюта для душевнобольных; дом общества попечения о детях; дом общества взаимного кредита на ул. Б.Садовая.

А также принять на счет города расходы по отоплению и освещению университетских зданий и другие мелкие расходы и выделить на оборудование 300 тыс. рублей [9].

По публикациям в прессе можно проследить какое коммерческое воздействие произвело появление варшавских студентов в городе: стоимость на аренду жилья резко возросла: «очевидно, ростовские хозяйки, по недостаточному знакомству со студентами, воображают их богачами и смотрят на них как на дойную корову» – пишут в своем письме студенты [10].

С переводом Варшавского университета донская пресса начинает пестрить объявлениями о частных занятиях студентов по всем предметам от математики и физики до древнееврейского языка. Однако и здесь Ростов не совсем гостеприимно встречает студентов - сократилась стоимость основного вида дополнительного студенческого заработка – частных уроков – от полутора до трех раз по сравнению с 1914 годом.

Не менее важным представляется для студентов и профессоров вопрос отсутствия в Ростове-на-Дону библиотек и магазинов с научной литературой. «Во всем городе нет ни одной научной книжонки. Из разговора в книжном магазине узнал, что здесь наибольшим спросом пользуется «Нат Пинкертон» американский сыщик, и «Брачная газета» - пишет автор статьи в «Gaudeamus» [11]. Скучную обеспеченность студентов учебной литературой отмечают и профессора университета. Особенно историко-филологического факультета. В Главном здании было отведено помещение для студенческой читальни, однако к марта 1916 г. она была неукomплектованна не только книгами, но и мебелью. Студенты пользовались кабинетами профессоров и профессорской читальней.

Еще одно направление, в котором были обделены, по мнению профессоров, студенты варшавского университета в Ростове - культурная жизнь. Отсутствие музеев, театров, галерей отрицательно сказывалось на студенческом досуге. Ввиду этого студенты сами организовывали и проводили культурно-массовые мероприятия, к которым относились не только благотворительные концерты с целью сбора средств для неимущих студентов и беженцев, но и общекультурные вечера и концерты. Представленный репертуар был весьма разнообразен: исполнения на скрипке серенад, чтение произведений классиков литературы, выступление студенческого хора и постановка музыкальных картин и сцен.

Таким образом, эвакуация Императорского Варшавского Университета в Ростов-на-Дону существенно повысила общегосударственный статус города, предопределив его всероссийскую и международную известность. Университет в Ростове явился своего рода агентом цивилизации, оказав общекультурное воздействие на жизнь Ростова.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. История Ростовского государственного университета (1915-2005). Отв.ред. Апрыщенко В.Ю. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2015. С. 22.
2. Варшавский университет // Приазовский край. 4 августа 1915 г. С. 3.
3. Данилов А.Г. Варшавский университет в Ростове-на-Дону (1915-1917 гг.) Ч. 2 // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Серия: Общественные науки. 2005. № 4. С. 25.
4. Переезд университета // Литовский курьер. 3 сентября 1914. № 202. С. 6.
5. Варшавский университет // День. 24 сентября 1914. № 236. С. 5.
6. Из сферы науки и университета // Курьер вечерний. 26 июля 1915. № 206. С. 10.
7. ГАРО. Ф. 527. Оп. 1. Д. 274.
8. Невольный И. Университет // Приазовский край. 11 августа 1915. № 211. С. 3.
9. Ростовский университет // Приазовский край. 12 августа 1915. № 212. С. 3.
10. Университетские вопросы. От группы студентов и курсистов (письмо в редакцию) // Приазовский край. 29 сентября 1915. № 257. С. 5.
11. Отрывки из дневника старого студента // Gaudeamus. 1915. № 3. С. 3

В.И. ВЕРНАДСКИЙ И Ю.А. ЖДАНОВ ОБ ОБРАЗОВАНИИ И НАУКЕ

Таланов В.М.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.

Платова

346400 г. Новочеркасск, Россия

e-mail: valtalanov@mail.ru

Сформулированы основополагающие принципы, в которых сконцентрированы взгляды В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова об организации высшей школы, роли науки и образования в жизни общества и государства. Эти принципы характеризуют линию В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова в истории культуры.

The basic principles, which reflect V.I Vernadsky and Y. A. Zhdanov views on the organization of high school, the role of science and education in the life of society and the state are formulated. These principles characterize the line V.I Vernadsky and Y. A. Zhdanov in the history of culture.

В истории науки найдется немного деятелей, которые могут сравниться с В.И. Вернадским и Ю.А. Ждановым по широте кругозора, мощи ума, разносторонности интересов и творческой активности в различных областях человеческой мысли. В.И. Вернадский заложил основы комплекса новых научных направлений – генетической минералогии, геохимии, биогеохимии, радиогеологии, учения о биосфере и ее превращении в ноосферу. Он автор работ по истории науки и научного мировоззрения, науковедения, истории философии в ее связи с историей естествознания, учения о естественных производительных силах. О В.И. Вернадском говорили, что он в одном лице представлял всю Академию наук.

Юрий Андреевич Жданов – наш современник, бывший ректор РГУ, человек эпохи крайне противоречивой, переломной и в истории страны и, пожалуй, всего человечества. Ю.А. Жданов созидал эту историческую эпоху и, конечно, отразил ее в своем научном и философском творчестве. Бесценным является его наследие как химика-органика – корифея в области химии природных соединений, историка, методолога и философа естествознания, эколога, генетика, культуролога. Ю.А. Жданов известен и как политолог, публицист, музыкант, поэт. Его разносторонние познания и круг интересов изумляли всех, кому довелось с ним общаться.

В.И. Вернадский оказал исключительное духовное влияние на творчество Ю.А. Жданова, предопределив своей жизнью и трудами в значительной степени его научные и философские интересы, тематику исследований, стиль, масштаб и культуру рассмотрения различных явлений жизни природы и общества. Его уникальные способности к междисциплинарному синтезу, историческому и целостному восприятию изучаемых явлений и объектов природы и общества, его высоконравственное отношение к своему делу, людям, стране – все эти изумительные качества формировались, в том числе, и под влиянием одной из крупнейших фигур XX века, личности В.И. Вернадского. «Странным образом моя “партийная карьера” оказалась связанной с именем академика В.И. Вернадского. Еще на студенческой скамье мне удалось познакомиться с вышедшими в 1940 году “Биогеохимическими очерками” Вернадского. Я страстно увлекся его учением о ноосфере и в июне 1947 года в журнале “Октябрь” опубликовал статью “Влияние человека на природные процессы”, в которой фактически излагал учение о ноосфере, обильно цитируя Вернадского и Ферсмана» – писал Ю.А. Жданов [1, с.163]. Через всю жизнь он пронес любовь и интерес к творчеству В.И. Вернадского. По моему мнению, Ю.А. Жданов является одним из наиболее ярких восприимчивом и продолжателем дела В.И. Вернадского [2-4].

В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов известны не только как крупнейшие ученые и философы, но и как выдающиеся государственные деятели, крупные организаторы науки, образования, культуры, замечательные практики-администраторы.

Рассматривая организационную деятельность и публикации В.И. Вернадского [5-16] и Ю.А. Жданова [17], посвященные проблемам образования и науки, можно отметить основополагающие принципы, в которых сконцентрированы их взгляды на вопросы организации высшей школы, на роль науки и образования в жизни общества и государства. Эти

принципы и характеризуют линию В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова в истории культуры. Назовем эти принципы и некоторые кратко прокомментируем.

Приоритет образования перед другими формами государственной жизни. В статье «Разгром» В.И. Вернадский формулирует этот принцип таким образом: «Гибель или упадок высшей школы есть национальное несчастье, так как им подрывается одна из основных ячеек существования нации. Великое несчастье России заключается в том, что это часто не понимается» [9, с. 179]. Открытие новых университетов в российских провинциях В.И. Вернадский рассматривал как наиважнейшие вопросы государственного строительства. В работе «Высшая школа и научные организации» В.И. Вернадский пишет о том, что Урал, богатейшая область России, гибнет из-за невежества: не созданы дороги, не оборудованы заводы, безумно растрачивается капитал [5, с.222]. Но все усилия останутся напрасными, если в этом районе не будет высшей школы, «...которая всегда является не только рассадником учеников, но могучим центром научного обследования края и умственного подъема местности». И далее, читаем: «Не насилием и не националистическим шовинизмом сильна Россия – она сильна своей культурой – своею литературой, искусством, наукой, стремлениями и мыслью своего общества. Терять сейчас связь с молодым поколением пробуждающихся стран, народов старой, вековой культуры – армян, грузин, персов, – было бы величайшей ошибкой. Их самостоятельная культурная жизнь должна получить связь с мировой жизнью через русскую культуру. Наряду с этим научный центр для Кавказа (выделено мною – В.Т.) может быть еще более необходим, чем для Урала, так как трудность изучения этого края без подъема и привлечения к ней местных сил еще более велика, чем изучение Урала» [5, с.222].

Для государственного ума Ю.А. Жданова укрепление государства с помощью разумной региональной политики, необходимость сотрудничества естественно-технической и гуманитарной интеллигенции вузов и научных учреждений Кавказа, дальнейшее изучение производительных сил региона была очевидной и не требовала дополнительного обоснования (см., например, [17, с.346]). В августе 1969 года завет В.И. Вернадского был выполнен – по инициативе Ю.А. Жданова открыт Северо-Кавказский научный центр высшей школы (СКНЦ ВШ). Этот центр сыграл и играет исключительно важную роль (на мой взгляд, до конца не понятую и не оцененную Министерством образования и науки РФ) – роль генерального штаба по развитию образования, науки и культуры на Северном Кавказе. Сегодня роль этого штаба науки и образования сведена, к сожалению, на уровень деятельности одного из структурных подразделений ЮФУ.

В приведенном выше отрывке из публицистики В.И. Вернадского намечен и **магистральный путь решения региональных проблем** – с помощью подъема образования, науки и культуры. Ю.А. Жданов в начальный период становления СКНЦ, прежде всего, заложил **основы фундаментальных исследований** в регионе. Была создана система научно-исследовательских институтов при РГУ (физической и органической химии, механики и прикладной математики, физики, нейрокибернетики, биологии, социальных и экономических проблем), тематически охватившая важнейшие направления научной-технической и гуманитарной мысли, открыты новые кафедры. Позже были сформированы Институт геохимии ландшафтов в Новороссийске, а в структуре СКНЦ – Институт Кавказа. Затем был налажен выпуск целой серии центральных научных журналов; в 1970-е годы открыты университеты классического типа (Калмыкия, Краснодар, Ставрополь, Адыгея, Чечня), сформированы специализированные советы ВАК, начавшие готовить научные и педагогические кадры для Северного Кавказа, в вузах Юга России, были созданы многочисленные проблемные и отраслевые лаборатории. Для ряда территорий (Чечено-Ингушетия, Северная Осетия, Ростовская область) были разработаны программы развития производительных сил, утвержденные в государственных органах.

Рассматривая в целом организационно-образовательную и организационно-научную деятельность Ю.А. Жданова, можно считать, что была создана на Юге нашей страны **уникальная, не имеющая аналогов в истории России**, комплексная система образования, науки и культуры. Мы только сейчас, похоже, начинаем понимать государственную прозорливость Ю.А. Жданова, масштаб и значимость для России его научно-образовательных инициатив и созидательного труда.

Выделим среди многих направлений научных исследований, инициированных Ю.А. Ждановым, пионерские исследования в области теории и истории культуры и, в частности, культуры народов Кавказа [17, с.351-353]. Он считал ключевыми такие темы: Кавказ – мост между цивилизациями Запада и Востока, синтез Западного и Восточного Ренессанса, культурно-цивилизационное взаимодействие на Северном Кавказе, роль Кавказа в развитии культуры России, переиздание эпоса народов Кавказа. Он также считал необходимым организацию правительственного «Фонда содействия культуре на Северном Кавказе» для поощрения научных исследований в области культуры и межнациональных отношений, роста молодых кадров. Ю.А. Жданов как будто предчувствовал будущие события на Кавказе...

Принцип автономии высших учебных заведений и академической свободы. В начале прошлого века В.И. Вернадский выступил с резкой критикой реакционного университетского устава 1884 г., отстаивая предоставление вузам автономии и самоуправления. Этот устав пронизан полицейским духом. В.И. Вернадский считал, что, высшая школа будет «...лучшим образом выполнять свою роль в обучении молодого поколения», если не будет зависеть от царской администрации и обращал внимание на то, что, начиная со средних веков, университеты пользовались автономией – они «сами определяли содержание обучения, сами выбирали преподавателей» (см. [8, с. 78]). Автономия университетов вытекает из их особого положения – они лишь частично связаны с государством и властью: «Основы их строя покоятся в вечных областях мысли и истины. Подобно церковным организациям, они могущественно влияют на государство и общество, до известной степени неизбежно отражают происходящие там течения и в то же время имеют независимую от них вековую жизнь, связанную с созидательным научным вековым трудом» [15, с.118]

В статьях «Перед грозой», «Наука и проект университетского устава А. Н. Шварца» (1908), «Разгром», «1911 год в истории русской умственной культуры» и др. Владимир Иванович пытался предотвратить расправу над высшей школой. В статье «Разгром» он отмечает: «Исполняя великое национальное дело, производя работу исключительной государственной важности, **высшая школа должна обладать элементарными основаниями нормальной деятельности** (выделено мною – В.Т.). Она может расти и расцветать лишь при наличии автономии и свободы преподавания. И то и другое условие неизбежно вытекают из особого положения ее в государстве: *в своей области* она не может терпеть авторитета каких бы то ни было сторонних ей государственных учреждений. Выяснение этого принципа является достоянием тысячелетней истории высшей школы» [9, с. 180]. В статье «Наука и проект университетского устава А.Н. Шварца» В.И. Вернадский отмечает, что проект А.Н. Шварца напоминает революционное законодательство Конвента и Директории во Франции, погубившее старинные университеты Франции и возродившиеся лишь через несколько поколений.

Протестуя против уничтожения автономии университетов и вмешательства полиции в дела университета, административно-бюрократического вмешательства во все сферы жизни, многие ученые и преподаватели московского университета его покинули. В.И. Вернадский задается вопросом и сегодня волнующим университетскую общественность о том, **кто является центральной фигурой в университете?** Ученый констатирует: «Стало несомненным, что и по своему умственному уровню, и по сути вещей **профессора должны быть хозяевами** (выделено мною – В.Т.) в том учреждении, в котором они являются ныне бесправными, поднадзорными работниками. Сделалось непреложным, что этого требует их нравственное чувство учителей молодежи, их достоинство самостоятельных научных работников, этого требует их гражданский долг перед родиной. Без этого **университетский вопрос не получит правильного решения** (выделено мною – В.Т.). И это убеждение, охватившее сотни людей, вытекшее из сознательного ознакомления с прошлым, не может быть спрятано в петербургских канцеляриях. Оно ищет выхода. И при его наличии еще болезненнее и острее чувствуется униженное положение русского профессора» [10, с.26].

Ю.А. Жданов, развивая эти мысли В.И. Вернадского, формулирует **фундаментальный принцип об отношении государства и различных видов духовного творчества** «...государство должно дать средства, вызвать к жизни научные организации, поставить перед ними задачи. Но мы должны всегда помнить и знать, что далее этого его вмешательство в научную творческую работу идти не может. Наука, подобно религии, философии или искусству, представляет собой духовную область человеческого творчества по своей основе

более могучую и более глубокую, более вечную, чем всякие социальные формы человеческой жизни. Она довлеет сама по себе. Она свободна и никаких рамок не терпит» [17, с.342].

Принцип автономии высших учебных заведений и академической свободы не потерял своей актуальности и в настоящее время. Так, в частности, так называемые учебные стандарты, жестко регламентируют содержание образования, сдерживают инициативу и ответственность педагогов. Дадим ответ и на вопрос В.И. Вернадского о том, обладает ли сегодня высшая школа «элементарными основаниями нормальной деятельности»? Ответ однозначен, не обладает: материально-техническое состояние учебного процесса, инструментарий научных исследований в подавляющем большинстве вузов России не соответствуют современным требованиям.

Более ста лет тому назад В.И. Вернадский писал, в частности, и о незавидном престиже и моральном положении в обществе русских профессоров: «Профессора высших учебных заведений – университетов и технических институтов – нигде в цивилизованном мире не поставлены в настоящее время в столь унижительное положение, как у нас в России. За последние десятилетия XIX века только положение преподавателей в университетском пережитке, в забытом схоластическом университете Филиппинских островов могло быть сравниваемо с правовым положением профессоров великого русского народа» [10, с.26]. В другом месте этой же работы читаем: «Если профессор не вошел в состав бюрократической машины, не присоединился к тем силам, которые активно поддерживают **полицейский бюрократизм, губящий нашу страну** (выделено мною. – В.Т.), вся его жизнь может пройти в душевных тисках специального полицейского надзора; он не может быть уверен, что по произволу администрации и по неизвестным ему причинам он в один прекрасный день не будет устранен от дорогой ему деятельности» [10, с.28]. В статье «Высшая школа и научные организации» (1913г.) В.И. Вернадский сокрушается: «Жалованье профессорам и младшим преподавателям высших школ давно уже не соответствует уровню жизни и много ниже вознаграждения чиновников соответствующих рангов» [8, с.224]. Много ли изменилось за столетие в материальном и моральном положении профессоров и преподавателей высшей школы в современной России?

Принцип неотделимости образования и науки. В.И. Вернадский из всех функций университета на первое место ставил свободный научный поиск. По его мнению: «Научная, исследовательская работа всегда являлась необходимым элементом высшего образования» [11, с.260]. Русские университеты пережили немало потрясений в своей истории. В.И. Вернадский обращается к истории российских университетов и отмечает, что в их деятельности лежали положения, высказанные в докладе сенату 19 июля 1754 года видным деятелем при дворе Елизаветы Петровны Иван Ивановичем Шуваловым, покровителем М.В. Ломоносова: «Наукам обязаны просвещенные народы тем, что они превознесены и прославлены над людьми, живущими во тьме неведения». И далее: «Через науки Петр Великий совершил те подвиги, которыми вновь возвеличено было наше отечество». В указе 12-го января 1755 года об основании Московского университета написано ясно и четко: «Всякое добро происходит от просвещенного разума, а, напротив того, зло искоренится; что, следовательно, нужда необходимая о том стараться, чтобы способом пристойных наук возрастало в пространной нашей Империи всякое полезное знание» [12, с.172]. В статье «Перед грозой» В.И. Вернадский с горечью пишет: «Страна, которая не работает самостоятельно в области научной мысли, которая только усваивает образование – чужую работу – **есть страна мертвая** (выделено мною. – В.Т.). С каждым годом значение самостоятельной научной работы, как основного элемента культуры, становится более важным и неизбежным» [13, с.169]. В.И. Вернадский с обеспокоенностью задается вопросом: «Разве мыслимо ослаблять государственную деятельность в области научного искания и научного исследования в XX веке, когда на мировой арене с каждым годом все больше и больше значения приобретает научное знание, когда в этой борьбе государств и рас, побеждает тот, кто является более образованным, более владеющим научной техникой и научной мыслью нашего времени?» [12, с.173]. Этот вопрос и сегодня звучит исключительно актуально.

«Университет – это **научное учреждение** (выделено мною. – В.Т.), в котором также обучают студентов» – так говорил Ю.А. Жданов на одном из заседаний Ученого Совета РГУ [18].

Поразительно, как повторяется история, и как повторяются одни и те же ошибки! Во времена В.И. Вернадского (как и в нынешние!) чиновники-реформаторы от образования отстаивали в университете приоритеты прикладной науки. В.И. Вернадский по этому поводу писал: «Грань между прикладной и чистой наукой в XX веке исчезла, и с каждым годом техника все глубже охватывается чистым знанием, а теория все сильнее облакает задачи практической жизни. И было бы величайшей ошибкой для всякого народного правительства, вырывая из науки ее часть, давать народу **полузнание** (выделено мною. – В.Т.), как раз в тот момент, когда можно дать ему полное знание» [19, с. 19]. В.И. Вернадский считал, что «настоящая сила будущего есть наука в ее полном объеме, а не прикладная ее часть, неизбежно уменьшенная в своем полезном действии» [16, с.263].

О важности фундаментальных исследований в университете неоднократно писал и Ю.А. Жданов (см., например, [17]). Но Ю.А. Жданов не противопоставлял фундаментальные исследования прикладным работам и инновациям. Он отмечал, что инновации укоренены в традициях российской науки. Вспомним: изучение и использование природных ресурсов России фактически строилось на основе фундаментальной программы Д.И. Менделеева, развитие кораблестроения – основывалось на теоретических работах академика А. Н. Крылова, авиации – Н. Е. Жуковского, космонавтики – К.Э. Циолковского, разработка систем земледелия опиралась на основополагающие работы В. В. Докучаева и Д. Н. Пряшникова. Строительство гидроэлектростанций на равнинных реках было обосновано в работах Г. М. Кржижановского и А. В. Винтера. Список великих умов, олицетворявших традиции инноваций в российской науке, можно продолжать. Все они свидетельствуют о том, что практически значимые инновации во всех сферах промышленности, сельского хозяйства, быта – это всегда результат фундаментальных научных исследований. Интересна и другая мысль Ю.А. Жданова: «Надо осмыслить идею Менделеева о том, что технология отнюдь не сводится к приложению фундаментальных наук к практическим задачам, а сама является фундаментальной наукой, объект которой – эволюция техносферы» [17, с.345].

Читая В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова, невольно задумываешься: «Можно ли говорить об инновационном пути развития экономики современной России, недооценивая и даже исключая начальный элемент формирования любой инновационной цепочки – фундаментальные исследования»? Замечу, что в законе «Об образовании в Российской Федерации» в структуре высших учебных заведений инфраструктура инновационной деятельности, включая научные исследования, НИОКР и производственные испытания вообще не предусмотрена, в том числе не решены вопросы финансирования.

Приоритет фундаментального знания, открывающего не только космические тайны окружающего мира – «расколдовывающего природу» (Н. Бердяев), – но и формирующего основу для развития новой техники и технологий, заменяется сегодня **приоритетом прикладных исследований**, приносящих немедленную прибыль.

К чему может привести партикуляризация образования – свертывания как «ненужных» (под «скользким» предлогом «укрупнения») для узкопрактической деятельности отдельных программ, курсов, кафедр, факультетов, университетов (в частности, под предлогом нехватки в стране рабочей силы) и т.д.?

Еще древние греки ценили знание выше пользы. «Польза лишь часть того, что имеет значение» – предупреждал нас и великий мыслитель и поэт Гете. В XX веке были две фундаментальные перестройки общественного сознания с позиций концепции «пользы». Первая попытка связана с принципом «классовой пользы», вторая (нынешняя) – «рыночной пользы», инициированная людьми, не связанными с большими культурными традициями. Невольно задумываешься о том, к чему это может привести?

Предостерегающе звучат слова В.И. Вернадского, обращенные к чиновникам от образования: «...Россия жестоко расплатилась и расплачивается за архаичность своего управления, за то, что в XX веке власть находится в руках людей полуобразованных или необразованных, чуждых научной мысли и работы современного человечества. Эти люди, ничего не понимая, вели великий русский народ к поражениям, унижениям и страданиям, они давили свободную научную мысль и свободную научную работу русского общества» [13, с.120]. Как будет на этот раз?

В работах В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова можно найти указания и на другие принципы организации университетского образования и науки:

- независимость науки и образования от политического строя;
- первенство нравственных начал во всех сторонах жизни;
- опережающий характер образования;
- междисциплинарный синтез;
- преемственность уровней знаний и подготовки специалистов;
- общедоступность образования;
- демократизация высших учебных заведений на основе гуманистических идеалов;
- экологизация образования;
- незаорганизованность и др.

Все они и характеризуют линию В.И. Вернадского – Ю.А. Жданова в истории образования и науки.

Сегодня не видеть опасности потери преемственности высоких традиций российского образования, науки и культуры недопустимо. Много тревожных явлений происходит сегодня в нашей стране: очередное переписывание истории, искажение духовных ценностей, бездумная «вестернизация» образа жизни, либеризация экономики, «болонизация» образования и другие. Все эти процессы происходят под сильным западным влиянием, не учитывающим ни нашу историю, ни традиции, ни опыт. Сущность линии В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова в истории образования, науки и культуры мне видится в завете В.И. Вернадского: «Спасение России заключается в поднятии и расширении образования и знания. Только этим путём возможно достижение правильного государственного управления, только поднятием культуры возможно сохранить сильно пошатнувшееся мировое значение нашей страны» [13, с.169]. Лучше и точнее, пожалуй, не скажешь.

Литература

1. Жданов Ю.А. Взгляд в прошлое: воспоминание очевидца. Ростов-на-Дону: Феникс, 2004. 448 с.
2. Таланов В.М. В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. 92с.
3. Таланов В.М. Ноосферное будущее человечества. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 108с.
4. Таланов В.М. Идеи В.И. Вернадского и современная культура: сб. статей / Юж.-Рос. Гос. Политехн. ун-т (НПИ). Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. 241 с.
5. Вернадский В. И. // Вернадский В. И.. О науке. Том II. Научная деятельность – Научное образование. СПб.: Изд-во РХГИ, 2002. С.219-241.
6. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. – М.: Наука, 1995. – 313 с.
7. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. М.: Наука, 1995. С.163-168.
8. Владимир Вернадский: Жизнеописание. Избранные труды. Воспоминания современников. Суждения потомков / Сост. Г.П. Аксенов. М.: Современник, 1993. 688 с.
9. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. М.: Наука, 1995. С.179-181.
10. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. М.: Наука, 1995. С.26-31.
11. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Начало и вечность жизни. М.: Советская Россия, 1989. 704 с.
12. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. М.: Наука, 1995. С.172-175.
13. Вернадский В. И. // В кн. Вернадский В.И. Публицистические статьи. М.: Наука, 1995. С.168-170.
14. Вернадский В.И. // Научная мысль Кавказа, 1995. N 1. С. 5-10.
15. Вернадский В. И. // Вернадский В. И.. О науке. Том II. Научная деятельность – Научное образование. СПб.: Изд-во РХГИ, 2002. С.115-147.

16. Вернадский В.И. // В.И. Вернадский. О науке. Т.2. Научная деятельность. Научное образование. СПб. : Изд-во РХГИ, 2002. С. 262–272.
17. Жданов Ю.А. Избранное. В 3-х т. Т.3. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2009. 412 с.
18. Минкин В.И. // Научная мысль Кавказа. 2007. Спецвып.: посвящ. памяти Ю.А. Жданова С.10-16.
19. Алексеева Л.А. // Ноосфера і цивілізація. Донецьк, 2010. Вип. 8(11). С. 13-21.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Antonova M.	1.10	Raevskaya S.I.	1.14, 25, 29
Avvakumov E.G.	1.14	Raevski I.P.	1.14, 25, 29
Bauer T.V.	1.6	Rybyanets A.N.	2.24, 28,32, 106, 110, 136, 140, 176, 180, 255, 259, 263, 267, 309, 313
Blazhevich A.V.	1.25	Rybyanets T.V.	2.32, 259, 267
Bormanis K.	1.10, 18	Sarychev D.A.	1.14, 25
Burkhanov A.I.	1.1	Semenchev A.F.	1.29
Chen H.	1.14, 25, 29, 80	Shcherbinin S.A.	2.106, 136, 255, 309, 313
Chou C.-C.	1.14, 25, 29, 80	Sherstnev A.K.	1.6
Efremov I.N.	1.18	Shonov V.Yu.	1.14, 25
Geguzina G.A.	1.118	Shvetsov I.A.	2.110, 255, 259, 263, 267, 309, 313
Golovaty S.E.	1.6	Shvetsova N.A.	2.255, 259, 263, 267, 313
Guido Parchi	1.210	Sidorov N.V.	1.18
Gusev A.A.	1.14	Sitalo E.I.	1.25
Isupov V.P.	1.14	Smeltere I.	1.10
Jenny Lee C.-Y.	2.271	Titov V.V.	1.14, 25, 29
Konstantinov G.M.	2.32	Turik A.V.	1.33, 37
Kozlova V.R.	1.6	Williamson A.	1.250
Kubrin S.P.	1.14, 25, 29	Yang C.-C.	2.271
Kuo C.-X.	2.271	Zakharchenko I.N.	1.25
Laguta V.V.	1.25	Абдуллаев Х.Х.	1. 114
Laletin R.A.	1.10	Абубакаров А.Г.	1. 39, 44, 138, 168, 2.184, 190
Lugovaya M.A.	2.24, 28, 32, 110, 140, 259, 267, 309	Аветисян С.Р.	1. 97, 179, 236
Makariev D.I.	2.255, 267	Агамирзоева М. Р.	1. 280
Makarova O.V.	1.18	Акопьян В.А.	2.271
Malitskaya M.A.	1.25, 29	Алешин В.А.	1. 101, 168, 2. 333, 343, 350
Manukovskaya D.V.	1.18	Алиев И.М.	1. 228
Marysko M.	1.25	Ананьева Е.В.	1.49
Minasyan T.A.	1.29	Андреев Е.В.	1.75
Minkina T.M.	1.6	Андреева Е.И.	1.84
Miroshnichenko N.N.	1.6	Андрюшин К.П.	1.53, 59, 66, 101, 2.155
Nasedkin A.V.	2.106	Андрюшина И.Н.	1.53, 59, 66, 101, 2.155
Naumenko A.A.	2.28, 106, 110, 136, 140, 309, 313	Арустамян Д.А.	1.72
Palatnikov M.N.	1.18	Арысланова Ф.Ш.	2.91

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Petrova E.I.	2.18, 32, 110, 136, 140, 263	Ашкин Т.	2.66
Pustovaya L.E.	1.25	Бабанских В.А.	1.183, 191
Бауэр Т.В.	2.66	Грицких А.В.	1.151
Бакмаев А.Г.	2. 333, 343, 350	Гуфан М.А.	2.1, 10
Баян Е.М.	2.47		
Беда А.А.	1.44	Гуфан Ю.М.	2.1, 10, 127
Бикишев Э.А.	2.172	Давыденко А.М.	1.97
Блохин Э.Е.	1.72	Даниэль Ф.	2.322
Боброва И. А.	1.280	Дергачева Е.В.	1.97, 155, 179, 199, 236, 263, 2.91
Богатин А.С.	1.75, 205, 289, 2.151	Дмитриев В. П.	2.87
Богатина В.Н.	1.75	Дмитриева Н.В.	1.331
Богомоллов А.С.	1.267, 271	Днепроовский В.Г.	1.210
Бородин В.З.	1.183, 191	Долгополов А.В.	1.155
Буланова А.Л.	1.75, 289	Дохойн О. В.	1.275
Бунина О.А.	1.80	Дудкина С.И.	1.101, 159, 168, 2.169, 295
Бураева Е.А.	1.97, 155, 164, 179, 199, 236, 263, 2.91,	Еремкин В.В.	1.183
Бурховецкий В.В.	2.127	Ермаков И.А.	1.164
Буш А.А.	2.87, 224	Жарких Л.А.	1.84
Вайнштейн Э.Ф.	1.84	Закриева М.С.	1.168
Вальков В.В.	1.90, 93	Заруднев А.А.	1.179
Валькова Т.А.	1.90	Заставной А.В.	1.258
Васильев В.П.	1.97	Захаров Ю.Н.	1.183, 191
Вербенко И.А.	1.1, 101, 138, 168, 2.123, 148, 161, 165, 169	Захарченко И.Н.	1.228
Виноградов В.В.	2.329	Зейлингер С.А.	1.39
Виноградов Н.В.	2.329	Зинченко С.П.	1.228
Верхотуров А.Д.	1.296	Злотников А.О.	1.93
Власенко В.Г.	1.195, 2.56, 59, 144	Зубков С.В.	1.195
Волков А.В.	2.282	Зуева М.Ю.	1.66
Гавриляченко В.Г.	1.205	Иванов Е.С.	1.199
Гавриляченко Т.В.	1.205	Игнатова Ю.А.	1.75
Гаджиев Г.Г.	1.114, 2. 333, 343, 350	Илясов В. В.	2.238, 242
Гамидов В.А.	2.131	Ирха В.А.	1.203
Гегузина Г.А.	1.122, 126, 131	Кабиров Ю.В.	1.49, 205, 231, 2.197
Глазов С.Ю.	1.135	Калинчук В.В.	2.305
Глазунова Е.В.	1.138	Карапетьян Г.Я.	1.21
Голованова А.А.	1.148	Каспржицкий А.С.	2.322
Горбенко Е.Е.	1.144	Касумов Ю.Н.	1.224
Гофман В.Р.	1.148	Кизилькайя Р.	2.66

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Гравнек В.В.	1.313, 320	Киселева Л.И.	2.118
Гринь П.Г.	2.295	Кисель Н.Г.	2.127
Китаев В.В.	2.127	Макарьев Д.И.	2.326
		Максимова А.В.	2.56, 59
Князева Я.С.	1.80	Малай В.И.	2.36
Ковригина С.А.	1.75	Малыхин А.Ю.	2.62
Ковтун А.П.	1.227, 228	Мальцев Ю.Ф.	1.191
Козаков А.Т.	1.183	Манджиева С.С.	2.66, 246
Козинкин А.В.	2.56, 59, 144	Мануилов М.Б.	1.39, 44
Козленко А.С.	2.36	Мараховский В.А.	2.70
Колесников В.Ю.	1.236	Мараховский М.А.	2.70
Комиссарова О.А.	1.240, 2.36	Мархиева А.Х.	2.53
Коневцов Л.А.	1.296	Маштыкова Л.Ю.	2.246
Константинов Г.М.	1.138, 246, 250, 2.184, 190	Медведев Б.С.	1.205
Константинова Я.Б.	1.25	Медведева Е.С.	2.49
Королева М.С.	1.254	Медведева О.И.	2.47
Король В.М.	1.258	Миллер А.И.	2.75
Коростий М.А.	2.172	Минкина Т.М.	2.66, 246, 301
Коротков П.К.	1.224	Митченко С.А.	2.85
Краснякова Т.В.	2.85	Михейкин А. С.	2.87
Кубрин С.П.	2.15	Мицкан В.А.	1.90
Кубрина В.К.	1.97	Москалев Н.Н.	2.91
Кузьмичев И.С.	1.263	Муковнин А.А.	2.95, 98
Куприна Ю.А.	1.80	Муханов Е.Л.	1.240, 2.36
Куприянов М.Ф.	1.49, 231, 2.197, 282	Мягкая К. В.	2.17, 20
Кутепов М.Е.	1.228	Нагаенко А.В.	2.62, 101
Лазоренко Г.И.	2.322	Назаренко А.В.	2.123
Леви М.О.	1.267	Наскалова О.В.	2.10
Леви Г.Ю.	1.271	Немыкин В.В.	2.62
Левченко Г.Г.	2.127	Нестеров А.А.	2.70
Лисневская И. В.	1.275, 280, 284, 2.17	Нефедов В.С.	1.97, 155, 179 199, 236, 263, 2.91
		Никитенко Д.В.	2.85
Луговая М.А.	2.236		
Лукьянов Б.С.	1.240, 2.36	Новакович А.А.	2.10
Лукьянова М.Б.	1.240, 2.36	Нойкин Ю.М.	1.39, 44
Лунина М.Л.	1.40	Носаева Т.А.	1.114
Лупейко Т.Г.	1.43, 47, 49	Ожогин И.В.	1.240, 2.36
Лутохин А.Г.	1.183, 191	Омаров З.М.	1.114, 2. 333, 343, 350
Лыжов В.А.	1.271	Орлович-Леко Р.	2.246
Лянгузов Н.В.	1.205, 2.228	Павелко А.А.	1.39, 183, 191, 2.184, 190, 333, 343, 350
Магомадов Р.М.	2.53		

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Магомедов М.М.	1.114	Павленко А.В.	1.138, 228, 2.15, 118, 123, 317
Мазур А.С.	2.127	Панич А.Е.	2.62, 70
Паринов И.А.	1.210, 2.271	Сташенко В.В.	1.164, 236, 2.123
Пашенко А.В.	2.127	Сушкова С.Н.	2.66
Пашенко А.С.	2.131	Сыродоев Г.А.	2.114
Пашенко В.П.	2.127	Таланов В. М.	1.334, 2.87, 95, 98, 213
Петрова Г.Г.	1.97	Таланов М.В.	2.206, 209, 213, 330
Пийр И.В.	1.254	Телегин А.В.	2.127
Пилипенко Е.А.	1.144	Титов В.В.	2.155, 218
Письменова Н.Е.	2.127	Титов С.В.	2.155, 218
Подсухина С.С.	2.144	Толмачев Г.Н.	1.228, 2.118
Подчерняева И.А.	1.296	Толстунов М.И.	2.172
Половинкин Б.С.	2.148	Торгашев В. И.	2.87, 224, 228
Понежев М.Х.	1.224	Троицкая Е.П.	1.144
Привалов Е.Е.	1.289, 2.151	Троценко В.Г.	2.224, 228
Привалова Т.Ю.	1.289, 2.151	Тузова Л.В.	2.329
Прокопенко В.К.	2.127	Тузов О.Л.	2.329
Пугачёв А.Д.	1.24	Турик А.В.	1.75
Раевская С.И.	1.80	Турченко В.А.	2.127
Раевский И.П.	1.80, 2.155	Тюрин Р.В.	2.36
Разумовская ОН.	1.53, 59, 66, 168, 2.295	Умхаева З.С.	2.232
Ревенко Ю.Ф.	2.127	Фам Д. К.	2.238, 242
Резниченко Л.А.	1.39, 44, 53, 59, 66, 101, 114, 168, 2.15, 155, 161, 165, 169, 184, 190, 206, 209, 218, 295, 317, 333, 343, 350	Федоров Ю.А.	2.301
Решетникова Е.А.	2.172	Хасбулатов С.В.	1.114, 2.333, 343, 350
Рожков Е.В.	2.271	Хасцаев Б.Д.	1.224
Рудская А.Г.	1.49, 231, 2.197, 282	Хачиров Р.А.	1.224
Рудский Д.И.	2.282	Чаплин В.А.	1.164, 236
Рыбнянец А.Н.	1.246, 250, 2.326	Чаплыгин В.А.	2.246
Рюш И.О.	2.172	Чебаненко В.А.	1.191, 2.271
Садыков Х.А.	2.184, 190, 317	Чеботарев С.Н.	2.25
Сатулова Е.В.	2.197	Чернышков В.А.	2.317
Севастьянов Б.Я.	2.118	Чиркова Д.В.	2.49
Сильчева А.Г.	2.127	Шаховой Р.А.	2.305
Ситало Е.И.	1.8	Шевцов С. Н.	2.271
Скиданенко А.В.	2.203	Шевцова С.И.	2.15, 218
Скрылёв А.В.	2.62	Шевчук А.В.	2.282
Смотраков В.Г.	1.183, 2.15	Шилкина Л.А.	1.39, 53, 59, 66, 101, 138, 168, 2.15, 148,

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

			155, 169, 184, 190, 209, 218, 295, 333, 343, 350
		Шипкова Г.В.	2.301
Созаев В.А.	1.224	Щербинин С.А.	2.236
		Широков В.Б.	2.213, 305
Стасов В.В.	1.97, 155, 179, 199, 236, 263, 2.91	Щёкина Ю.А.	1.240
Эмбаева М.З.	2.53		
Юзюк Ю. И.	2.87, 224, 228, 305		
Юрасов Ю.И.	2.317		
Явна В.А.	2.322		

№	НАЗВАНИЕ, АВТОРЫ	СТР
1	МЕЗОСКОПИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫЕ СРЕДЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ: ПРЕДЫСТОРИЯ, ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ И.А. Вербенко	1
2	THE REGULARITIES IN TRANSFORMATION PROCESSES OF EXOGENIC CU COMPOUNDS IN CHERNOZEMS <u>T.V. Bauer</u> , T.M. Minkina, V.R. Kozlova, S.E. Golovaty, N.N. Miroshnichenko, A.K. Sherstnev	6
3	DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD-FREE KNN-BASED CERAMICS AT LOW AND INFRA-LOW FREQUENCIES <u>K. Bormanis</u> , I. Smeltere, M. Antonova, R.A. Laletin, A.I. Burkhanov	10
4	MODIFICATION OF DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTIFERROIC $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ CERAMICS BY MECHANICAL ACTIVATION A.A. Gusev, I.P. Raevski, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, S.I. Raevskaya, S.P. Kubrin, D.A. Sarychev, V.V. Titov, H. Chen, C.-C. Chou, V.Yu. Shonov	14
5	GROWTH AND PROPERTIES OF OPTICALLY NONLINEAR $LiNbO_3: Zn$ SINGLE CRYSTALS M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, I.N. Efremov, D.V. Manukovskaya, and K. Bormanis	18
6	STRUCTURAL, DIELECTRIC, MAGNETIC AND MOSSBAUER STUDIES OF $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - PbZrO_3$ AND $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ SOLID SOLUTIONS I.P. Raevski, V.V. Titov, S.I. Raevskaya, V.V. Laguta, M. Marysko, S.P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, D.A. Sarychev, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, E.I. Sitalo, V.Yu. Shonov	25
7	STUDIES OF DYNAMIC FATIGUE EFFECT ON DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF SOFT PIEZOELECTRIC $(1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3-(x)PbTiO_3$ CERAMICS A.F. Semenchov, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, T.A. Minasyan, S.P. Kubrin, H. Chen, C-C Chou, M.A. Malitskaya, V.V. Titov	29
8	VIOLATION OF HADAMARD CORRECTNESS CONDITIONS IN DIELECTRIC SPECTROSCOPY A.V. Turik	33
9	RETARDATION AND RELAXATION IN RESONANCE DIELECTRIC SPECTRA A.V. Turik	37
10	РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА В 4-Х КОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $0.98(ХРВТЮ_3 - YPBZRO_3 - ZPBNB_{2/3}MG_{1/3}O_3) - 0.02PBGEO_3$ А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, М.Б. Мануилов, Ю.М. Нойкин, Л.А. Резниченко, <u>С.А. Зейлингер</u>	39
11	СВЧ – ПОГЛОЩЕНИЕ В МОДЕЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ А.Г. Абубакаров, М.Б. Мануилов, Ю.М. Нойкин, Л.А. Резниченко, <u>А.А. Беда</u>	44
12	КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ СОСТАВОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)LaFeO_3 - xLiNbO_3$ ($x = 0.3; 0.5; 0.7$) Е.В. Ананьева, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов	49
13	ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})]_{1-x-y}O_3$ ОТ	53

	АМПЛИТУДЫ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ К.П. Андриюшин, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, ОН. Разумовская	
14	ФАЗОВАЯ КАРТИНА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2}) [Ti_xZr_y \langle (Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3}) \rangle]_{1-x-y}] \rho_3$ И.Н. Андриюшина, К.П. Андриюшин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров, ОН. Разумовская.	59
15	МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТИТАНАТ СВИНЦА КАК ОСНОВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ И.Н. Андриюшина, К.П. Андриюшин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская	66
16	QD-InAs/GaAs ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛИЖНЕГО И СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНОВ Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян	72
17	СИЛЬНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ – НОВЫЙ УРОВЕНЬ ПОНИМАНИЯ А.С. Богатин, А.В. Турик, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, Ю.А. Игнатова, В.Н. Богатина, А.Л. Буланова, И.В. Лисица, И.О. Носачев	75
18	РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ О.А. Бунина, Ю.А. Куприна, Я.С. Князева, С.И. Раевская, Н. Chen, С.-С. Chou, И.П. Раевский, Е.И. Ситало	80
19	ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Э.Ф. Вайнштейн, Л.А. Жарких, Е.И. Андреева	84
20	ПРИРОДА ЭФФЕКТИВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ИНДУЦИРУЮЩИХ СВЕРХПРОВОДЯЩУЮ ФАЗУ С КИРЯЛЬНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА В КОБАЛЬТИТАХ НАТРИЯ В.В. Вальков, Т.А. Валькова, В.А. Мицкан	90
21	СПИН-ВОЛНОВЫЕ РЕНОРМИРОВКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА В ФАЗУ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В.В. Вальков, А.О. Злотников	93
22	ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ ВОЗДУХА С УЧЕТОМ ВКЛАДА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В.П. Васильев, В.К. Кубрина, Е.А. Бураева, В.С. Нефедов, Е.В. Дергачева, В.В. Стасов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, Г.Г. Петрова	97
23	НИОБАТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, В.А. Алешин, И.Н. Андриюшина, К.П. Андриюшин	101
24	ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ ($x=0.30; 0.40; 0.50$) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ Г.Г. Гаджиев, С.В. Хасбулатов, Л.А. Резниченко, Х.Х. Абдуллаев, З.М. Омаров, М.М. Магомедов	114
25	THE PEROVSKITE-LIKE STRUCTURES EXISTENCE CONDITIONS G.A. Geguzina	118
26	ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ, УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА И	122

	СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ Г.А. Гегузина	
27	ТЕМПЕРАТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ Bi-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ И НАПРЯЖЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В НИХ Г.А. Гегузина	126
28	НАПРЯЖЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В ТРОЙНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ Г.А. Гегузина	131
29	ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ЩЕЛЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ГРАФЕНА С.Ю. Глазов	135
30	ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ЕЕ СВЯЗЬ С ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ BSN – КЕРАМИК Е.В. Глазунова, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, Л.А., А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов	138
31	УПРУГАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЗЕНЕРА В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая	144
32	ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ОСВЕЩЕНИЯ В ЦЕЛЯХ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В.Р. Гофман, А.А. Голованова	148
33	ЛАБОРАТОРНЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ В СИСТЕМЕ ОРГАНИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ БУДУЩИХ УЧИТЕЛЕЙ ФИЗИКИ А.В. Грицких	151
34	ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В КАЧЕСТВЕ ТРАССЕРОВ АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ А.В. Долгополов, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.В. Стасов, Е.А. Бураева	155
35	СИСТЕМА ЦТС: ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ ЮЖНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА (2008–2015 г.г.) С.И. Дудкина	159
36	РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДЕТЕКТОРА НЕЙТРОНОВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ И.А. Ермаков, В.В. Сташенко, В.А. Чаплин, Е.А. Бураева	164
37	СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ (1-x)NaNbO ₃ – xCa ₂ Nb ₂ O ₇ И (1-x)NaNbO ₃ – xSr ₂ Nb ₂ O ₇ М.С. Закриева, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, В.А. Алешин, А.Г. Абубакаров, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко	168
38	ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ СО СЛОЖНЫМ РЕЛЬЕФОМ НА ПРИМЕРЕ ГОРНОЙ АДЫГЕИ А.А. Заруднев, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.В. Стасов, Е.А. Бураева	179
39	ДИНАМИЧЕСКИЙ ПИРОЭФФЕКТ УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ BaTiO ₃ НА ЭТАПАХ УМЕНЬШЕНИЯ ИХ ТОЛЩИНЫ ХИМИЧЕСКИМ	183

	ТРАВЛЕНИЕМ В.А. Бабанских, В.З. Бородин, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, В.Г. Смотряков, В.В. Еремкин, А.А. Павелко, А.Т. Козаков	
40	ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ, ФОРМИРУЕМОЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН С ТОРЦЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ Ю.Н. Захаров, В.А. Чебаненко, А.Г. Лутохин, А.А. Павелко, В.А. Бабанских, В.З. Бородин, Ю.Ф.Мальцев	191
41	КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{18}$ С.В. Зубков, В.Г. Власенко	195
42	ОЦЕНКА ВЕТРОВОГО ПОДЪЕМА РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ СТЕПНЫХ РЕГИОНОВ В УСЛОВИЯХ УМЕРЕННО КОНТИНЕНТАЛЬНОГО КЛИМАТА Е.С. Иванов, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.В. Стасов, Е.А. Бураева	199
43	ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР СФОКУСИРОВАННЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ В ВАКУУМЕ В.А. Ирха	203
44	ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев	205
45	ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ С ПОМОЩЬЮ СТРУКТУР ТИПА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК- ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ Г.Я. Карапетян, В.Г. Днепровский, И.А. Паринов, Guido Parchi	210
46	СМАЧИВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС-19 РАСПЛАВАМИ ИНДИЙ – НАТРИЙ Касумов Ю.Н., Коротков П.К., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д., Хачиров Р.А.	224
47	ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ Ковтун А.П.	227
48	ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ НА ПОДЛОЖКЕ MgO (001) А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев, И.Н.Захарченко, И.М. Алиев, С.П. Зинченко, М.Е. Кутепов, А.В. Павленко	228
49	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУР СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ С.С. Козаренко, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов	231
50	ОСОБЕННОСТИ КАЛИБРОВКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАММА- СПЕКТРОМЕТРОВ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ ОТ 40 ДО 1500 кэВ В.Ю. Колесников, В.В. Сташенко, В.С. Нефедов, Е.В. Дергачева, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.А. Чаплин, В.В. Стасов, Е.А. Бураева	236
51	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ О.А. Комиссарова, Е.Л. Муханов, М.Б. Лукьянова, И.В. Ожогин, А.Д. Пугачёв, Ю.А. Щёкина, Б.С. Лукьянов	240
52	ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЦТС: МИКРОСТРУКТУРА И	246

	КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА <u>Г.М. Константинов, А.Н. Рыбняц</u>	
53	ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА СВИНЦА НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕГНЕТОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦТС <u>Г.М. Константинов, А.Н. Рыбняц, Я.Б. Константинова</u>	250
54	ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МАРГАНЕЦЗАМЕЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА <u>М.С. Королева, И.В. Пийр</u>	254
55	О ДРЕЙФЕ НАТРИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ N-P-ПЕРЕХОДА В КРЕМНИИ <u>В.М. Король, А.В. Заставной</u>	258
56	ОЦЕНКА СКОРОСТИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В СЛАБОПРОТОЧНЫХ ВОДОЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА <u>И.С. Кузьмичев, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.В. Стасов, Е.А. Бураева</u>	263
57	ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОЙ СЛОИСТО-НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛУОГРАНИЧЕННОЙ СРЕДЫ И НЕВЕСОМОГО ШТАМПА <u>М.О. Леви, А.С. Богомолов</u>	267
58	СДВИГОВЫЕ ВОЛНЫ В ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАПРЯЖЕННОМ СЛОИСТОМ МАГНИТОУПРУГОМ ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ <u>Г.Ю. Леви, А.С. Богомолов, В.А. Лыжов</u>	271
59	МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССИВНЦОВЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ (100-х) масс.% $\text{BaTiO}_3 + x$ масс.% $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ <u>И. В. Лисневская, О. В. Дохоян</u>	275
60	ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗНОСТИ НА СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ЦТСНВ-1 – ЖЕЛЕЗО- ИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ <u>И. В. Лисневская, И. А. Боброва, М. Р. Агамирзоева</u>	280
61	ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СИНТЕЗ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ ОРТОФЕРРИТА И ФЕРРОМАНГАНИТА ВИСМУТА <u>Лисневская И.В.</u>	284
62	НЕМНОГО ИСТОРИИ	288
63	СТО ЛЕТ ФИЗИКЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ В РОСТОВЕ-НА-ДОНУ <u>А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Т.Ю.Привалова, Е.Е.Привалов</u>	289
64	О “СТАНОВЛЕНИИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ” ПО Р. КАНУ И РАЗВИТИИ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ <u>А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, Л.А. Коневцов</u>	296
65	ИЗ ИСТОРИИ ЮЖНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА. <u>В.В. Гравнек</u>	313
66	ИЗ ИСТОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИИ ФИЗИКИ ЮФУ <u>В.В. Гравнек</u>	320
67	ИЗ ИСТОРИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В РОСТОВЕ-НА-ДОНУ: ПЕРЕЕЗД ИМПЕРАТОРСКОГО ВАРШАВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА <u>Н.В. Дмитриева</u>	331
68	В.И. ВЕРНАДСКИЙ И Ю.А. ЖДАНОВ ОБ ОБРАЗОВАНИИ И НАУКЕ <u>Таланов В.М.</u>	334
69	АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	341
70	СОДЕРЖАНИЕ	346
71	ПРИЛОЖЕНИЯ	351

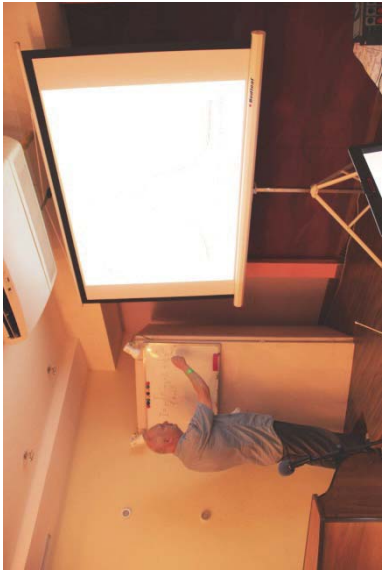
ФОТООТЧЕТ LFRM-2014



© 2008 metalworld-photo.com

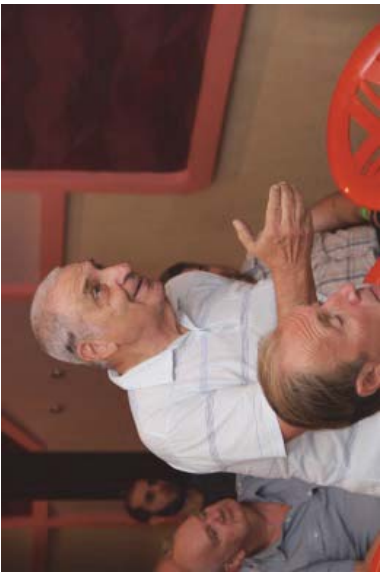
Выступления





Вопросы к докладчикам





Пленарное заседание



Стендовая сессия





Дискусии между заседаниями



В столовой

В минуты отдыха

Перед отъездом, отъезд



Победитель конкурса на получение стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов Павленко Анатолий Владимирович,
к.ф.-м.н., заведующий лабораторией Отдела интеллектуальных материалов НИИ физики ЮФУ.
Направление – Космические технологии, связанные с телекоммуникациями, включая и ГЛОНАСС, и программу развития наземной инфраструктуры.
Февраль 2015.



Научное издание

ТРУДЫ

Четвёртого международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)»

LFPM-2015

г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2 - 6 сентября 2015 год

Выпуск 4, Том 1

Научное редактирование – проф. Резниченко Л.А.
Техническое редактирование – Андрюшина И.Н.

Подписано в печать 21.08.2015 г. Заказ № 4651.

Тираж 80 экз. Формат 60×84 ¹/₈.

Усл. печ. л. 43,25. Уч.-изд. л. 29,9.

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.

Научное издание

ТРУДЫ

Четвёртого международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)»

LFPM-2015

г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2 - 6 сентября 2015 год

Выпуск 4, Том 1

Научное редактирование – проф. Резниченко Л.А.
Техническое редактирование – Андрюшина И.Н.

Подписано в печать 21.08.2015 г. Заказ № 4651.

Тираж 80 экз. Формат 60×84 ¹/₈.

Усл. печ. л. 43,25. Уч.-изд. л. 29,9.

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.

Для заметок