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 2

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. 2: 2015. – 392 с. : ил.
ISBN 978-5-9275-1647-6 (Т.2)

Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Relative Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development)» (LFPM-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. Штутгард, 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. Паринов 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. Андрюшина 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. Штутгард, Германия.
5. Боков Алексей Алексеевич, Dr, Department of Chamistry 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. Калинчук 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, Norvegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway.
16. Pleschinger T., PhD, руководитель отдела корпоративных исследований, Научно-технологического Центра (ОКИ РНТЦ), ООО “Роберт Бош”, г. Штутгард, 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.

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

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

М.А. Гуфан

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"
НИИ физики отдел теоретической физики,
Пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону 344090
e- mail: marina.gufan@gmail.com

В работе приведены результаты вычисления и измерения модулей упругости кристаллов Co и Na, полученные разными авторами. Сопоставление этих данных для каждого из металлов выявило значительные расхождение в значениях модулей упругости, как второго, так и третьего порядка. Для металлического Na погрешности в определении модулей упругости оказались явно зависящими от деталей модели электронной структуры, на основе которой интерпретировались результаты эксперимента. Предложен дополнительный метод верификации моделей, на основе которых интерпретируются результаты эксперимента. Метод состоит в вычислении критических давлений, при которых структура кристалла, характеризующегося заданными значениями модулей упругости, с необходимостью потеряет устойчивость.

THE CONDITIONS OF STABILITY OF THE CUBIC STRUCTURE PHASE SEPARATION AT HIGH PRESSURES

M.A. Gufan

Department of Theoretical Physics Institute of Physics,
Southern Federal University
e- mail: marina.gufan@gmail.com

The results of calculations and measurements of elastic modulus of crystals of Co and Na, obtained by different authors, are collected. Comparison of the data for each of the metals showed a significant difference in the values of the elastic modulus, both second and third order. For metallic Na the errors in determining the elastic modulus are explicitly dependent on details of the model of the electronic structure, which are using to interpret the results of the experiment. We propose a new method of verifying the models, which are using for the interpretation experimental results. The method includes the calculation of the critical pressures at which the crystal structure, which is characterized by the given values of the elastic modulus, losses stability.

Свойства кристаллов зависят не только от их состава. Кристаллы одинакового состава могут обладать существенно разнящимися свойствами. В этом случае говорят о двух или большем числе фаз вещества. Отличия свойств разных фаз одного и того же вещества определяется различием их структур. В этом исследовании нас будут интересовать условия, при которых определенные фазы теряют устойчивость по отношению к малым флуктуациям структурных характеристик вещества. Условия потери устойчивости фазы по отношению к малым флуктуациям определяют границу области внешних условий, при которых исходная фаза может существовать в стабильном или метастабильном однородном состоянии. Для описания этих явлений принято использовать диаграмму состояний (фазовую диаграмму) [1-2]. Фазовая диаграмма строится в пространстве внешних переменных: компонент тензора внешних напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$, в частности наиболее часто рассматриваются внешние условия, характеризующиеся изотропным давлением $\sigma = Sp(\sigma_{\alpha\beta})$, температурой T , концентрацией j-ой компоненты раствора X_j . Это вспомогательное пространство разделяется гиперплоскостями на области, в которых устойчива та или иная фаза. Стратифицированное таким образом

фазовое пространство и называют диаграммой состояний. Условия, в которых находится изучаемое вещество, удобно изображать на диаграмме состояний представительной точкой данного вещества [1]. При изменении внешних условий представительная точка перемещается в пространстве состояний вдоль некоторой линии. Если при таком перемещении представительная точка вещества пересекает границы области стабильности (метастабильности) исходной фазы, то это соответствует тому, что с необходимостью вещество переходит в новую фазу. Иными словами, при пересечении траекторией представительной точки границы лабильности исходной фазы вещества, стабильной становится новая фаза вещества. В качестве изменяющихся внешних условий ниже рассмотрено изотропное давление.

Структуру фаз можно детально охарактеризовать заданием всех межатомных расстояний. Этими же расстояниями определяется внутренняя энергия рассматриваемых фаз. В соответствии с формулой Гиббса [1], зная зависимость внутренней энергии от полного набора межатомных расстояний, можно вычислить свободную энергию Гельмгольца [1]. и по ней установить восприимчивость кристалла к любому механическому воздействию. Конечно практически это не выполнимая программа вычислений. Не говоря о принципиальных ограничениях, налагаемых квантовой механикой, программа столь полных вычислений невыполнима, хотя бы из-за огромного числа межатомных расстояний, которые надо знать, чтобы установить точную структуру кристалла. Поэтому разработано большое число приближённых методов вычисления свободной энергии кристалла, как функции усреднённых межатомных расстояний, характеризующих кристалл с заданной структурой.

Рассмотрим простейший вариант различия между структурами фаз кристалла. Предположим, что исходная структура кристалла кубическая, а возможные другие фазы могут быть получены из исходной фазы в результате однородных деформаций её структуры. Такие фазовые переходы частое явление природы, и в разных разделах физики они имеют разные названия. В теории диэлектриков их по аналогии с ферроэлектрическими (сегнетоэлектриками) их называют ферроэластическими, в теории полупроводников – деформационными, в теории металлов– мартенситными. Ниже будем интересоваться только общими соотношениями, и, не делая различий в названиях, будем говорить о ферроэластических фазовых переходах, инициированных изотропным давлением. При ферроэластических фазовых переходах неравновесная свободная энергия, используемая для описания основных изменений свойств фаз, определяется всего шестью переменными – компонентами тензора однородных деформаций кристалла $u_{\alpha\beta}$: $u_{xx}, u_{yy}, u_{zz}, u_{yz}, u_{xz}, u_{xy}$ [4]. В дальнейшем, для краткости, при написании компонент тензора деформаций будем пользоваться сокращёнными обозначениями Фойгхта (Voight): $u_{\alpha\beta} => u_i$, $u_{xx} => u_1$, $u_{yy} => u_2$, $u_{zz} => u_3$, $u_{yz} => u_4$, $u_{xz} => u_5$, $u_{xy} => u_6$ [5].

Наша задача состоит в том, чтобы определить те максимальные значения изотропных давлений, при которых исследуемый кристалл может находиться в исходной кубической фазе. Это означает, что по свойствам вещества при малых и средних давлениях необходимо определить те предельные значения давлений, при которых вещество с необходимостью переходит в другую фазу. Такая постановка задачи связана с современной экспериментальной техникой высоких давлений. Для понимания свойств вещества при высоких давлениях, реализующихся в природе при ударных нагрузках, а так же в глубинных слоях Земли и других планет, используются исключительно малые объёмы веществ, помещаемых в алмазные наковальни. Гигантские давления, которые в этих экспериментах удаётся достичь в лаборатории, определяются именно малой поверхностью, по которой распределены внешние нагрузки. Удобство алмазных наковален по сравнению с другими методами в том, что есть возможность проводить рентгеноструктурные исследования вещества in situ. При этих исследованиях существует принципиальная возможность фиксировать наличие фазового перехода, определять структуру вещества в новой фазе и те давления, при которых происходит фазовый переход. Однако, такие измерения на мощных синхротронных источниках достаточно трудоёмки и их точность существенно ограничена малыми размерами объектов исследования и неоднородностью нагружения малых объектов. В этих условиях обнаружение изменений фазового состояния вещества, особенно, если оно происходит путём «непрерывного» фазового перехода (перехода второго рода), или сопровождается малыми деформациями, очень

затруднено. Заметим также, что интерпретацию результатов, получаемых в экспериментах на алмазных наковальнях, приходится проводить на основе эмпирических уравнений состояния [6-7]. Эмпирических уравнений состояния много [6-7], априорный выбор наиболее подходящего уравнения для описания свойств данного вещества при заданных условиях практически невозможен. В то же время при обработке одних и тех же результатов эксперимента на основе разных уравнений состояния могут возникать, а могут и не возникать существенно разнящиеся ответы [8-9]. Более того, ответы, которые можно получить о свойствах вещества на основе уравнений состояния, очень ограничены [8-9]. Дело в том, что уравнения состояния описывают соотношения между такими интегральными характеристиками вещества, как изменение объёма и/или состава вещества при изменении внешних условий (давления, температуры, электрического поля). При интерпретации эксперимента на основе таких уравнений не удаётся установить такие существенные для практики анизотропные компоненты тензора модулей упругости, как, например, модуль сдвига. Уравнения состояния, в общепринятом смысле, позволяют установить только значение модуля объёмного сжатия и его производных по давлению и объёму. Для многих, как прикладных, так и научных целей, например, для установления механизмов определяющих величину того или иного модуля упругости этой информации не достаточно. Корректность выбора и применимость конкретных эмпирических уравнений к данному веществу при данных условиях может быть определена только апостериори. Кроме этого, использование эмпирических уравнений состояния затруднено тем, что при фазовом переходе изменяются свойства вещества и должны быть скорректированы эмпирические параметры, определяющие уравнения состояния. В то же время, как сказано выше, возникают определённые трудности при попытке эмпирически установить, какие именно результаты измерений характеризуют начальную фазу вещества, а какие относятся к фазе стабильной при новых условиях . Поэтому полученные ниже ограничения на область давлений, при которых вещество не переходит в другое фазовое состояние, могут оказаться существенными при интерпретации эксперимента. Заметим, что полученные ограничения могут оказаться полезными и при выборе более вероятных «микроскопических» моделей, на основе которых строится теория фазовых переходов.

1.**Надёжность данных о модулях упругости второго порядка**.

В современной теории фазовых переходов, в том числе и ферроэластических, всегда подразумевается, что неравновесный потенциал (неравновесная свободная энергия Гельмгольца) представляет собой полиномиальную функцию $u_i : \Phi_n(\{u_i\})$. Индекс n обозначает степень полинома $\Phi_n(\{u_i\})$. Обычно при описании переходов второго рода ограничиваются значением $n = 4$ [3-4]. При описании переходов первого рода, при решении задач общего характера, ограничиваются полиномами 6-той степени [5]. В физике ферроэластических фазовых переходов состояние экспериментальных исследований и сопутствующей им «микроскопической» теории таково, что нет возможности использовать полиномиальные потенциалы выше, чем четвёртой степени. Более того, из-за низкой точности измерения анизотропных модулей упругости в большинстве работ авторы ограничиваются измерением модулей упругости третьего порядка. Знание модулей упругости не выше чем третьего порядка позволяет описать устойчивость высокосимметричной фазы (оценить границу внешних условий, за которой высокосимметричная фаза лабильна), но не позволяют описывать область стабильности и свойства низкосимметричных фаз.

В литературе почти нет данных об экспериментально установленных модулях упругости четвёртого порядка. Это связано с тем, что почти у всех веществ область давлений, в которой модули упругости третьего и четвёртого порядка оказываются доступными для измерений, но ещё не проявляется необратимые пластические деформации (давления превосходят предел текучести материала) очень узкая. В тоже время данные о модулях упругости, ответственных за нелинейные эластические свойства материалов исключительно важны для теоретического описания предсказания вида $T-c-\sigma$ фазовых диаграмм состояния [5]. Такое положение обусловлено тем, что коэффициенты полиномов $\Phi_n(\{u_i\})$, представляют собой изотермические модули упругости соответствующего ранга. При $n = 2$ коэффициенты полиномов $\Phi_n(\{u_i\})$ равны изотермическим модулям упругости второго порядка. В ряде статей утверждается, что современные методы измерений позволяют установить модули упругости второго порядка с точностью не хуже чем (3÷5)%. Более того, широко распространено мнение,

что расчёты на основе квантово-механических моделей могут заменить или дополнить теоретические исследования. Наши обсуждения данных, приводимых в литературе, которые относятся к простым по составу веществам–металлам, приводят к другим результатам и выводам.

Для получения, как нам кажется, более объективных оценок точности эксперимента и выводов о применимости моделей квантовой химии, мною было проведено сравнение опубликованных результатов измерения и расчёта модулей упругости второго порядка для металлического Кобальта. Металлический Кобальт при комнатной температуре, в ненапряжённом состоянии стабилен в фазе с Гранецентрированной Плотноупакованной Кубической (ГЦК) структурой, и остаётся в фазе со структурой ГЦК, по крайней мере, до давлений прядка 50 GPa (500 Кбар.). Магнитный порядок при атмосферном давлении возникает при температуре $t = 1120°C$. До 30 GPa (300 Кбар.) температура магнитного фазового перехода остаётся постоянной. Это предполагает малое влияние изотропного изменения структуры на магнитные свойства, и наоборот, магнитного упорядочения на изотропные физические характеристики Co . ОЦК (объемно-центрированная кубическая) фаза Co реализуется в толстых ($h \leq 350Å$) плёнках [ ] и в сплавах с малой концентрацией примеси благородных металлов. Описание влияния магнитного упорядочения на анизотропные характеристики кубических фаз, такие как модули упругости высокого порядка, в литературе обнаружить не удалось. Тем не менее, механические характеристики металлического кобальта подробно исследовались, так как его сплавы служат основой для создания сверхсильных магнитов. Металлический кобальт обладает достаточно высоким пределом текучести. Поэтому Co представляется хорошим объектом для оценки современных данных о модулях упругости второго порядка. Собранные мною результаты представлены в таблице 1:

Как видно из таблицы 1 теоретические оценки даже линейных модулей упругости (модулей упругости второго порядка) никак не могут заменить прямых измерений ни в случае стабильно существующей в широком интервале внешних условий ГЦК фазы, ни тем более фазы Co в состоянии плёнки. Из приведённых данных видно, что погрешность в определении модулей упругости второго порядка 10% считается вполне приемлемым результатом. Ясно, что модули упругости более высокого порядка измерены с ещё меньшей степенью точности.

Кобальт с точки зрения Химии является достаточно сложным объектом. Поэтому в дальнейшем обсуждении остановлюсь на одном из простейших по химическому строению элементов таблицы Менделеева Натрии (Na). Так как Na по ряду физических характеристик считается классическим объектом, то его экспериментальному и теоретическому исследованию посвящено огромное количество работ. По работам, имеющим наибольшее количество многолетних цитирований, составлена следующая таблица типичных значений модулей упругости второго порядка металлического Na (Таблица 2).

После обсуждения данных приведённых в таблице 1, разнобой результатов разных авторов, относящихся к данным по модулям упругости второго порядка металлического Na не вызывает удивления. Существенное различие между данными таблиц 1 и 2 в том, что данные таблицы 2 получены путём вычислений на основе разных моделей. В частности, значения модулей упругости второго порядка, приведённые в таблице 2 под номерами 4 и 5, вычислялись в рамках одного и того же метода- метода псевдопотенциала Хейне-Абаренкова. Этот метод предполагает, что для вычисления плотности энергии электронов, локализованных вокруг атомного остатка, рассматривается гипотетическая потенциальная яма, каким либо способом обоснованная квантовомеханической моделью атома. При этом свободные электроны экранируют поле атомного остатка. В разных моделях обосновывается разный закон экранировки поля ямы. Данные приведенные в строках 4 и 5 таблицы 2 отличаются только аналитическим видом закона экранировки поля псевдопотенциала Na свободными электронами. Приводимые результаты показывают насколько зыбки некоторые общепринятые модели для расчета свойств даже для относительно простых веществ: металлов первого столбца таблицы Менделеева.

Таким образом, приведённые данные таблиц 1 и 2 иллюстрируют, насколько могут оказаться полезными дополнительные критерии адекватности используемых моделей.

Таблица 1. Иллюстрация не совпадений теории и эксперимента на примере соотношений между измеренными модулями упругости кобальта со структурой A1 и A2 и их теоретическими оценками.

	c_{11}	c_{12}	c_{44}
(**A1**) Exp [1]	2.25±0.25, (относит. погрешность 11%)	1.6±0.2 (относит. погрешность 12.5%)	0.92±0.15(относит. погрешность 16.3%)
(**A1**)Exp [2]	2.23±0.13, (относит. погрешность 5.8%)	1.86±0.15 (относит. погрешность 8%)	1.1±0.04(относит. погрешность 4%)
(A1)Exp [3]	2.38(относит. отличие от других: 5.8%, 6.5%)	1.58 (относит. отличие от других:0.1%, 16.5%)	1.28(относит. отличие от других 45.5%, 14.8%)
(A1)DFT [4]	3.25(относит. отличие от эксперимента: 36%, 37%, 31%)	1.89(относит. отличие от эксперимента: 16.6%, 3,2%, , 18%)	1.56(относит. отличие от эксперимента: 64%, 33.7%, 19,7%)
(A2) Exp[5] («толстая» плёнка (h=357A))	1.93 (погрешность не указана)	1.7(погрешность не указана)	0.48(погрешность не указана)
(A2)DFT[4]	1.93(Принято «экспер. установл. значение»)	2.41(относит. отличие от экспер. 34.5%)	1.31(относит. отличие от экспер. 123,8%)

Приведённые в таблице 1 данные взяты из работ:

1. Gump. J., Xia H., Chirita M., Sooryakumar R., Tomaz M.A. , Harp G.R. // J. Appl Phys, 1999. V.86(11). P. 6005-6009
2. Strauss B., Frey F., Perry W. // Phys. Rev. B., 1986. V. 33. P. 7852-7854.
3. Bennett B.W., Shannette G.W. // Acoust. Lett., 1980. V. 4. P. 99.
4. Guo G. Y. and Wang H. H. // Chinese Journal of Physics, 2000. V. 38. № 5. P. 948-961.
5. Subramanian S., Sooryakumar R., Prinz G. A., Jonker B.T., Idzerda Y. U. //Phys. Rev. B II. V.49 (24). P.17319 -17324.

Таблица 2.

Na	c_{11}	c_{12}	c_{44}	$-c_{111}$	$-c_{112}$	$-c_{123}$	$-c_{144}$	$-c_{166}$	$-c_{456}$
1. [1]	8.21	6.83	5.77	93.5	14.4	23.0	29.8	17.2	24.8
2. [2]	7.59	6.33	4.3	93.5	11.4	23.0	29.8	17.2	24.8
3. [3] R=1.79	8.08	6.68	6.24	80.6	16.6	26.6	27.8	16.8	23.4
4. [4] (f_H)	13.6	11.8	6.5	110.7	18.8	20.8	33.0	20.5	24.8
5.[4]. (f_S)	9.8	8.0	6.6	90.5	13.7	23.5	29.3	16.6	24.8

Приведённые в таблице 2 данные взяты из работ:

1. Somchart Chantasiriwan* and Frederick Milstein//Embedded-atom models of 12 cubic metals incorporating second- and third-order elastic-moduli data/Phys. Rev. B 1998-II, V. 58(10) pp. 5996-6005.
2. Somchart Chantasiriwan and Frederick Milstein//Higher-order elasticity of cubic metals in the embedded-atom method/Phys. Rev. B , 1996-I, V. 53(21) p.14080-14088 .
3. Suzuki Tetsuro, Granato A. V., Tomas J. F., JR T. //Second- and Third-Order Elastic Constants of Alkali Metals*/Phys. Rev V. 175, (3) , 1963 p. 766-781 R(Core)=1.79
4. . Srinivasan, K.S. Gerirajan J.//The second and third order elastic constants of alkali metals/ Phys. Chem. Solids 34, 611-620 (1973).

2. Условия стабильности кубических фаз в условиях высоких давлений.

В принятом приближении, учитывающем модули упругости не выше чем третьего порядка неравновесная свободная энергия Гельмгольца кубических кристаллов, принадлежащих к классам O_h, O и T_h, как функция компонент тензора деформаций ($u_{\alpha\beta}$), с учётом нелинейностей не выше чем третьей степени может быть записана в виде:

$$\Phi(\{u_{\alpha\beta}\}) = \Phi(\{u_{\alpha\beta}=0\}) + \Phi_{II}(\{u_{\alpha\beta}\}) + \Phi_{III}(\{u_{\alpha\beta}\}) \quad (1)$$

Слагаемые (1), определяющие равновесные при заданном давлении ($\sigma \equiv sp\sigma_{\alpha\beta}$) деформации ($u_{\alpha\beta}(\sigma)$), имеют вид:

$$\Phi_{II}(\{u_{\alpha\beta}\}) = \frac{1}{2}C_{11}(u_1^2+u_2^2+u_3^2) + \frac{1}{2}C_{44}(u_4^2+u_5^2+u_6^2) + C_{12}(u_1u_2+u_1u_3+u_2u_3) \quad (2)$$

$$\Phi_{III}(\{u_{\alpha\beta}\}) = \frac{1}{6}C_{111}(u_1^3+u_2^3+u_3^3) + \frac{1}{2}C_{112}[u_1^2(u_2+u_3)+u_2^2(u_1+u_3)+u_3^2(u_1+u_2)] +$$
$$+C_{123}u_1u_2u_3 + \frac{1}{2}C_{144}(u_1u_4^2 + u_2u_5^2 + u_3u_6^2) + C_{456}u_4u_5u_6 +$$
$$+\frac{1}{2}C_{166}[u_1(u_5^2+u_6^2) + u_2(u_4^2+u_6^2) + u_3(u_4^2+u_5^2)] \quad (3)$$

В (1), (2) и (3) приняты следующие обозначения: греческие индексы $(\alpha,\beta)\equiv x,y$ или z. Компоненты тензора деформаций в декартовых координатах имеют вид [1]:

$u_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2}(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha}\frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\beta})$, где u_αкомпонента вектора смещений материальной точки вдоль оси x_α неподвижной системы координат, по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Фигурные скобки, окружающие аргумент функции r_α : $\{r_\alpha\}$– обозначают, что имеется в виду полный набор аргументов функции: $\{r_\alpha\} \equiv r_1, r_2, \dots r_n$. В соотношениях (2)–(3) для сокращения записи формул введены обозначения Фойгхта (Voight): $u_{xx} \equiv u_1$; $u_{yy} \equiv u_2$; $u_{zz} \equiv u_3$;
$u_{xy} \equiv u_6$; $u_{xz} \equiv u_5$; $u_{yz} \equiv u_4$. В соответствии с этим обозначения Фойгхта используются и при записи компонент тензоров модулей упругости ($c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$; $c_{\alpha\beta,\gamma\delta,\varepsilon\mu}$). Замена индексов компонент тензоров модулей упругости производится по такому же правилу, что и замена индексов компонент тензора деформаций: $(xx) => 1$, $(yy) => 2$, $(zz) => 3$, $(xy) => 6$, $(xz) => 5$, $(yz) => 4$. Например, компонента тензора 6-го ранга в декартовом трёхмерном пространстве $C_{xy,yy,zx}$ в шестимерном пространстве Фойгхта имеет вид компоненты тензора третьего ранга: $C_{6,2,5} \equiv C_{2,4,5}$.

В поле однородных давлений ($\sigma \equiv sp\sigma_{\alpha\beta}$) уравнения состояния ($\frac{\partial\Phi}{\partial u_{\alpha\beta}} = -\sigma_{\alpha\beta}$), соответствующие потенциалу (1) и изотропной нагрузке σ приобретают вид:

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_1} = C_{11}u_1 + C_{12}(u_2+u_3) + \frac{1}{2}C_{111}u_1^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_2^2+u_3^2) + u_1(u_2+u_3)\right] + C_{123}u_2u_3$$
$$+\frac{1}{2}C_{144}u_4^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_5^2+u_6^2) = \sigma \quad (4)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_2} = C_{11}u_2 + C_{12}(u_1+u_3) + \frac{1}{2}C_{111}u_2^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_1^2+u_3^2) + u_2(u_1+u_3)\right] \quad +C_{123}u_1u_3 +$$
$$\frac{1}{2}C_{144}u_5^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_4^2+u_6^2) = \sigma \quad (5)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_3} = C_{11}u_3 + C_{12}(u_1+u_2) + \frac{1}{2}C_{111}u_3^2 + C_{112}\left[\frac{1}{2}(u_1^2+u_2^2) + u_3(u_1+u_2)\right] +$$
$$+C_{123}u_1u_2 + \frac{1}{2}C_{144}u_6^2 + \frac{1}{2}C_{166}(u_4^2+u_5^2) = \sigma \quad (6)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_4} = u_4[C_{44} + C_{144}u_1 + C_{166}(u_2 + u_3)] + C_{456}u_5u_6 = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial\Phi(\{u_{\alpha\beta}\})}{\partial u_5} = u_5[C_{44} + C_{144}u_2 + C_{166}(u_1 + u_3)] + C_{456}u_4u_6 = 0 \quad (8).$$

Уравнения (4), (5), (6) однородные нелинейные. Система уравнений (4)÷(8) допускает два типа решений. Ниже будем говорить о решениях тривиальных и нетривиальных. Тривиальные решения соответствуют отсутствию сдвиговых деформаций: $u_4 = u_5 = u_6 = 0$. Одно из таких решений описывает состояние с исходной кубической симметрией. Оно соответствует равенствам: $u_4 = u_5 = u_6 = 0$ и $u_1 = u_2 = u_3 = u_0(\sigma)$. Нетривиальными будем называть те решения, при которых одна или все три компоненты сдвиговых деформаций не равны нулю. Таким образом, модель (1) ÷ (3) позволяет описывать не только исходное состояние кубического кристалла, но и спонтанно искажённые состояния. Возможна и более полная классификация решений уравнений (4) ÷(8) по симметрии. При этом состояния кубического кристалла, возникающие под действием изотропной нагрузки, могут быть разделены на 3 типа, в соответствии с тремя неприводимыми представлениями групп O_h , O и T_h , базисом для которых служат линейные комбинации шести компонент тензора однородной деформации. Первое состояние характеризуется кубической симметрией. При этом изменение кристаллической решётки характеризуется только изменением длин рёбер элементарной ячейки. Физически это может быть тепловое или механическое однородное растяжение - сжатие всех линейных размеров решётки. Такое изменение структуры может описываться гладкой или разрывной функцией внешних условий. В случае разрывной зависимости параметров решётки от внешних условий говорят об изоструктурном фазовом переходе. Аналитически изоструктурные деформационные (ферроэластические) фазовые переходы описываются параметром порядка, образующим базис для одномерного полностью симметричного представления групп симметрии кубических классов. Аналитически соответствующий параметр описывается функцией пропорциональной $\eta(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{3}}(u_1 + u_2 + u_3) = \frac{1}{\sqrt{3}}Spu_{\alpha\beta}$. Такие фазовые переходы обязательно сопровождаются изменением объёма элементарной ячейки.

Вторыми по сложности описания являются фазовые переходы типа растяжения-сжатия, сохраняющие ортогональность рёбер элементарной ячейки. Параметр порядка, с помощью которого такие переходы описываются аналитически двухкомпонентный. Его компоненты $\{\eta_1, \eta_2\}$ пропорциональны следующим линейным комбинациям компонент тензора модулей упругости: $\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(u_1 + u_2 - 2u_3)$; $\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 - u_2)$. Сам по себе параметр порядка $\vec{\eta}_E \equiv \{\eta_1, \eta_2\}$ не приводит к изменению объёма элементарной ячейки, но описание фазовой диаграммы, с помощью только компонент $\vec{\eta}_E$ не приводит к правильному результату. Третий тип состояний изначально кубического кристалла, который может возникнуть под влиянием изотропной нагрузки, характеризуется как потерей ортогональности рёбер элементарной ячейки кристалла, так и изменением их длины. Возможен так же переход кристалла в тетрагональные и орторомбические состояния с разворотом осей координат.

Заметим, что при выборе модели (1)÷(3) было принято широко распространённое приближение: теория ограничивается рассмотрением неравновесного потенциала в виде полинома третьей степени. Такой неравновесный потенциал не ограничен снизу и не приспособлен для последовательного описания больших деформаций и, тем более, фазовых переходов, как первого, так и второго рода. Согласно теории, учитывающей модули упругости не выше третьего порядка, в системе не должны происходить изоструктурных фазовых переходов, а деформации, возникающие под действием изотропного давления σ , растут монотонно, начиная со значения $u_i(\sigma = 0) = 0$. Тем не менее, такая теория даёт оценочные значения тех давлений $\sigma = \sigma^{cr}$, при которых исходная фаза с необходимостью теряет устойчивость по отношению к определённым флуктуациям внутренних координат, определяющих состояние системы. В разбираемой задаче координаты, определяющие состояние системы (кристалла), это компоненты тензора деформаций $u_i(\sigma)$.Теория также позволяет оценить величину давлений σ^{cr}. Приведём соответствующие вычисления.

Уравнение состояния, определяющее значение деформации кубической фазы u_0 в теории, учитывающей модули упругости не выше, чем третьего порядка имеет вид:

$$\frac{\partial[\Phi_{II}(\{u_i\})+\Phi_{III}(\{u_i\})]}{\partial u_i} = (C_{11}+2C_{12})u + (\frac{1}{2}C_{111}+2C_{112}+C_{123})u^2 = \sigma \quad (9).$$

Матрица 6×6 вторых производных неравновесного потенциала Гельмгольца по $u_{\alpha\beta}$ характеризуется тремя собственными значениями:

$$\text{I}=>\frac{\partial^2\Phi(\{u_i\})}{\partial {u_1}^2} - \frac{\partial^2\Phi(\{u_i\})}{\partial u_1 \partial u_2} = C_{11} - C_{12} + u(C_{111} - C_{123}) \geq 0 \quad (10),$$

$$\text{II}=>\frac{\partial^2\Phi(\{u_i\})}{\partial {u_1}^2} + 2\frac{\partial^2\Phi(\{u_i\})}{\partial u_1 \partial u_2} = C_{11} + 2C_{12} + u(C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}) \geq 0 \quad (11),$$

$$\text{III}=>\frac{\partial^2\Phi(\{u_i\})}{\partial {u_4}^2} = C_{44} + C_{144}u_1 + C_{166}(u_2 + u_3) \geq 0 \quad (12).$$

Первое (10) и третье (12) собственные значения матрицы вторых производных вырожденные, что соответствует вырождению неприводимых представлений кубических классов O_h, O и T_h, базисом для которых служат линейные комбинации шести компонент тензора однородной деформации. Кристалл находится в состоянии, устойчивом относительно малых флуктуаций, если все три собственных значения матрицы вторых производных больше нуля. Это позволяет установить предельные деформации, при которых исходная кубическая фаза кристалла теряет устойчивость по отношению к (I)изоструктурным переходам:

$$u_{iso}^{cr} \leq \frac{-(C_{11}+2C_{12})}{(C_{111}+6C_{112}+2C_{123})} \quad (13),$$

(II) переходам в тетрагональную фазу типа сжатия вдоль выделенной оси:

$$u_T^{cr} \leq \frac{-(C_{11}-C_{12})}{(C_{111}-C_{123})} \quad (14),$$

(III) переходам в ромбоэдрическую фазу типа сжатия вдоль выделенной оси, если $C_{44} > 0$,:

$$u_R^{cr} \leq \frac{-C_{44}}{(C_{144}+2C_{166})} \quad (15).$$

Предельные значения критических деформаций (13) ÷ (15) позволяют вычислить предельно большие давления, при которых исходная кубическая фаза теряет устойчивость по отношению к малым флуктуациям вида:

$$\text{(I)}=> u_1 = u_2 = u_3 \quad (16),$$

$$\text{(II)}=> u_1 = u_2 = -u_3 \quad (17),$$

$$\text{(III)}=> u_4 = u_5 = u_6 \quad (18).$$

3. **Условия стабильности кубической фазы Na в условиях высоких давлений.**

Проиллюстрируем полученные результаты вычислением значения тех давлений, при которых кубическая ГЦК структура металлического натрия с необходимостью потеряет устойчивость. Вычисления проведём в реалистичном предположении, что модули упругости как 2-го, так и третьего порядка слабо зависят от внешних нагрузок. Усложнение теории учётом зависимости $c_{ik}(\sigma)$ и $c_{ikl}(\sigma)$ лишь незначительно изменяет результаты приводимых ниже вычислений. Поскольку данные о модулях упругости Na**,** приводимые в разных работах не совпадают, то ниже, в таблице 3 приведены вычисленные по формулам (13) ÷ (15) предельные значения критических деформаций соответствующие каждой из работ, процитированных в таблице 2.

Таблица 3. Критические значения деформаций, при которых характерная для металлического натрия при нормальных условиях структура AI, теряет свою устойчивость по отношению к малым флуктуациям.

$u^{Cr}\ (Na)\%$	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
$u_{Cub-Cub}^{Cr}$	9.7	9.74	9.2	14	11,7
$u_{Cub-Tetr}^{Cr}$	2	1.79	2.6	2	2.7
$u_{Cub-Romb}^{Cr}$	9	6.7	10.2	8.8	10.6

Значения критических деформаций приведены в процентах. В верхней строке таблицы указаны номера ссылок, приведённых в подписи к таблице 2.

По значениям таблицы 3 и уравнению состояния, определяющего зависимость деформации от давления в кубической фазе можно вычислить критические давления, до которых исходная фаза сохраняет устойчивость. Результаты таких вычислений приведены в таблице 4.

Таблица 4. Критические значения давлений, при достижении которых характерная для металлического натрия при нормальных условиях структура AI, теряет свою устойчивость по отношению к малым флуктуациям.

$\sigma^{Cr}(Na)GPa$	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
$\sigma^{Cr}_{Cub-Cub}$	119	109.4	112.5	298	170
$\sigma^{Cr}_{Cub-Tetr}$	39	33.2	49	70	62.4
$\sigma^{Cr}_{Cub-Romb}$	116	94.1	114	239	162.5

Обозначения в таблице 4 ясны из описания таблиц 2 и 3. По результатам, приведённым в таблицах 3 и 4, видно, что, несмотря на различие в значениях модулей упругости, полученных разными авторами, можно предположить, при повышении давления металлический Na перейдёт в тетрагональное состояние.

3. Заключение.

В данной работе впервые предложен метод сравнения моделей, определяющих природу модулей упругости, по их соответствию известным $\sigma-T$ или $\sigma-X$ диаграммам состояний.

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

Список цитируемой литературы

1. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* «Основы Физико-Химического анализа», М.: Наука, 1976, 503с.
2. Гуфан Ю.М. , «Структурные фазовые переходы», М.:Наука, 1982, 304 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., «Статистическая физика» (Часть I, том V курса теоретической физики), М.:Наука, 1995, 605 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., «Теория Упругости» (Том V I I курса теоретической физики), М.:Наука, 1987, 246 с.
5. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П., «Основы кристаллофизики», М.:Наука, 1975, 680 с..
6. Ercock Sakir Empirical Potential Energy Functions Used in the Simulations of Materials Properties // Physics Reports, 1997. V. 278. P. 79-105.
7. Жарков В.Н., Калинин В.А., «Уравнения состояния твёрдых тел при высоких давлениях и температурах», М.: Наука, 1968, 309 с..
8. Наскалова О.В. , Гуфан М.А. , Климова Е.Н. Исследование равновесных значений модулей упругости на основе моделей механики конечных деформаций сплошной среды Известия РАН. Серия физическая, 2014. Т.78(8). С.1019-1023
9. Верешков Г.М., Наскалова О.В. Открытие нового фазового перехода в нитриде галлия при 22ГПа // Известия РАН. Серия физическая, 2014. Т. 78(8). С. 1002-1005

О ЗАВИСИМОСТИ ЧИСЛА СТРУКТУРНО ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ.

М.А. Гуфан, Ю.М. Гуфан, О.В. Наскалова, А.А. Новакович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"
НИИ физики Отдел теоретической физики,
Пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону 344090
e- mail: yu.gufan@gmail.com

В численном эксперименте впервые обнаружена резко немонотонная зависимость числа структурно возбуждённых состояний малых кластеров от энергии ($n(e_i)_0$) возбужденного состояния (e_i). В работе обсуждается физическая природа обнаруженных особенностей в зависимости $n(e_i)_0$.

ON THE DEPENDENCE OF THE NUMBER OF EXCITED STATES STRUCTURAL SMALL CLUSTERS ON THE ENERGY OF THE EXCITED STATE

M.A. Gufan, Yu. M. Gufan, O.V. Naskalova, A.A. Novakovich
Institute of Physics, Southern Federal University
e- mail: yu.gufan@gmail.com

Sharply non-monotonic behavior has been found out in the dependence of number of the exited states ($n(e_i)_0$) of small clusters on the energy of excitations (e_i). The nature of the peculiarities of function $n(e_i)_0$ is discussed in the body of the paper.

Кластеры (наноразмерные частицы, состоящие из одинаковых атомов и молекул) вызывают широкий интерес специалистов из различных разделов фундаментальной и прикладной науки, так как их свойства значительно отличаются от свойств объёмных образцов химических элементов и соединений, из которых они образованы [1-13]. Наноразмерные кластеры (нанокластеры), образуют твёрдую компоненту многих промышленно значимых коллоидных растворов и составляют основную массу «дьяволовой муки», образующейся при «спонтанных выбросах» в угольных и солевых шахтах. С точки зрения фундаментальной науки, ансамбли кластеров это состояние вещества промежуточное между изолированными атомами и конденсированным состоянием, причём в этом плане они являются наиболее простыми объектами. Экспериментальное исследование отдельных нанокластеров затруднено тем, что измерительные приборы сильно влияют на состояние и свойства объекта исследования. Поэтому экспериментальным исследованиям обычно подвергаются именно ансамбли кластеров. Наибольший интерес вызывают химические характеристики кластеров, определяющие их активность в различных химических реакциях. Эти же характеристики определяют адгезию кластеров при контактах с веществом в конденсированном состоянии. От химических свойств зависит и агрегация кластеров, как в свободном состоянии, так и на поверхности макроскопических тел. Сами понятия «ансамбль кластеров» и «свойство кластера» подразумевают, что кластеры в изучаемом ансамбле изолированы друг от друга настолько, что можно говорить о свойствах изолированных наноразмерных объектов. Химические свойства нанокластеров определяются строением спектра энергий возбужденных состояний электронов. Реальные ансамбли кластеров состоят из кластеров разного размера и формы. Поэтому спектр возбуждений электронов в ансамблях кластеров зависит от распределения кластеров по числу атомов и от взаимного расположения атомов, то есть от формы кластера. Базовой составляющей всех теоретических исследований кластеров является выявление распределения кластеров изучаемого ансамбля по числу атомов и по их взаимному расположению. Оба эти распределения существенно зависят от характера взаимодействия атомов, образующих кластер.

В нашей работе исследуется распределение малых кластеров с заданным числом атомов N, по возможным формам таких кластеров. Обычно считается, что распределение

кластеров разной формы по энергиям определяется классической статистикой Больцмана, то есть гладкой функцией энергии состояний e_i и температуры T :

$$n(e_i) = n(e_i)_0 exp\left(-(^{e_i}/_{k_B T})\right) \qquad (1)$$

В работе тоже принимается это предположение, а внимание сосредоточено на выявлении плотности вероятности распределения кластеров по энергиям при нулевой температуре, то есть на выявлении зависимости $n(e_i)_0$. В процессе исследования было обнаружено, что «сглаженная» зависимость $n(e_i)_0$ резко не монотонная, а плотность распределения числа разных состояний кластеров вдоль шкалы энергий резко неоднородная. Слаженную зависимость $n(e_i)_0$ обозначим $[\bar{n}(e_i)]_0$. Строилась функция $[\bar{n}(e_i)]_0$ следующим образом. Если построить график огибающей значений чисел состояний с разной энергией $n(e_i)_0 \equiv [\bar{n}(e_i)]_0$, то обнаружится что этот график характеризуется максимумами, число которых зависит от числа атомов в кластерах рассматриваемого ансамбля. Числа различных состояний кластеров, охватываемых каждым максимумом номер i: $n_i(e) \equiv \int_{e_{i0}}^{e_{(i+1)o}} n(e)_0 de$, тоже зависят от N. Здесь пределы интегрирования e_{i0} и $e_{(i+1)}$ это границы интервала энергий, над которым расположен максимум номер i. Значение $n_i(e)$ зависит и от положения центра интервала энергий $[e_{i0};e_{(i+1)}]$, которому соответствует максимум номер i. Обнаруженная нами неожиданная характеристика зависимости $n(e_i)_0$ очень существенно определяет термодинамические и электродинамические характеристики ансамблей кластеров. Это заставляет сосредоточиться на выяснении физического смысла не монотонности функции $n(e_i)_0$.

Как ясно из сказанного, и полное число возможных форм кластеров, и сами эти формы, и их энергии, и функция $n(e_i)_0$ оказываются зависящими от числа частиц в кластерах ансамбля N. В (1) эта зависимость не представлена явно, так как в этой работе обнаруженная особенность иллюстрируется на единственном примере 13 атомного кластера атомов Ar. Считается, что энергия взаимодействия между атомами инертных газов лучше всего аппроксимируется потенциалом парного взаимодействия Леннарда –Джонса вида:

$$E\left(r_{\alpha\beta}^2\right) = \varepsilon\left[-\frac{r_0^6}{{r_{\alpha\beta}^2}^3} + \frac{r_0^{12}}{{r_{\alpha\beta}^2}^6}\right] \qquad (2).$$

Для Ar наиболее подходящими считаются значения $r_0 = 2.858A$, $\varepsilon = 124K$.

Кластеры, содержащие 13 атомов, по целому ряду причин, пользуются большим вниманием со стороны физиков [11–13]. Наиболее экономным в смысле времени и сложности вычислений методом перечисления возможных структур изолированных кластеров, содержащих фиксированное число атомов, является метод самосборки в свободном потоке [14]. Для получения приводимых ниже результатов было использовано 10^5 пусков программы самосборки. В рассматриваемом примере такое количество пусков необходимо и достаточно, для обеспечения 20% погрешности вычислений, что вполне достаточно для выявления отмеченных выше качественных особенностей зависимости $n(e_i)_0$.

До последнего времени считалось, что поверхность потенциальной энергии Ленард–Джонсоновского кластера состоящего из 13 атомов характеризуется 988 минимумами [11-13]. Более поздние работы Hoare и др. «уточнили» этот результат утверждением о существовании на поверхности потенциальной энергии, как функции 72 разностей координат 13 атомов 1478 локальных минимумов. Легко показать, что количество минимумов потенциальной энергии системы N –атомов, предсказываемых статистическим методом Монте Карло и методом самосборки существенно зависит от размера ячейки, в которой выбираются начальные условия пусков программы. В оригинальных работах, на которые даны ссылки в [11–13] размеры ячеек не указаны. Поэтому непосредственное сравнение наших результатов и результатов Hoare можно проводить только «по порядку предсказываемых величин. Путём непосредственных вычислений было получено, что, если ребро кубической ячейки, в которой выбираются начальные условия для релаксационного движения равномерно и случайно распределённых атомов Аргона, составляет 20Å, то число локальных минимумов 946. Если длина ребра ящика для самосборки 16 ангстрем, то число разных локальных минимумов потенциальной энергии 993. Длина ребра 12 ангстрем приводит к 1111 минимумам, а 8 ангстрем соответствуют 1259 минимумам. Полученный методом [14] порядок величины числа локальных минимумов

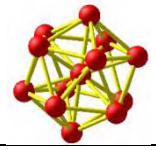
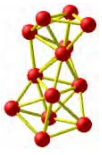
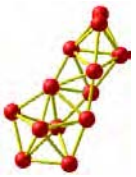
потенциальной энергии кластера, содержащего 13 атомов, равен 10^3 , что совпадает с результатами работ Hoare. Более полное сравнение не возможно, из-за неполноты опубликованных результатов. Приводимые на рис. 1 и в таблице 1 результаты соответствуют ящику кубической формы с длиной ребра 16 Å.

На Рис. 1 вертикальные линии, которые разделяют интервалы энергий $[e_{i0};e_{(i+1)}]$, и $[e_{(i+1)0};e_{(i+2)}]$, пронумерованы цифрами от 1 до 7. Линии проведены из точек оси абсциссы, которые соответствуют энергиям, не реализовавшимся ни в одной из возможных метастабильных конфигураций тринадцатиатомного кластера Аргона.

Для того, чтобы установить физическую природу обнаруженной нами не монотонной зависимости функции $n(e_i)_0$ мы рассмотрели чем отличаются структурно возбуждённые состояния, которые расположены вблизи каждого из 8 максимумов распределения. Результаты наших вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные структурные типы структурно возбуждённых состояний кластера Аргона, содержащего 13 атомов

 Основное состояние: ε_{13} = –5496,5 К						
1–2	**2–3**	**3–4**	**4–5**	**5–6**	**6–7**	**7–8**
(–5142,5 –5132,9)	(–5054,1 –4970,8)	(–4969,3 –4842,9)	(–4841,6 –4715,5)	(–4714,8 –4589,3)	(–4586,9 –4491,0)	(–4440,2 –4348,8)
–5142,5	–5043,1	–4924,9	–4800,2	–4667,8	–4548,5	–4404,6
						
–5139,1	–5035	–4903,8	–4777,3	–4650,4	–4514,6	–4381,5
						
–5132,9	–5013,7	–4868	–4765,5	–4630,6	–4491	–4348.8

В первой строке таблицы 1 изображено основное состояние тринадцати- атомного кластера Аргона, которое представляет собой правильный икосаэдр. Там же указана энергия этого состояния в градусах.

Во второй строке таблицы 1 указаны номера интервалов энергий, в которых расположены максимумы распределения $n(e_i)_0$. В каждом интервале энергий $[e_{i0};e_{(i+1)}]$ в соответствующем столбце приведены три отдельных рисунка. На каждом из рисунков,

присутствующих в строках четыре, шесть и восемь изображена одна из типичных метастабильных структур, присутствующая в ансамбле кластеров в этом интервале энергий.

В 3-ей строке таблицы 1 приведены значения энергий, соответствующие границам интервалов, условно определяющих локализацию соответствующего максимума $n(e_i)_0$ на оси энергий.

Для примера рассмотрим интервал энергий 1–2 (–5142,5K— –5132,9K). В этом интервале энергий присутствуют всего три типа структур. Они геометрически образованы перемещением одного из атомов Аргона из верхнего слоя икосаэдра на его поверхность. Если удалить этот атом, то останется сильно искажённый икосаэдр с вакансией в структуре поверхности. Три типа структур, обнаруживаемых в рассматриваемом интервале энергий, соответствуют трём геометрически различимым расположениям 13-того атома на поверхности « остатка» икосаэдра по отношению к вакансии.

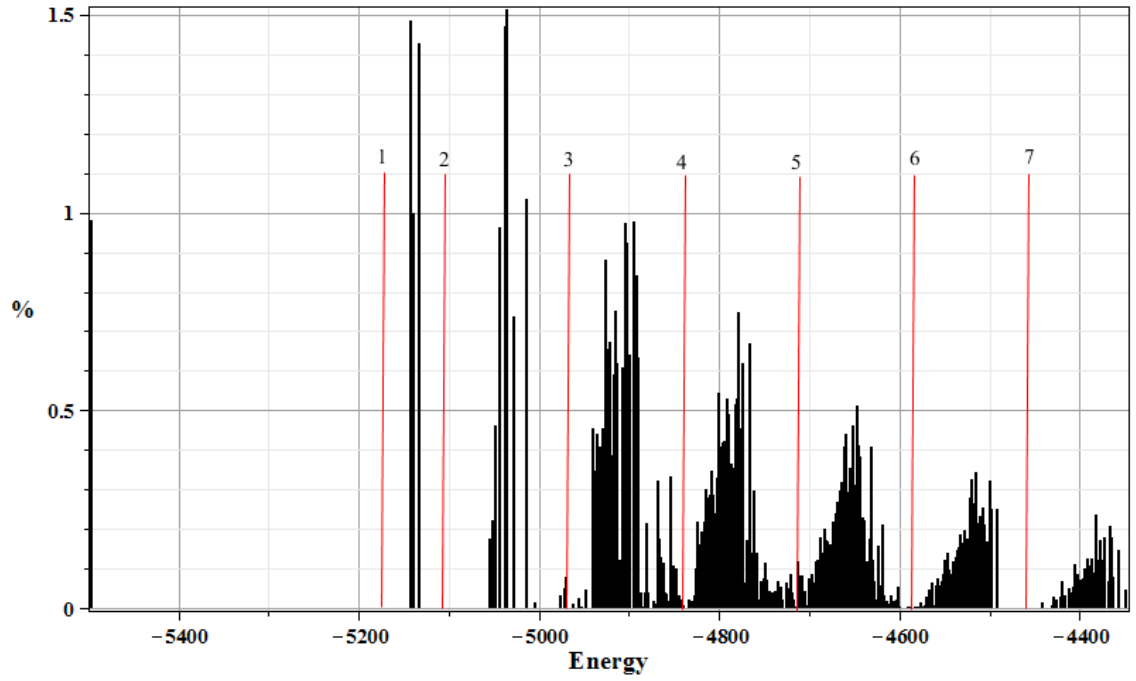


Рис..1Процент локальных минимумов, соответствующих определённому значению энергии основного и структурно возбуждённых состояний Ленард – Джонсовского кластера Аргона, состоящему из 13 атомов. Значения энергии дано в градусах Кельвина.

«Мелкая рябь» состояний между вертикальными линиями на рис. 1 соответствует структурно возбуждённым состояниям, отличающимся от приведённых на рисунках таблицы малыми деформациями отдельных связей.

Причин, по которым отмеченные выше неравномерности в распределении структурно возбуждённых состояний по шкале энергий, ранее не обсуждались несколько. Одна из основных заключается в том, что во многих работах расстояния между атомами в возбуждённой структуре не вычислялись, а постулировались: фиксировались длины связей ближайших соседей. Конечно, те работы, в которых есть дополнительное ограничение на «радиус взаимодействия», вообще не следует рассматривать, как физически обоснованные, даже для относительно «больших» кластеров, содержащих менее 2.5* 10^3 атомов.

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

Список цитируемой литературы

1. Fernández E. M., Soler J. M., Garzón I. L., Balbás L. C. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters // Phys. Rev. B., 2004. V. 70. P. 165403.
2. Chang C. M., Chou M. Y. Alternative Low-Symmetry Structure for 13-Atom Metal Clusters // Phys. Rev. Lett., 2004. V. 93. P. 133401.
3. Akola J., Häkkinen H., Manninen M. Ionization potential of aluminum clusters // Phys. Rev. B., 1998. V. 58. P. 3601.
4. Rao B. K., Khanna S. N., Jena P. Isomers of Al_{13} clusters and their interaction with alkali atoms // Phys. Rev. B., 2000. V. 62. P. 4666.
5. Akola J., Manninen M. Heating of Al^{-}_{13} and Al_{14} clusters // Phys. Rev. B., 2001. V. 63. P. 193410.
6. Calleja M., Rey C., Alemany M. M. G., Gallego L. J., Ordejón P., Sánchez-Portal D., Artacho E., Soler J. M. Self-consistent density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of Ni-Al clusters // Phys. Rev. B., 1999. V. 60. P. 2020.
7. Reddy B. V., Nayak S. K., Khanna S. N., Rao B. K., Jena P. Electronic structure and magnetism of Rh_n (n=2–13) clusters // Phys. Rev. B., 1999. V. 59. P. 5214.
8. Michaelian K., Rendon N., Garzon I. L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters // Phys. Rev. B., 1999. V. 60. P. 2000.
9. Moseler M., Häkkinen H., Barnett R. N., Landman U. Structure and Magnetism of Neutral and Anionic Palladium Clusters // Phys. Rev. Lett., 2001. V. 86. P. 2545.
10. Lee Y. J., Lee E.-K., Kim S., Nieminen R. M. Effect of Potential Energy Distribution on the Melting of Clusters // Phys. Rev. Lett., 2001. V. 86. P. 999.
11. Берри С., Смирнов Б. М. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов// Успехи физических наук, 2005. Т. 175 (4). С. 367-411.
12. Берри С., Смирнов Б. М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физических наук., 2005. Т. 175 (2). С 147-177.
13. Берри С., Смирнов Б. М. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов // Успехи физических наук, 2005. Т. 175(4). С. 367-411.
14. Гуфан А.Ю., Наскалова О.В., Гуфан Ю.М. Структура и термодинамические характеристики малых кластеров инертных газов // Изв.РАН, сер. Физическая, 2011. Т.75(5). С.659-663; Gufan A.Yu, Naskalova A.V., Gufan Yu.M. Bull.Russian Academy of Scien.:Physics. 2011. V.75. №5.P.616

СТРУКТУРА, ДИЭЛЕТКРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $0.05BiFeO_3$-$0.95PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

С.П. Кубрин[1], А.В. Павленко[1,2], В.Г. Смотраков[1], В.В. Ерёмкин[1], Л.А. Шилкина[1], С.И. Шевцова[1], Л.А. Резниченко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Южный научный центр Российской академии наук 344006,г. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: tolik_260686@mail.ru

Изучены структура, диэлектрические характеристики и эффект Мессбауэра в монокристаллах $0.95BiFeO_3$-$0.05PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. Установлено, что при комнатной температуре они обладают ромбоэдрической структурой, ионы Fe в объекте находятся в валентном состоянии Fe^{3+}. Определены температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов.

THE GROWTH, STRUCTURE, DIELECTRIC CHARACTERISTICS AND MOSSBAUER EFFECT IN $0.05BiFeO_3$ – $0.95PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ SINGLE CRYSTALS

S.P. Kubrin[1], A.V. Pavlenko[1,2], V.G. Smotrakov[1], V.V. Erëmkin[1], L.A. Shilkina[1], S.I. Shevtsova[1], L.A. Reznichenko[1]

[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

[2]Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia

The structure, dielectric characteristics and Mossbauer effect have been studied in $0.05BiFeO_3$ – $0.95Pb_{0.5}FeNb_{0.5}O_3$ single crystals. It has been found that single crystals rhombohedral and the iron ions in exhibit Fe^{3+} state at room temperate. The temperatures of ferroelectric and magnetic phase transitions have been determined.

Мультиферроикам, как материалам, перспективным для применения в спинтронике, СВЧ- и нанотехнике, в современном материаловедении уделяется достаточно большое внимание. Как показали наши исследования, одной из наиболее перспективных основ для создания такого рода структур является система твердых растворов (ТР) $(1-x)BiFeO_3$(BFO)-$xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$(PFN). Настоящая работа посвящена изучению структуры, диэлектрических характеристик и эффекта Мессбауэра в монокристаллах состава 0.95BFO-0.05PFN, локализующегося, согласно [1], на границе морфотропной области (области сосуществования ромбоэдрической и псевдокубической фаз).

Монокристаллы ТР 1-xBFO-xPFN выращивали в Pt-тигле из раствора-расплава $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$-PbO-Bi_2O_3-B_2O_3. Исследование элементного состава объектов выполняли на модернизированном растровом электронном микроскопе Камебакс-микро с WDS аналитической системой. Рентгенографические исследования выполняли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3. Расчёт параметров (линейного - a, углового - α, объёма – V) проводили по стандартным методикам. Мессбауэровский спектр измерялся на спектрометре MS1104Em. Обработка спектров осуществлялась в программе UnivemMS. При низкотемпературных измерениях образец помещался в камеру гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-850. Температурные зависимости емкости С образцов при Т = (30 ÷ 500) К и диапазоне частот $f = (10^4 \div 10^6)$ Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

Анализ элементного состава полученных кристаллов показал, что их состав близок к ТР 0.95BFO-0.05PFN. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы показали, что при комнатной температуре полученные монокристаллы однофазны, беспримесны и обладают ромбоэдрической структурой с параметрами a = 4.0147 Å, α = 89.94º и V = 64.71 $Å^3$. Мессбауэровский спектр объекта (рис. 1) представляют собой дублет с параметрами, соответствующим ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [2]

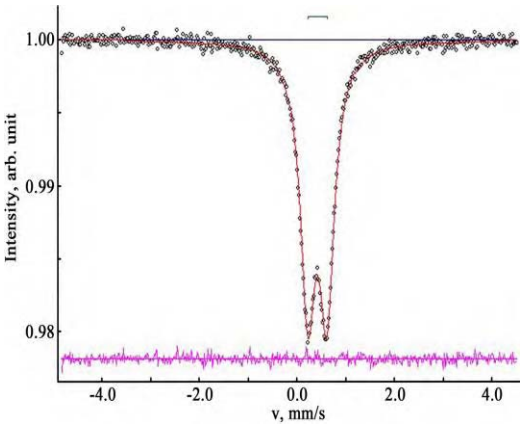


Рис. 1. Мессбауэровский спектр кристалла 0.05BFO-0.95PFN при комнатной температуре.

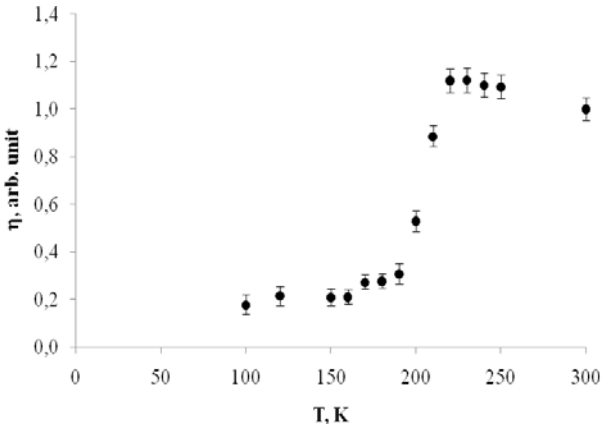


Рис. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности линий Мессбауэровского спектра кристалла 0.05BFO-0.95PFN.

На рис. 2 представлена зависимость от температуры относительной интенсивности линий Мессбауэровского спектра (η) кристалла 0.05BFO-0.95PFN. Наличие резкого спада $\eta(T)$ при T = 180-210 K свидетельствует о том, что магнитный фазовый переход (из антиферромагнитной в парамагнитную фазу) в объекте происходит в указанной температурной области. Более высокая температура магнитного фазового перехода в сравнении с PFN, может быть объяснена повышением концентрации ионов Fe^{3+} и как следствие повышением количества связей типа Fe—O—O. На рис. 3 приведены зависимости C(T) кристалла 0.05BFO-0.95PFN в диапазоне T = 20-500 K. В связи с тем, что объект характеризовался достаточно высокой электропроводностью, осуществить качественные измерения при частотах менее 10^4 Гц не удалось. Однако анализ полученных кривых, в целом, показал, что в материале наблюдается аномальное поведение (изменение скорости роста) в области магнитного фазового превращения, связанное с магнитоэлектрическим взаимодействием в объекте, а температура сегнето-параэлектрического фазового перехода (соответствующая максимуму C(T) при f= 10^6 Гц) ниже чем в PFN и составляет ~ 350 K.

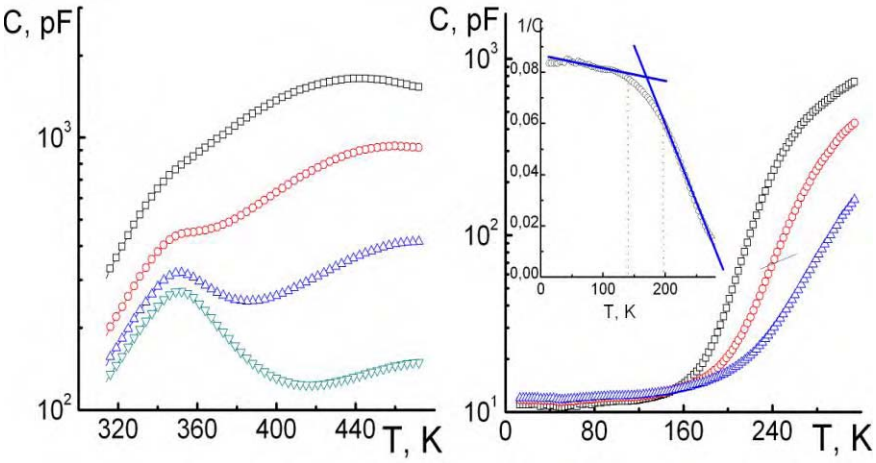


Рис. 3. Зависимости C(T) кристалла 0.05BFO-0.95PFN пир T=20-300 K и T=300-500 K в диапазоне f=10^5-10^6 Гц.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект №1927, тема № 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К, 3.1137.2014К), ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007) и СП 1689.2015.3.

Список литературы

1. Шилкина Л.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. // Сб-к трудов Третьего Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» («LFPM-2014»). 2014. Т. 1. С 97 – 105.
2. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Sarychev D.A., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A. // Physical Review B. 2012. V. 85. P. 224412.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕРЖНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ 50 об.% ЦТС-36 – 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$

Лисневская И.В., Мягкая К.В.
Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону
liv@sfedu.ru

Магнитоэлектрические (МЭ) композиционные материалы – это твердые гетерогенные системы, состоящие из двух активных фаз – пьезоэлектрической и магнитострикционной. В качестве пьезоэлектрической фазы обычно используются материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), а в качестве магнитострикционной – ферриты со структурой шпинели. При воздействии на такой композит магнитного поля его магнитострикционная фаза деформируется, эти деформации передаются пьезокомпоненту и порождают электрический сигнал. В литературе широко описаны смесевые и слоистые МЭ композиты, но стержневые композиты практически не изучены, что, вероятно, связано со сложностями в их изготовлении. Эти композиты бывают трех типов связности - 1-3 (стержни ЦТС в матрице феррита), 3-1 (наоборот) и 1-1 (стержни ЦТС и феррита, чередующиеся в шахматном порядке). На кафедре общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ разработана технология изготовления таких композитов [1-2] и исследовано влияние природы пьезоматериала, объемного соотношения фаз и типа связности на электрофизические и МЭ свойства гетерофазных структур. В настоящей работе изучалось влияние толщины повторяющегося фрагмента и типа связности на свойства стержневых МЭ композитов 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$. На рис. 1 представлены их фотографии.

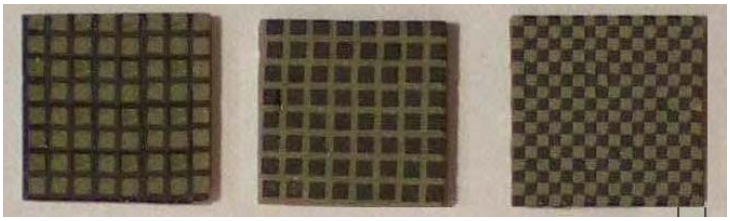


Рис. 1. Фотографии стержневых композитов

Таблица 1 - Диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ параметры композитов 50 об.% ЦТС-36 - 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностью 1-1 с различной толщиной стержней

Толщина стержней, мм	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$d_{33}\cdot10^{12}$, Кл/Н	$g_{33}\cdot10^3$, В·м/Н	$\Delta E/\Delta H\cdot10^3$, В/(см·Э)	$H_{см.}\cdot10^{-3}$, А/м
0,3	210	90	48	450	35
0,4				345	40
0,5				290	50
0,6				230	55

Согласно полученным данным, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры композитов 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностью 1-1 в исследованном диапазоне l_Σ практически не зависят от линейных размеров повторяющегося фрагмента, в таблице 1 представлены их свойства. Напротив, в случае композитов со связностями 1-3 и 3-1 как диэлектрическая проницаемость, так и пьезопараметры – пьезомодуль d_{33} и пьезочувствительность g_{33} – зависят от l_Σ (рис. 2,а-в), при этом с увеличением l_Σ наблюдается практически линейный рост диэлектрической проницаемости, и графики $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(l_\Sigma)$ для композитов 1-3 и 3-1 практически совпадают между собой. Увеличение l_Σ приводит к увеличению d_{33}, при этом композиты со связностью 1-3 при $l_\Sigma > 0{,}8$ имеют чуть более высокие значения пьезомодулей, чем образцы со связностью 3-1. Значения d_{33} у МЭ композитов существенно ниже, чем у пьезоматериала ЦТС-36 вследствие близких значений упругих податливостей пьезоэлектрика и феррита. Судя по полученным зависимостям, чем

меньше l_Σ, тем больше эффект армирования. Зависимости $g_{33}(l_\Sigma)$ в обоих случаях проходят через максимум в районе $l_\Sigma \approx 0{,}8$ мм. Для композитов с $l_\Sigma \approx 0{,}7$-1 мм параметры g_{33} оказались выше, чем для чистого пьезоматериала ЦТС-36.

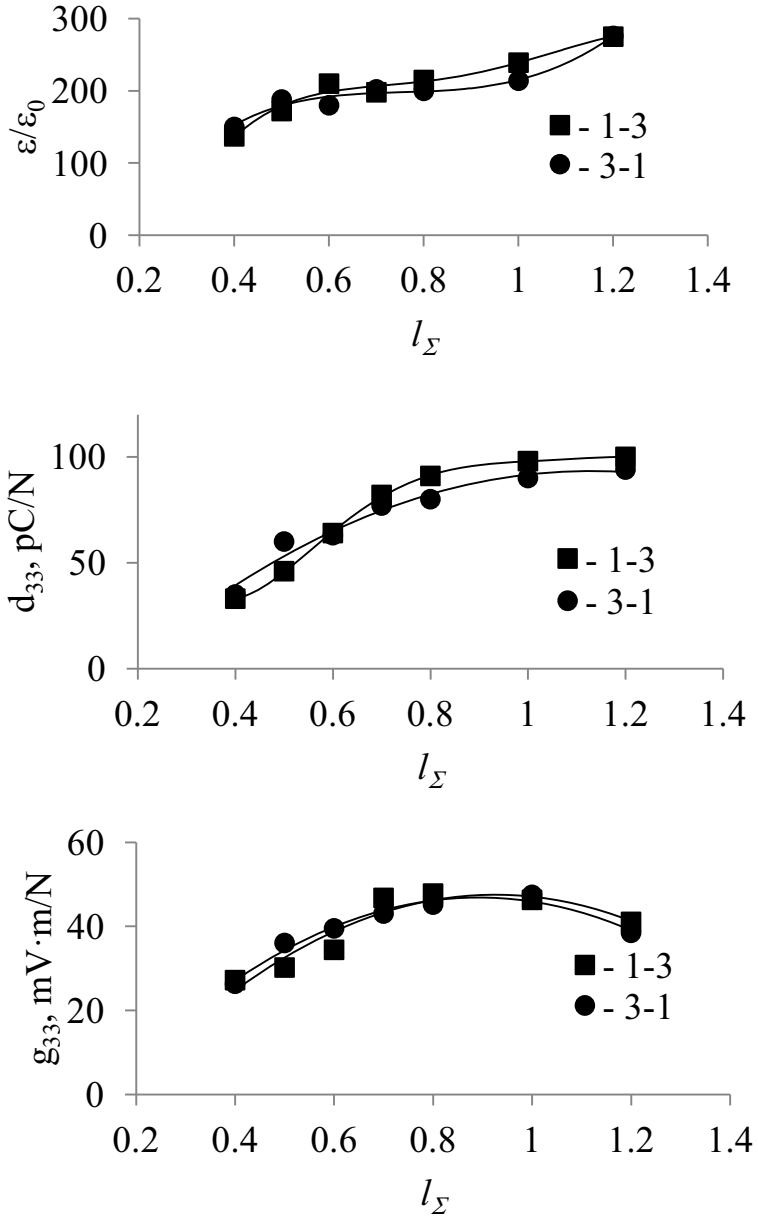


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и пьезочувствительности от толщины повторяющегося фрагмента композитов
50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностями 1-3 и 3-1

Изменение коэффициента МЭ преобразования ΔE/ΔH в зависимости от линейных размеров повторяющегося фрагмента l_Σ изображено на рис. 3. Можно видеть, что с увеличением l_Σ в целом наблюдается спад ΔE/ΔH, при этом для композитов со связностью 1-1 во всем диапазоне l_Σ данный параметр на ~20-30% выше, чем для композитов со связностью 1-3 и 3-1. Из графика на рис. 3 можно видеть, что зависимость ΔE/ΔH от толщины стержней для композитов со связностью 1-1 имеет линейный характер и описывается уравнением $\Delta E/\Delta H = 617 - 654{,}5 \cdot l$, где l – толщина стержня (мм) пьезоэлектрика или феррита. На лучших композиционных образцах 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностью 1-1 и l_Σ = 0,6 мм значение $\Delta E/\Delta H$ достигает ~0,5 В/(см·Э) на частоте 1 кГц. Из уравнения следует, что дальнейшее уменьшение толщин стержней могло бы привести к дальнейшему

росту $\Delta E/\Delta H$, однако изготовление таких композитов технически затруднено. Важно также отметить, что оптимальная напряженность подмагничивающего поля $H_{см.}$ находится в прямопропорциональной зависимости от толщины стержней, что показано на рис. 4 на примере МЭ композитов со связностью 1-1 и может быть важным при конструировании различных технических устройств.

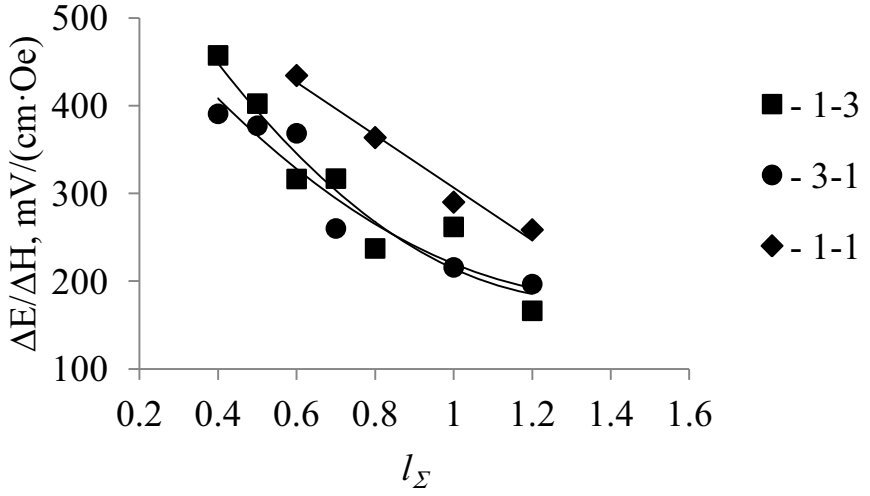


Рис. 3. Зависимость МЭ коэффициента ΔE/ΔH композитов 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ от линейных размеров повторяющегося фрагмента l_Σ.

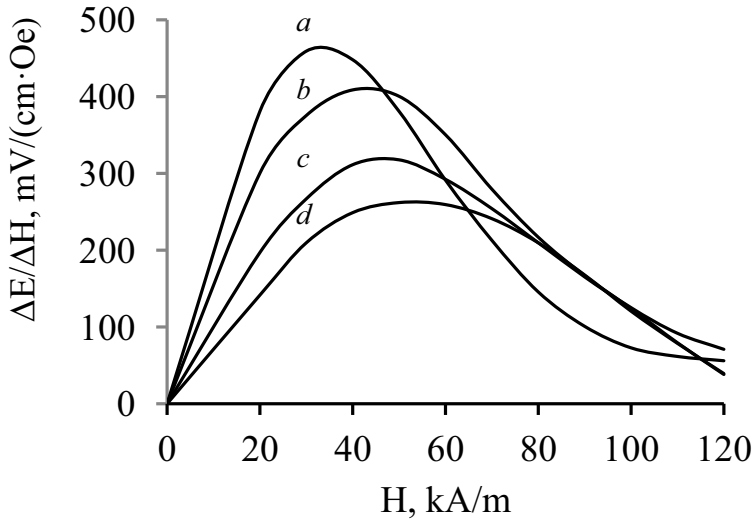


Рис. 4. Зависимость МЭ коэффициента ΔE/ΔH композитов 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностью 1-1 и различными линейными размерами повторяющегося фрагмента (a – 0,6, b – 0,8, c – 1, d – 1,2 мм) от напряженности постоянного магнитного поля H.

Работа студентки 3 курса химического факультета ЮФУ Мягкой К.В. является продолжением ранее начатых исследований стержневых структур пьезоэлектрик – феррит, описанных в работах [1-2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. V. Lisnevskaya and T. G. Lupeiko. Inorg. Mater. 2012. V.48. No 4. P.410.
2. I. V. Lisnevskaya, T. G. Lupeiko, and N. G. Lagunova. Inorg. Mater. 2014. V.50. No 7. P.723.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВЫХ ДВУХФАЗНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ «НИОБАТ ЛИТИЯ-НАТРИЯ-КАЛИЯ – МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ»

Лисневская И. В., Мягкая К. В.
Южный федеральный университет, химический факультет
г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
liv@sfedu.ru

В настоящее время интенсивно исследуются бессвинцовые пьезоэлектрические материалы на основе ниобатов щелочных металлов (Li,Na,K)NbO_3. По комплексу присущих им электрофизических свойств они представляют собой реальную альтернативу пьезокерамике на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), т.к. имеют высокие точки Кюри, низкие температуры спекания и не содержат в своем составе свинца, а значит, не являются токсичными. Хотя пьезоэлектрическая керамика Pb(Zr,Ti)O_3 в целом на данный момент имеет более высокие пьезопараметры, вопросы охраны окружающей среды могут потребовать замены материалов на свинцовой основе.

На протяжении последних двух-трех десятков лет активно разрабатываются вопросы использования пьезоматериалов системы ЦТС в качестве пьезоэлектрических компонентов магнитоэлектрических (МЭ) композитов – твердых гетерогенных систем «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит», являющихся двухфазным аналогом интенсивно исследуемых в настоящее время мультиферроиков. Что касается изучения МЭ композитов на основе ниобатов щелочных металлов, то такие работы немногочисленны, и, судя по времени выхода публикаций в свет, данное направление находится в самом начале своего развития.

В настоящей работе исследуются МЭ гетерофазные мультиферроичные системы *x* масс.% $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ + (100-*x*) масс.% $Ni_{0,9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ (*y* = 0.015, 0.05, 0.10; *x* = 30, 40, 50, 60 и 70 масс.%). По данным [1], в системе $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ имеется морфотропный фазовый переход из тетрагональных в орторомбические твердые растворы при *y* = 1.0-1.5 ат.%, при этом составы, принадлежащие морфотропной области, как и следовало ожидать, демонстрируют максимальные пьезосвойства, значения которых представлены в таблице 1на примере состава с *y* = 0.015. Особо отметим, что пьезочувствительность g_{33} обсуждаемого пьезоматериала составляет ~40 мВ·м/Н, что совпадает с g_{33} свинецсодержащей керамики марки ЦТС-36, имеющей рекордную пьезочувствительность среди материалов на основе ЦТС (свойства ЦТС-36 также представлены в таблице 1). В то же время известно, что ЦТС-36 является наиболее эффективным материалом в составе МЭ керамики [2-3].

Таблица 1

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезоматериалов $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$

Обозначение пьезоматериала	*y*	$\varepsilon/\varepsilon_0$	K_p	d_{33}, пКл/Н	g_{33}, мВ·м/Н	lgR
ЦТС-36	-	660	0,6	240	40	-
KLNN1.5, [1]	0,015	780	0,445	275	40	-
KLNN1.5	0,015	430	0,171	64	17	9,5
KLNN5	0,05	390	0,25	105	30	11,2
KLNN10	0,1	510	0,3	180	40	11,1

В данной работе пьезоматериалы $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ с *y* = 0.015; 0.05; 0.10 и 0.15 и феррит $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cu_{0,1}Fe_{1,9}O_{4-\delta}$ синтезировали при 800 и 1000°С соответственно в течение 7-8 часов (с промежуточным помолом). Полноту протекания синтеза контролировали методом РФА. С целью изучения электрофизических свойств из порошков пьезоматериалов спекали керамические образцы при температуре 1050°С в течение 2 часов. Композиционную керамику *x* масс.% $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ + (100-*x*) масс.% $Ni_{0,9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ спекали при температуре 1000 (*y* = 0.05 и 0.10) и 1050°С (*y* = 0.015) в течение 2 часов. Полученную после

спекания керамику $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ и композиционные образцы x $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ + (100-x) масс.% $Ni_{0,9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ резали на диски, шлифовали и наносили серебросодержащую пасту, которую вжигали при температуре 650°С. Образцы поляризовали в среде хлороформа в импульсном режиме в течение 3 минут в полях 2-3 кВ/мм. Пьезоэлектрические и композиционные 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 феррита, а также анализа фазового состава композитов. Удельное сопротивление измеряли при помощи тераомметра Е6-13А на постоянном токе. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики определяли с помощью компьютеризированного измерительного комплекса «Цензурка М». Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим методом при помощи d_{33}-метра. Магнитоэлектрический коэффициент $\Delta E/\Delta H$ на частоте 1 кГц определяли в соответствии с методикой, описанной в [4].

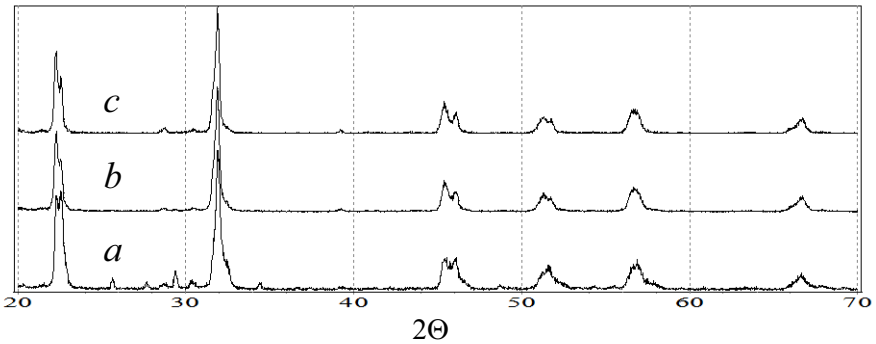


Рис. 1. Дифрактограммы пьезоматериалов $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$, a – y = 0.015, b – y = 0.05, c – y = 0.1

Согласно данным работы [1], наилучшими пьезосвойствами обладают пьезоматериалы $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ с y = 0.01-0.015 (таблица 1), однако в рамках настоящего исследования их пьезопараметры, к сожалению, воспроизвести не удалось. Поэтому были предприняты попытки коррекции состава $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ по значению y. В таблице 1 представлены электрофизические свойства изготовленных нами пьезоматериалов. Из приведенных данных видно, что до y = 0.1 наблюдается улучшение пьезосвойств материалов, при этом по величине пьезочувствительности g_{33} материал KLNN10 близок к описанному в работе [1] составу $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ с y = 0.015. Дальнейшее повышение y (до 0.15) приводит к ухудшению качества спеченных образцов (керамика получается дефектной, рыхлой) и, как следствие, ее пьезопараметров.

РФА показал, что синтезированный нами KLNN1.5 содержит небольшие количества примесей (рис. 1,a), от которых удается полностью избавиться лишь при увеличении значения y (рентгенограммы составов KLNN5 и KLNN10, рис. 1,b-c).

На основе всех изготовленных в настоящей работе пьезоматериалов была получена МЭ композиционная керамика x масс.% KLNN (KLNN1,5, KLNN5 и KLNN10) + (100-x) масс.% $Ni_{0,9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ с x = 30, 40, 50, 60, 70 масс.% и изучены ее электрофизические и МЭ свойства. На рис. 2,a-e представлены дифрактограммы композитов различного состава на основе KLNN10, здесь же для удобства сравнения представлены рентгенограммы чистых компонентов, KLNN10 и феррита (рис. 2, f-g), а далее на рис. 2,h-i - дифрактограммы образцов с равным массовым содержанием компонентов на основе пьезоматериалов KLNN1.5 и KLNN5. На примере МЭ керамики x масс.% KLNN10 + (100-x) масс.% $Ni_{0,9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ отчетливо видно, что образцы не содержат признаков присутствия посторонних фаз, пики компонентов практически не смещены относительно чистых фаз, соотношение рефлексов пьезокомпонента и феррита изменяется в соответствии с изменением состава образцов, т. е. с ростом содержания феррита закономерно увеличивается интенсивность его рефлексов, в то время как интенсивность пиков KLNN10 снижается. Таким образом, можно утверждать, что химическое взаимодействие между компонентами композитов во всем диапазоне x отсутствует. То же относится к МЭ керамике на

основе KLNN1.5 и KLNN5, с той лишь разницей, что в композитах, содержащих KLNN1.5, сохраняются те же примесные фазы, что и в исходном пьезоматериале.

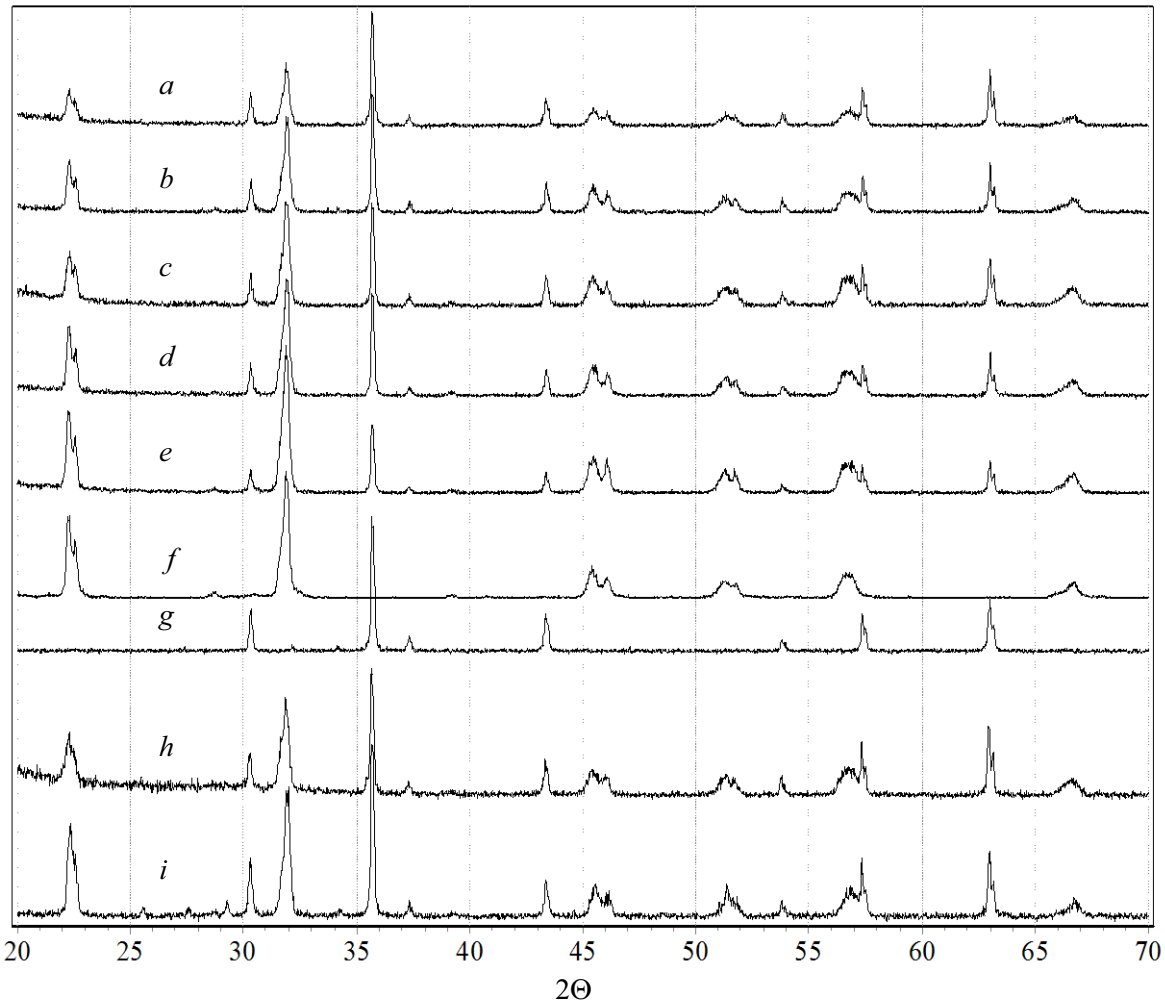


Рис. 2. Дифрактограммы МЭ керамики
x масс.% KLNN10 + (100-x) масс.% $Ni_{0,9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$:
a - x = 30, b - x = 40, c - x = 50, d - x = 60, e - x = 70; f - KLNN10, g – феррит;
h - 50 масс.% KLNN5 + 50 масс.% $Ni_{0,9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$;
i - 50 масс.% KLNN1,5 + 50 масс.% $Ni_{0,9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

На рис. 3,a-e представлены концентрационные зависимости электрофизических свойств МЭ композиционной керамики *x* масс.% KLNN + (100-*x*) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$. С ростом содержания пьезокомпонентов закономерно увеличивается удельное электрическое сопротивление (рис. 3,a) и диэлектрическая проницаемость (рис. 3,b), уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь (рис. 3,c), т.к. собственное сопротивление и диэлектрическая проницаемость KLNN существенно выше, чем у феррита, а тангенс угла диэлектрических потерь ниже. С увеличением *x*, как и следовало ожидать, увеличивается пьезомодуль d_{33} (рис. 3,d), причем при содержании пьезокомпонентов $x < 50$ все четыре графика $d_{33}(x)$ практически совпадают между собой. Однако когда содержание KLNN велико, пьезомодули композитов находятся в полном соответствии с пьезомодулями чистых пьезоматериалов, т.е. у композитов на основе KLNN10 они наиболее высоки. Пьезочувствительность g_{33} (рис. 4,e) проходит через максимум и лишь для композиционной керамики на основе KLNN10 она непрерывно увеличивается по мере повышения *x*. В целом пьезочувствительность композитов также коррелирует с пьезочувствительностью чистых пьезоматериалов, т.е. у композитов на основе KLNN10 при большом содержании пьезокомпонента она наиболее высока.

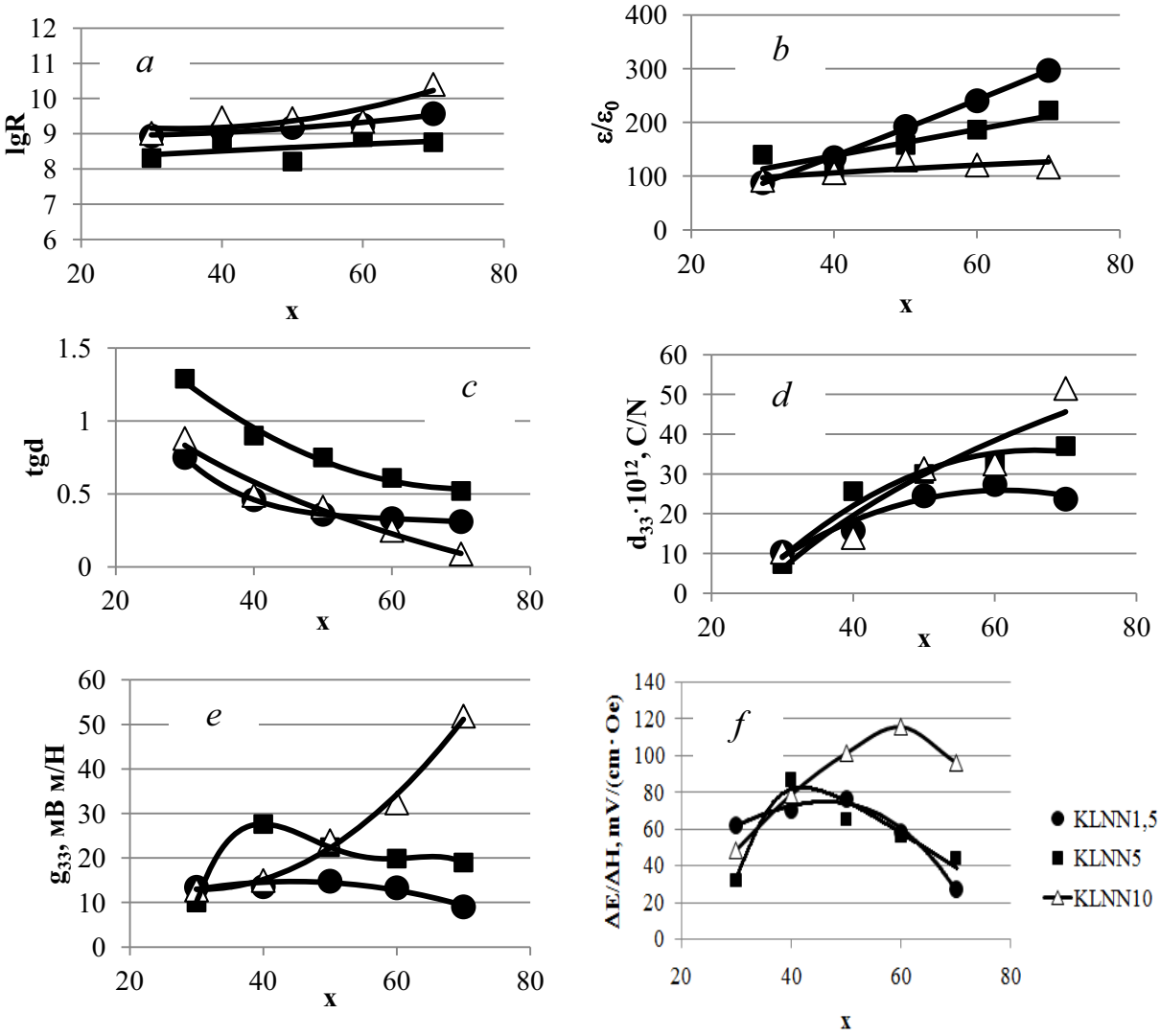


Рис. 3. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления lgR (a), диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (b), тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (c), пьезомодуля d_{33} (d), пьезочувствительности g_{33} (e) и МЭ коэффициента ΔE/ΔH (f) МЭ композитов x масс.% KLNN (KLNN1,5, KLNN5, KLNN10) + (100-x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

На рис.3,f приводятся графики изменения МЭ коэффициента композиционной керамики *x* масс.% KLNN (KLNN1,5, KLNN5, KLNN10) + (100-*x*) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ в зависимости от *x*. Они проходят через максимум при *x* = 40-60 масс.%. Наибольшей эффективностью МЭ преобразования, как и следовало ожидать, обладают композиты системы *x* масс.% KLNN10 + (100-*x*) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$, обладающие лучшими пьезосвойствами. Для композитов на его основе при *x* = 60 коэффициент ΔE/ΔH составляет 120 мВ/(см·Э) в постоянном магнитном поле 80-90 кА/м, а на лучших образцах достигает 140 мВ/(см·Э). Таким образом, полученная в настоящей работе МЭ бессвинцовая керамика имеет высокие значения коэффициентов МЭ преобразования и не уступает смесевым композитам на основе свинецсодержащих пьезоматериалов, известным из литературы.

Список литературы

1. H.-T.Li, Q. Cao, F. Wang, M.-H. Zhang, Q. Yu, R.-Y. Dong. J. of Alloys and Compounds 634 (2015) 163–167.
2. I. V. Lisnevskaya and T. G. Lupeiko. Inorg. Mater. 2012. V.48. No 4. P.410.
3. I. V. Lisnevskaya, T. G. Lupeiko, and N. G. Lagunova. Inorg. Mater. 2014. V.50. No 7. P.723.
4. Bracke L.P.M., Vliet R.G. Int. J. Electronics. 1981. V. 51. № 3. P. 255-262.

NEW COMBINATIONAL METHOD FOR NONINVASIVE TREATMENTS OF SUPERFICIAL TISSUES FOR BODY AESTHETICS APPLICATIONS

M.A. Lugovaya, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

The paper introduces an innovative combinational treatment method based on ultrasonic standing waves (USW) technology for noninvasive surgical, therapeutic, lypolitic or cosmetic treatment of tissues including subcutaneous adipose tissue, cellulite or skin on arbitrary body part of patient. The method is based on simultaneous or successive applying of constructively interfering physically and biologically sensed influences: USW, ultrasonic shear waves, radio-frequency (RF) heating, and vacuum massage. The paper provides basic physical principles of USW as well as critical comparison of USW and HIFU methods. The results of finite-elements and finite- difference modeling of USW transducer design and nodal pattern structure in tissue are presented. Biological effects of USW-tissue interaction and synergetic aspects of USW and RF combination are explored. Combinational treatment transducer designs and original in-vitro experiments on tissues are described.

НОВЫЙ КОМБИНАЦИОННЫЙ МЕТОД НЕИНВАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ТКАНЕЙ ПАЦИЕНТА ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

М.А. Луговая, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

В статье представлен новый комбинационный метод, основанный на технологии ультразвуковых стоячих волн (УЗВ) для неинвазивной хирургической, терапевтической, липолитической и косметической обработки биологических тканей на произвольном участке тела пациента. Метод основан на одновременном или последовательном применении конструктивно интерферирующих физически и биологически значимых воздействий: УЗВ, сдвиговых волн, радиочастотного нагрева и вакуумного массажа. В статье представлены основные физические принципы УСВ, а также критическое сравнение УСВ и HIFU методов. Представлены результаты конечно-разностного и конечно-элементного моделирования УСВ-преобразователей и акустической структуры поля стоячих волн в тканях. Исследованы биологические эффекты, обусловленные воздействием УСВ на ткани и синергетические аспекты комбинации УСВ и радиочастотного нагрева. Описаны конструкции преобразователей для комбинационной обработки и результаты ex-vivo экспериментов на тканях.

INTRODUCTION

Systems and methods for performing a surgical, therapeutic or aesthetic medical procedure in target tissues of patient's body by using HIFU are well known in the art [1]. The HIFU systems are used particular for body aesthetic therapy by adipose tissue lysis [2]. The main disadvantage of HIFU application for treatment of large volumes of tissue is small treated volume in lateral direction. Other drawback of conventional HIFU treatments of tissue is a restricted number of body areas suitable for treatment because of low fat thickness, complex body shapes, and close proximity of bones or vital organs elsewhere in the body.

Therefore the need exists for new methods and devices aimed at treatment of large volumes of tissue, as for example in the case of removing significant amounts of adipose tissue from arbitrary body parts. The need also exists for devices and methods for treating the skin and subcutaneous adipose tissue region using ultrasound energy, wherein the ultrasound energy is applied in a more efficient, safe and effective manner [3].

Recently, an ultrasonic standing waves (USW) method and device were proposed [4-5] as alternative to HIFU, for noninvasive or minimally-invasive lypolitic, therapeutic or cosmetic treatment of large volumes of tissues including subcutaneous adipose or skin tissue on any desired body areas of patient. The method uses an ultrasonic resonator arranged to generate an ultrasound standing wave field at various resonance frequencies in the target tissue temporarily positioned within that resonator. Dynamics of temperature changes in the tissue under the action of a standing ultrasound wave, which is important for optimizing tissue treatment regimes, were evaluated theoretically and proved experimentally in [4].

In this paper, an innovative combinational treatment method based on ultrasonic standing waves (USW) technology for noninvasive surgical, therapeutic, lypolitic or cosmetic treatment of tissues including subcutaneous adipose tissue, cellulite or skin on arbitrary body part of patient is introduced.

Method and apparatus

The method is based on simultaneous or successive applying of constructively interfering physically and biologically sensed influences: USW, ultrasonic shear waves, radio frequency (RF) heating, and vacuum massage. Unlike all existing HIFU and non-focused systems, ultrasound energy in USW directed parallel to the body surface and fully localized in treated body region. Resulting USW efficiency is comparable with HIFU at huge increase of treated tissue volume. Continuous cyclic changes of the nodal pattern of USW with proper repetition rates corresponding to a specific resonant or relaxation times of living cells or tissue components provide effective dynamical influence of USW on tissues. Synergetic combination of USW with RF therapeutic heating and vacuum massage lowering cavitation threshold and intensifying a blood flow and clearance of disrupted cell debris along with inherent treatment process control and diagnostic possibilities offers a great future for the technology.

The therapeutic head is designed for vacuum suction of the target tissue and comprises: a suction cup; a cylindrical piezoelement generating cylindrical standing waves in the tissue portion retained inside the cup; a plunger compressing tissue and providing acoustic contact between piezoelement and tissue; and a metal RF electrodes disposed on the plunger and outer edge of the cup (Figure 1).

a) b) c)

Figure 1 - Therapeutic head for combinational treatment comprising vacuum cup (a) cylindrical piezoelement (b) and RF electrodes (c).

The cylindrical piezoelement and RF electrodes are powered by the power generator providing formation of the cylindrical USW and RF field on the same resonant frequencies in the target tissue. A cylindrical standing wave is formed in the tissue at each resonance frequency defining a particular nodal pattern associated with that particular frequency. Each different resonance frequency defines a different nodal pattern at different location throughout the tissue consisting of a plurality of pressure nodes and antinodes separated by an acoustic half-wavelength distance. The tissue located in the ultrasonic standing wave field is affected by it with either one or both of thermal or non-thermal mechanisms (cavitational and various mechanical effects). Both mechanisms are most effective in the region of ultrasound pressure antinodes, which is the region of the pressure amplitude maxima. At these points distributed throughout the tissue according to the particular nodal pattern, two effects are most pronounced. First, at the minimum (most negative) acoustic pressure, the probability of forming

cavitational microbubbles is the highest. Secondly, the generation of heat is maximal at the acoustic pressure amplitude maxima.

Synchronous (at the same frequency) excitation of RF field and USW will lead to multi-resonant movements of ions and additional RF heating. Physically, the origin of tissue heating by RF is due to ion movements and vibrations as well as orientation and rotations of polar molecules (dipoles) like in dielectrics and electrolytes.

The combinational treatment using USW and RF is non-trivial, because only in the developed transducer configurations RF and USW fields coincide spatially and are superimposed synchronously to provide new biological and physical effects. The synergetic combinations of the USW and RF are further intensified by the vacuum massage providing real combinational tissue treatment.

Feasibility test of combinational treatment method and apparatus prototype

Figure 2 shows apparatus prototypes for combinational treatment of superficial tissues.

Figure 2 - Apparatus prototypes for combinational treatment comprising electronic block and therapeutic head.

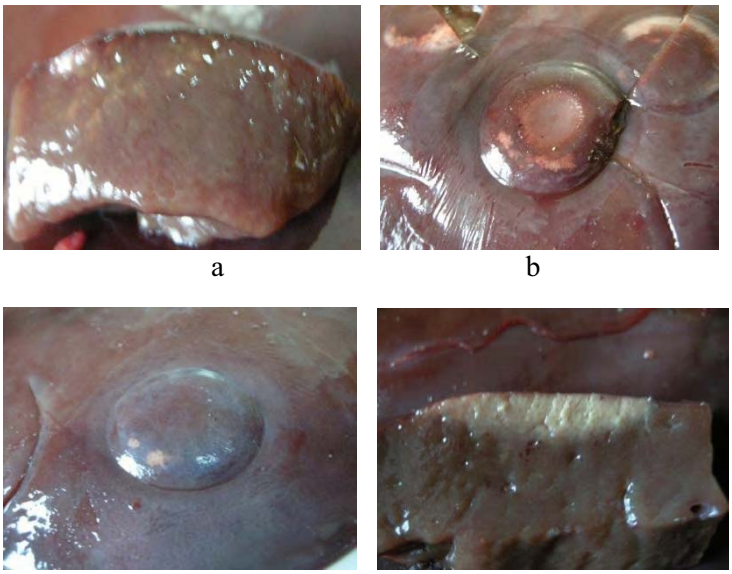
Ex-vivo experiments (safety and efficiency issue) were made on bovine liver at a standard protocol:

- generator - 2 channel with additional cooling of power boards;
- RF channel - electric power up to 30 W max, frequency 900 kHz;
- ultrasound channel - electric power up to 30 W max, frequency 900 kHz;
- excitation - CW, bursts 1/2,1/5;
- vacuum - constant, 730 mmHg
- protocol - RF alone, USW alone, RF+ USW;
- treatment time - 60 sec;
- tissue - fresh bovine liver.

Some of the results of combinational treatments are shown on Fig. 3. It is easy to see from Figure 3, that USW produce minimal fractional thermal tissue modifications at used powers and treatment times. Increase in ultrasound power leads to piezoelement and therapeutic head heating and can lead to “skin” burning at longer exposition times. RF alone produce thermal tissue modifications at long exposition times under central plunger RF electrode only with a strong “skin” burning. Combination of RF and USW leads to a strong tissue thermal modifications at minimal exposition times. Increase in exposition times leads to a “skin“ burning by RF and piezoelement heating. The preliminary experiments on volunteers are shown that used in the test RF and USW powers and expositions times are not acceptable for in-vivo treatments (expositions of RF, USW and RF+USW at used protocol lead to strong pain during first 5-10 sec and skin burnings). For personal home-used cosmetic devices the influence levels (vacuum, RF and USW) leading to pain or visible skin and tissue damages are unacceptable. At any regimes and kind of use the device can’t do harm to a patient (safety is superior to efficacy). So, the following treatment protocol can be recommended for next in-vivo experiments:

- vacuum - pulsating, 730-750 mmHg;
- RF power 15-30W burst mode 1/10;
- USW 15-30W burst mode 1/10;
- treatment mode – continuous movement of therapeutic head along the body;

• transducer design aspects: external cooling is desirable for pain and burning prevention (Peltier-element).



a b

c

Figure 3 - Thermal lesions in bovine liver generated by USW alone (a), RF alone (b) and USW + RF (c).

Discussions

The results of *ex-vivo* tissue experiments prove the efficacy, safety, and selectivity of the developed combinational treatment method and apparatus design. Synergetic combination of USW with RF therapeutic heating and vacuum massage lowering cavitation threshold and intensifying a blood flow and clearance of disrupted cell debris along with inherent treatment process control and diagnostic possibilities offers a great future for the technology. The main advantages of the developed method are: arbitrary body part treatment, bigger treated tissue area, reduced treatment time, high selectivity and safety, continuous process and tissue condition control, variety of applications (fat reduction, cellulite treatment, skin tightening and rejuvenation, wrinkle and scar removal, cancer hyperthermia, acnes, blackheads and hair removal, local surgical treatments (lypoma), ultrasonically assisted drugs delivery etc.).

Work supported by the Southern Federal University (internal grant - 213.01-2014/012-ВГ).

References

1. Physical Principles of Medical Ultrasonics. Second Edition. // Edited by Hill C. R., Bamber J. C. and ter Haar G. R. John Wiley & Sons Ltd. 2004.
2. Rybyanets A.N. // 9th International Symposium on Therapeutic Ultrasound (ISTU 2009). American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 287-290.
3. Rybyanets A.N., Lugovaya M.A., Rybyanets A.A. // 9th International Symposium on Therapeutic Ultrasound (ISTU 2009). American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 291-294.
4. Sarvazyan A., Ostrovsky L.A., Rubyanets A. // 2009 Proceedings of Meetings on Acoustics. 2009. V. 6. P. 020002.
5. Rybyanets A.N. // In “Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications”, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. 2012. Chapter 5. P. 143-187.

MEASUREMENTS OF COMPLEX PARAMETERS USING DIFFERENT VIBRATIONAL MODES OF POROUS PIEZOCERAMICS

M.A. Lugovaya, A.A. Naumenko, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

The accurate description of piezoceramics must include the evaluation of the dielectric, piezoelectric and mechanical losses, accounting for the out-of-phase material response to the input signal. Iterative methods provide a means to determine accurately the complex coefficients in the linear range of poled piezoceramics from complex impedance resonance measurements. This paper presents the results of experimental study of porous PZT piezoceramics with the composition of $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1wt.% Nb_2O_5, and relative porosity 35%. Both the IEEE Standard and the Piezoelectric Resonance Analysis Method (PRAP) were used to determine material constants corresponding to thickness extensional mode of piezoelectric plate vibrations. Complex sets of elastic, dielectric and piezoelectric coefficients of the porous ceramics piezoelements were measured by impedance spectroscopy method using (PRAP) software. Reference data for real parts of material constants were measured by IEEE Standard method. Material constants obtained by the different methods were compared. The results show that the PRAP method gives results that are more accurate and allow taking into account elastic, piezoelectric, and dielectric losses.

ИЗМЕРЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИБРАЦИОННЫХ МОД

М.А. Луговая, А.А. Науменко, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

Точное описание пьезокерамики должно включать в себя уравнение диэлектрических, пьезоэлектрических и механических потерь, возникающих из-за внефазного отклика материала на входящий сигнал. Итеративный метод позволяет точно определить комплексные коэффициенты поляризованной пьезокерамики в линейном диапазоне с помощью комплексных импедансно-резонансных измерений. В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований пористой пьезокерамики ЦТС составом $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1wt.% Nb_2O_5 и относительной пористостью 35%. Методы IEEE Standard и PRAP были использованы для определения материальных констант, соответствующих толщиной экстенциональной моде колебаний пьезоэлектрической пластинки. Комплексный набор упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов пористых керамических пьезоэлементов был измерен методом импедансной спектроскопии с помощью программного обеспечения PRAP. Справочные данные для реальных частей материальных констант были измерены методом IEEE Standard. Полученные с помощью разных методов материальные константы были сопоставлены. Выяснилось, что результаты, полученные с помощью метода PRAP, являются более точными и учитывают упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические потери.

Introduction

The basic techniques for finding material constants of piezoelectric materials are outlined in the IEEE Standard on Piezoelectricity (1987) [1]. These methods work for many of the most widely used commercial piezoceramics based on lead-titanate-zirconate (PZT) compositions that are high-Q_M and high-coupling coefficient piezoelectric materials. However, there is a general agreement that their use in many new piezoelectric materials such as porous ceramics, piezoelectric polymers or piezoelectric composites may lead to significant errors. Furthermore, the current IEEE Standard does not

comprehensively account for the complex nature of material coefficients, as it uses only the dielectric loss factor (tan δ) and the mechanical quality factor (Q_M) to account for loss.

Numerous techniques using complex material constants have been proposed to take into account losses in low-Q_M materials and to overcome limitations in the IEEE Standard [2-6]. Iterative methods [7-10] provide a means to accurately determine the complex coefficients in the linear range of poled piezoceramics from complex impedance resonance measurements. The piezoelectric resonance analysis method and program (PRAP) has been proposed for the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete complex characterization in a wide range of materials with very high and moderate losses [11,12].

In this paper porous PZT piezoceramics with the composition of $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1wt.% Nb_2O_5, and relative porosity 35% were studied. Both the IEEE Standard and PRAP were used to determine material constants corresponding to thickness extensional mode of piezoelectric plate vibrations. The results show that the PRAP method gives results that are more accurate and allow taking into account elastic, piezoelectric, and dielectric losses. Wide-band ultrasonic transducers for underwater and NDT applications were fabricated using studied PZT piezoceramics.

Impedance spectroscopy characterization of piezoelectrics

Impedance spectroscopy characterization stems from the relation for impedance Z:

$$\mathbf{Z} = V/\mathbf{I} = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{x} \Big/ A\frac{d\mathbf{D}}{dt}, \tag{1}$$

where $\boldsymbol{V}$ is voltage, $\boldsymbol{I}$ is current, and $\boldsymbol{A}$ is the surface area over which current is measured. The piezoelectric equations give the relationship between dielectric displacement $\boldsymbol{D}$ and electric field $\boldsymbol{E}$ through stress $\boldsymbol{T}$ and strain $\boldsymbol{S}$. For simple 1-dimensional resonance modes, many of the electric and mechanical field variables go to zero and the sets of piezoelectric equations decouple.

Solving the wave equation for one-dimensional steady-state displacement in the specimen and evaluating $\boldsymbol{S}$ from the derivative of displacement, together with the boundary conditions of an unclamped resonator, the piezoelectric equations can be used to evaluate the relationship between $\boldsymbol{D}$ and $\boldsymbol{E}$ as a function of frequency and material properties. The impedance of a thickness extensional (TE) resonator reduces to [9, 10]:

$$\mathbf{Z} = \frac{\boldsymbol{\beta}_{33}^{S} l + \dfrac{\mathbf{h}_{33}^{2}}{\sqrt{\rho \mathbf{c}_{33}^{D}}\,\omega} \tan\left(\dfrac{\omega l \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\mathbf{c}_{33}^{D}}}\right)}{i\omega A}, \tag{2}$$

where $\boldsymbol{\rho}$ is specimen density, ω is angular frequency and l is thickness of the sample in the direction of poling, h is the piezoelectric constant, $\boldsymbol{c}$ is the elastic stiffness at constant $\boldsymbol{D}$, and $\boldsymbol{\beta}$ is the inverse permittivity at constants $\boldsymbol{S}$.

Table 1 lists the properties of one form of the reduced piezoelectric matrix with the modes that will provide those properties.

Table 1 - Properties provided by the common modes.

Property	ε^{T}_{11}	ε^{T}_{33}	S^{E}_{11}	S^{E}_{12}	S^{E}_{13}	S^{E}_{33}	S^{E}_{55}	d_{13}	d_{33}	d_{15}
Mode	TS, LS	LE, TE, Radial	LTE, Radial	Radial		LE	LS, TS	LTE, Radial	LE	TS, LS

The IEEE Standard in Piezoelectricity treats all material properties as real, evaluating mechanical and electrical loss independently through Q_M and tanδ. Losses in the electromechanical coupling constant were assumed zero. This was acceptable for low loss piezoelectric materials such as PZT, but can lead to significant errors when materials have large loss.

The PRAP software [11] analyses impedance spectra to determine complex material properties. This software uses a generalized form of Smits's method to determine material properties for any common resonance mode, and a generalized ratio method for the radial mode [9] valid for all material *Q*'s. By analyzing on each harmonic, PRAP can determine complex material properties as a function of frequency.

Experimental scenario

Porous PZT piezoceramics with the composition of $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1wt.% Nb_2O_5,, relative porosity 35%, and average pore size ~50 μm were chosen for the complex characterization of material properties.

Experimental samples of porous piezoceramics were prepared by burning out of organic powders using specially developed technology [2, 3, 13]. An organic salt powder with irregular particle shape, 250ºC decomposition temperature and grain-size distribution from 50 to 60 μm were used for producing the pore volumes. The porous ceramics elements with vacuum deposited Cr/Ni electrodes were poled on air at cooling from 380°C to 90°C for 1 min by applying a dc electric field of 1 - 1,5 kV/mm. The following piezoelements were prepared and studied: rectangular plates 29,5x24x1 mm. For the experiments, we applied the PRAP automatic iterative method [11] to the set of resonance modes needed to complex characterization of porous piezoceramics plates. Measurements of electric parameters were made on the Agilent 4291A Impedance Analyser.

4. Results and discussion

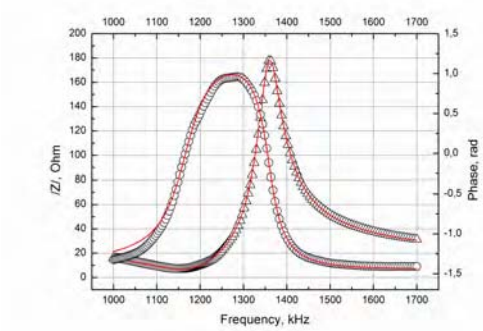


Figure 1 - Complex impedance spectra and PRAP approximations for the thickness extensional (TE) mode of porous piezoceramics plates.

Table 2 summarizes the complex constants of porous ceramics obtained using PRAP analysis of complex impedance spectra (Fig. 1). Additional physical parameters of the porous ceramics measured by ultrasonic and hydrostatic weighting methods are as follows: Z_A = 12.4 MRayl, ρ = 5350 g/cm^3, V_t = 2320 m/c., Q_M^t = 18, T_C =290°.

Table 2 - Complex constants of $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ + 1wt.% Nb_2O_5 porous ceramics. TE Mode.

Parameter	Real	Imaginary	IEEE Standard
f_p (Hz)	$1.35 \cdot 10^6$	27032.6	$1.36 \cdot 10^6$
f_s (Hz)	$1.16 \cdot 10^6$	47656.4	$1.16 \cdot 10^6$
k_t	0.551805	- 0.0305506	0.563025
c_{33}^D (N/m²)	$3.95 \cdot 10^{10}$	$1.57 \cdot 10^9$	$3.96 \cdot 10^{10}$
c_{33}^E (N/m²)	$2.75 \cdot 10^{10}$	$2.43 \cdot 10^9$	$2.71 \cdot 10^{10}$
e_{33} (C/m²)	8.52861	- 0.856122	-
h_{33} (V/m)	$1.41 \cdot 10^9$	$4.12 \cdot 10^7$	-
ε_{33}^S (F/m)	$6.02 \cdot 10^{-9}$	$- 7.83 \cdot 10^{-10}$	-

Conclusion

In this paper piezoelectric resonance analysis method for automatic, iterative evaluation of complex material parameters of lossy piezoelectrics was described.

Complex sets of material constants for “hard” porous piezoceramics were obtained by PRAP analysis of electric impedance spectra measured for the standard porous piezoceramic elements. By combining the analyzed resonance spectra of the appropriate resonance modes, the complete 6mm reduced complex piezoelectric matrix of a material were determined.

It was shown that the PRAP method gives accurate results and allows to take into account elastic, piezoelectric, and dielectric losses of the piezoelectric material.

Work supported by the Southern Federal University (internal grant - 213.01-2014/012-ВГ).

References

1. IEEE Standard on piezoelectricity // ANSI/IEEE Std. 1987. pp. 176.
2. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
3. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A**.** // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
4. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
5. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov, I.A, ed. “Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
6. Rybyanets A.N. // In: Parinov, I.A, ed. “Piezoceramic Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
7. Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 209-212.
8. Alemany C., Gonzalez A.M., Pardo L., Jimenez B., Carmona F., Mendiola J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 945.
9. Smits J.G. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. SU-23. P. 393-402.
10. Holland R. // IEEE Trans.Sonics Ultrason. 1967. SU-14. P. 18-24.
11. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com.
12. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
13. Rybyanets A.N., Naumenko A.A. // In: Parinov, I.A, Hsiung-Chang S, eds. “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.

MEASUREMENT METHODS OF PIEZOELECTRIC MATERIALS AND DEVICES

M.A. Lugovaya[1], E.I. Petrova[1], T.V. Rybyanets[2], G.M. Konstantinov[1], A.N. Rybyanets[1]
[1]*Institute of Physics, Southern Federal University,*
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
[2]*Academy of Biology and Biotechnologies, Southern Federal University,*
194/1, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

Development and wide application of new manufacture technologies, piezoelectric materials and devices earnestly demand perfection of the existing assessment methods and development of new characterization techniques. Some of new advanced materials are lossy and non-linear, so direct use of IEEE Standards for material constant determination leads to significant errors. The accurate description of piezoceramics must include the evaluation of the dielectric, piezoelectric and mechanical losses, accounting for the out-of-phase material response to the input signal. The piezoelectric resonance analysis method and program (PRAP) was applied to the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete complex characterization of a wide range of materials with very high and moderate losses. It was shown that the iterative methods provide a means to accurately determine a complex coefficients accounting for dielectric, mechanical and electromechanical losses of poled bulk piezoceramics from complex impedance resonance measurements. It was shown also that new characterization methods give data that are more precise and in some cases are the “sheet anchor” of correct characterization of the materials with extremely high lossees.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ

М.А. Луговая[1], Е.И. Петрова[1], Т.В. Рыбянец[2], Г.М. Константинов[1], А.Н. Рыбянец[1]
[1]*Институт физики, Южный Федеральный Университет,*
Россия, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону
[2]*Академия биологии и биотехнологий, Южный Федеральный Университет,*
Россия, 344090, пр. Стачки 194/1, Ростов-на-Дону
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru

Развитие и широкое применение новых технологий производства пьезоэлектрических материалов и устройств требуют совершенствования существующих и создания новых методов измерений. Некоторые из новых материалов обладают потерями и нелинейностями, поэтому использование метода IEEE Standard для определения материальной постоянной приводит к значительным ошибкам. Точное описание пьезокерамики должно включать оценку диэлектрических, пьезоэлектрических и механических потерь, возникающих из-за внефазного отклика материала на входящий сигнал. Метод PRAP был применен к полным наборам стандартных конфигураций и резонансных режимов, необходимых для комплексной характеристики материалов с высокими и средними потерями в широком диапазоне. Было показано, что итерационные методы позволяют точно определенить комплексные коэффициенты, учитывая диэлектрические, механические и электромеханические потери поляризованной объемной пьезокерамики с помощью комплексных измерений импеданса и резонанаса. Было также показано, что новые методы дают более точные результаты, а в некоторых случаях позволяют измерить характеристики материалов с чрезвычайно высокими потерями.

Introduction

Demands on piezoelectric and ultrasonic transducer performance have increased in recent years. New monocrystals, piezoceramics and piezocomposite materials are widely used for piezoelectric and ultrasonic transducers with high sensitivity, efficiency and resolution [1-3]. Some of these advanced materials are lossy and non-linear, so direct use of IEEE Standards for material constant determination leads to significant errors [4]. The accurate description of piezoceramics must include the evaluation

of the dielectric, piezoelectric and mechanical losses, accounting for the out-of-phase material response to the input signal [5].

The piezoelectric resonance analysis method and program (PRAP) has been proposed for the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete complex characterization in a wide range of materials with very high and moderate losses [6,7].

Impedance spectroscopy characterization of piezoelectrics

Impedance spectroscopy characterization stems from the relation for impedance *Z*:

$$\mathbf{Z} = V/\mathbf{I} = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{x} \Big/ A\frac{d\mathbf{D}}{dt}, \tag{1}$$

where ***V*** is voltage, ***I*** is current, and ***A*** is the surface area over which current is measured. The piezoelectric equations give the relationship between dielectric displacement ***D*** and electric field ***E*** through stress ***T*** and strain ***S***. For simple 1-dimensional resonance modes, many of the electric and mechanical field variables go to zero and the sets of piezoelectric equations decouple.

Solving the wave equation for one-dimensional steady-state displacement in the specimen and evaluating ***S*** from the derivative of displacement, together with the boundary conditions of an unclamped resonator, the piezoelectric equations can be used to evaluate the relationship between ***D*** and ***E*** as a function of frequency and material properties. The impedance of a thickness extensional (TE) resonator reduces to [8]:

$$\mathbf{Z} = \frac{\boldsymbol{\beta}_{33}^{S} l + \dfrac{\mathbf{h}_{33}^{2}}{\sqrt{\rho \mathbf{c}_{33}^{D}}\omega} \tan\left(\dfrac{\omega l\sqrt{\rho}}{2\sqrt{\mathbf{c}_{33}^{D}}}\right)}{i\omega A}, \tag{2}$$

where $\boldsymbol{\rho}$ is specimen density, ω is angular frequency and l is thickness of the sample in the direction of poling, h is the piezoelectric constant, ***c*** is the elastic stiffness at constant ***D***, and $\boldsymbol{\beta}$ is the inverse permittivity at constants ***S***.

Table 1 lists the properties of one form of the reduced piezoelectric matrix with the modes that will provide those properties.

Table 1 - Properties provided by the common modes.

Property	ε^{T}_{11}	ε^{T}_{33}	S^{E}_{11}	S^{E}_{12}	S^{E}_{13}	S^{E}_{33}	S^{E}_{55}	d_{13}	d_{33}	d_{15}
Mode	TS, LS	LE, LTE, Radial	LTE, Radial	Radial		LE	LS, TS	LTE, Radial	LE	TS, LS

By analyzing specimens inducing the TS, LE and Radial modes, all but $\boldsymbol{s^{E}_{13}}$ of the reduced 6mm piezoelectric matrix can be obtained.

Experimental scenario

The moderately low-*Q* porous piezoceramics based on ferroelectrically "hard" PZT composition $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3 - PbW_{1/2}Mn_{1/2}O_3 - PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$ (trade mark PCR-8) [1] with relative porosity ~20% and average pore size ~50 μm (Figure 1) were chosen for complete complex characterization of material properties.

Experimental samples of porous piezoceramics were prepared by burning out of organic powders using specially developed technology [1, 3]. An organic salt powder with irregular particle shape, 250ºC decomposition temperature and grain-size distribution from 50 to 60 μm were used for producing the pore volumes. The porous ceramics elements with vacuum deposited Cr/Ni electrodes were poled on air at cooling from 380°C to 90°C for 1 min by applying a dc electric field of 1 - 1,5 kV/mm. The following piezoelements were prepared: disks Ø20 × 1 mm (radial and TE modes), rods 1.5 × 1.5 × 6 mm (LTE mode) and squares 0.6 × 0.6 × 6 mm (TS mode). For the experiments, we applied the PRAP automatic iterative method [11] to the full set of standard geometries and resonance

modes needed to complete a characterization of porous piezoceramics PCR-8. Measurements of electric parameters were made on the Agilent 4294A Impedance Analyzer.

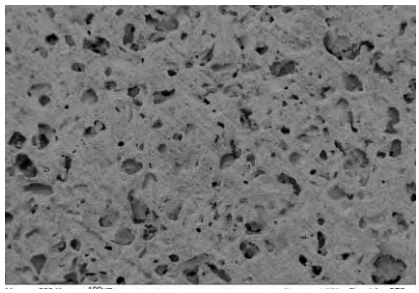


Figure 1 - SEM micrographs of grinded surface of porous PCR-8 piezoceramics sample.

Results and discussion

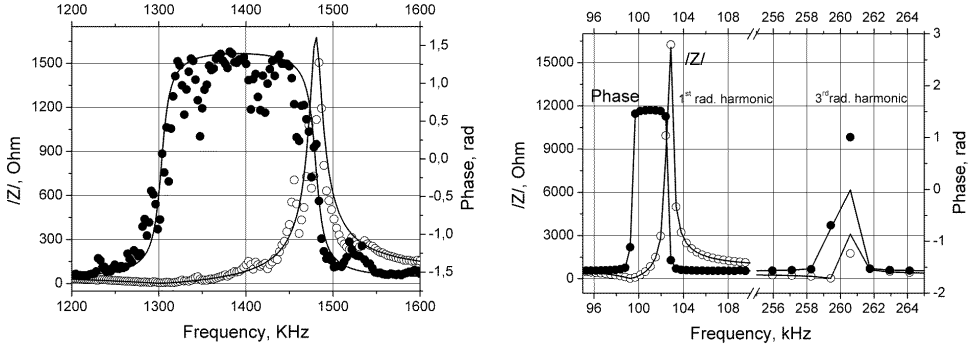


Figure 2 - Measured impedance spectra and PRAP approximations for TE and RE modes of porous piezoceramic disk Ø20 × 1 mm.

Table 2 summarizes the complex constants of the porous ceramics obtained using PRAP analysis for a full set of standard geometries and resonance modes.

Table 2 - 6mm piezoelectric matrix for PZT piezoceramics.

	Dense	**Porous**	
Parameter	**Real**	**Real**	**Imaginary**
S^E_{11} (m²/N)	$1.25 \cdot 10^{-11}$	$1.95 \cdot 10^{-11}$	$-3.11 \cdot 10^{-14}$
S^E_{12} (m²/N)	$-4.6 \cdot 10^{-12}$	$-6.38 \cdot 10^{-12}$	$2.31 \cdot 10^{-14}$
S^E_{13} (m²/N)	$-5.2 \cdot 10^{-12}$	$-6.05 \cdot 10^{-12}$	–
S^E_{33} (m²/N)	$1.56 \cdot 10^{-11}$	$3.03 \cdot 10^{-11}$	$-1.26 \cdot 10^{-14}$
S^E_{55} (m²/N)	$3.53 \cdot 10^{-11}$	$6.25 \cdot 10^{-11}$	$-2.27 \cdot 10^{-12}$
S^E_{66} (m²/N)	$3.42 \cdot 10^{-11}$	$5.19 \cdot 10^{-11}$	$-1.08 \cdot 10^{-13}$
d_{15} (C/N)	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$4.69 \cdot 10^{-10}$	$-2.56 \cdot 10^{-11}$
d_{31} (C/N)	$-13 \cdot 10^{-11}$	$-5.92 \cdot 10^{-11}$	$-5.19 \cdot 10^{-14}$
d_{33} (C/N)	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$2.54 \cdot 10^{-10}$	$-1.35 \cdot 10^{-12}$
ε^T_{11} (F/m)	$1.22 \cdot 10^{-8}$	$1.13 \cdot 10^{-8}$	$-2.92 \cdot 10^{-10}$
ε^T_{33} (F/m)	$12.39 \cdot 10^{-9}$	$6.44 \cdot 10^{-9}$	$-3.09 \cdot 10^{-12}$

Conclusions

In this paper piezoelectric resonance analysis method for automatic, iterative evaluation of complex material parameters of lossy piezoelectrics was described.

Complex sets of material constants for “hard” porous piezoceramics were obtained by PRAP analysis of electric impedance spectra measured for the standard porous piezoceramic elements. By combining the analyzed resonance spectra of the appropriate resonance modes (radial, thickness,

length extensional, and shear thickness), the complete 6mm reduced complex piezoelectric matrix of a material were determined.

It was shown that the PRAP method gives accurate results and allows to take into account elastic, piezoelectric, and dielectric losses of the piezoelectric material.

Work supported by the Southern Federal University (internal grant - 213.01-2014/012-ВГ).

References

1. Rybyanets A.N., Naumenko A.A. // In: “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Ivan A. Parinov and Shun Hsiung-Chang (Eds.). Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.
2. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1477-1774.
3. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
4. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov, I.A, ed. “Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
5. Rybyanets A.N. // In: Parinov, I.A, ed. “Piezoceramic Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
6. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com.
7. Rybianets A.N, Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360, P. 90-95.
8. Devonshire A.F. // Philosophical Magazine Supplement. 1954. P. 85-130.
9. Mason W.P. // In: Princeton: D. Van Nostrand Co. Inc. 1958.
10. Berlincourt D.A, Curran D.R., Faffe H.I. // In: Mason, W.P, eds. Physical Acoustics I. NY: Academic Press. 1964. Part A. P. 170-270.
11. Rybyanets A.N., Naumenko A.A. // In: Parinov, I.A, Hsiung-Chang S, eds. “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.
12. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРОПИРАНОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОСНОВЫ СВЕТО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

М.Б. Лукьянова[1], И.В. Ожогин[1], Б.С.Лукьянов[1], О.А. Комиссарова[1], Р.В. Тюрин[1], Е.Л. Муханов[1], А.Д. Пугачев[1], А.С. Козленко[1], В.И. Малай[1], Ю.А. Щекина[1]

[1]Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ (Ростов-на-Дону)

e-mail:marbluk@yandex.ru

Исследованы фотохромные свойства спиропиранов индолинового ряда, содержащие в положении 8′ и 6′ бензоядра [2H]-хроменового фрагмента гидразоновые заместители. Показано, что оба спиропирана являются фотохромными и соединение, содержащее хелатофорный заместитель в положении 6′ обладает координационно-активными свойствами.

INVESTIGATION OF PHOTOCHROMISM AND COMPLEXATION OF NEW SPIROPYRAN DERIVATIVES – POTENTIAL BASE OF LIGHT-CONTROLLED MOLECULAR SWITCHERS.

M. B. Lukyanova[1], I.V. Ozhogin[1], B. S. Lukyanov[1], O.A. Komissarova[1], R.V. Tyurin[1], E. L. Mukhanov[1], A.D. Pugachev[1], A.S. Kozlenko[1], V.I. Malaj[1], J.A. Shchyokina[1]

[1]Research Institute of Physical& Organic Chemistry, Southern Federal University (Rostov-on-Don)

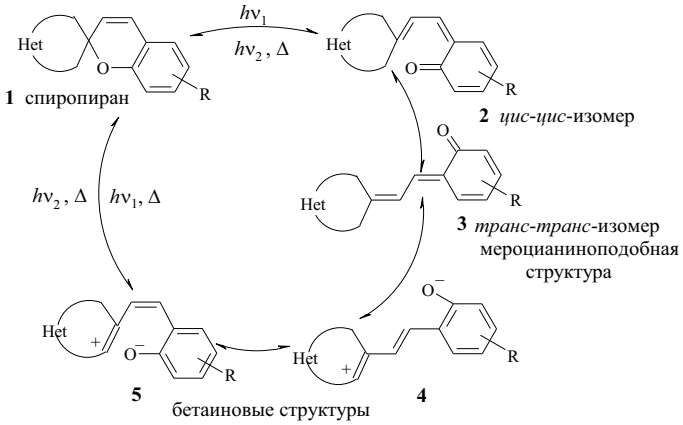
e-mail: marbluk@yandex.ru

Photochromic properties of indolinospiropyrans, containing chelatofore substituent in 6' and 8' positions of benzene ring of [2H]-chromene moiety have been studied. It has been indicated that both compounds are photochromic and spiropyran containing hydrazone substitute in 6' position possesses coordinating-active properties.

Введение.

Актуальным направлением в современной химии и физике является разработка и исследование так называемых «умных» материалов (smart materials), управляемых на молекулярном и надмолекулярном уровнях посредством температуры, механического воздействия, облучения светом разной длины волны, приложения магнитного и электрического поля и т.д.

Одним из наиболее широко изучаемых и перспективных классов химических соединений, на основе которых могут быть созданы «умные» динамические материалы являются спироциклические соединения, способные при действии активирующего излучения различного спектрального состава образовывать окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависит фоточувствительность и другие рабочие характеристики системы.

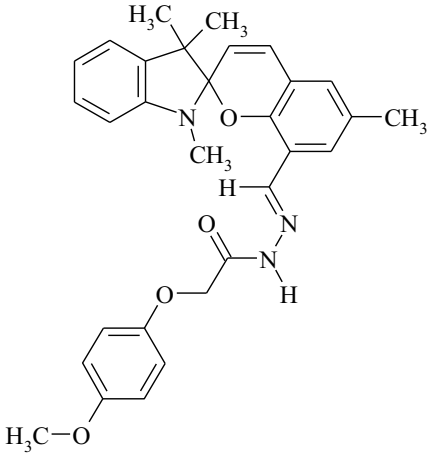


Создание ряда функционализированных соединений, содержащих различные реакционно-активные центры, является актуальной задачей современной химии спиропиранов. Модифицируя такие центры можно получить систематические серии спироциклических соединений с идентичным молекулярным остовом, но разнообразными наборами заместителей в структуре и как следствие изучить влияние заместителей на фотодинамику соединений этого класса. Получение серий соединений с различными реакционно-способными узлами расширяет область применения таких соединений, позволяя использовать их как молекулярные переключатели и системы хранения информации с высокой плотностью записи, трехмерные оптические устройства для хранения информации, использующих явление фотохромизма, фотоуправляемых магнетиков, а также могут найти применение в активных элементах молекулярных компьютеров.

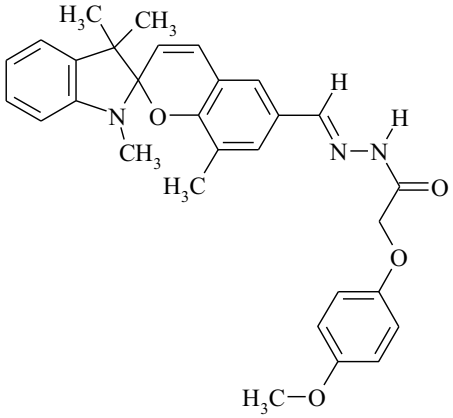
Обсуждение результатов.

Комплексообразование катионов металлов как непосредственно с открытой мероцианиновой формой спиропирана, так и с введенными в молекулу спиропирана хелатофорными заместителями, является одним из способов стабилизиации открытой мероцианиновой формы. В свою очередь, с помощью облучения можно как генерировать координационно-активную форму соединения, так и вызывать декомплексообразование, что позволяет использовать комплексные соединения спиропиранов в качестве светоуправляемых молекулярных устройств и создавать на их базе эффективные оптические молекулярные переключатели.

В качестве объектов исследования были выбраны спиропираны индолинового ряда **1** и **2**, содержащие в положении 8′ и 6′ бензоядра [2H]-хроменового фрагмента гидразоновые заместители – производные гидразида феноксиуксусной кислоты, содержащих метоксильные группы в *пара*-положении.



1



2

Соединение **1** обладает фотохромными свойствами в условиях проводимого эксперимента (облучение светом 365 нм в стационарном режиме в ацетонитриле при температуре 25 °C), соответствующий спектр приведен на рис. 1. Добавление соли цинка в 25-кратном избытке не приводит к изменению спектра поглощения. Облучение раствора в присутствие ионов металла не приводит к окрашиванию. Предполагая, что возможное комплексообразование происходит за более длительные промежутки времени, раствор спиропирана **1** оставили на ~ 2 часа в присутствие соли цинка в более высокой концентрации (~ в 60-кратном избытке). Действительно, в этих условиях наблюдается рост полосы поглощения с максимумом в области 436 нм, по-видимому, связанный с образованием комплексов с циклической формой СПП. При последующем облучении светом как УФ, так и 436 нм происходит восстановление исходного спектра спиропирана, свободного от ионов цинка. Образование «окрашенных» комплексов в этих условиях не происходит. После прекращения облучения наблюдается обратный процесс образования комплексных соединений (рис. 2).

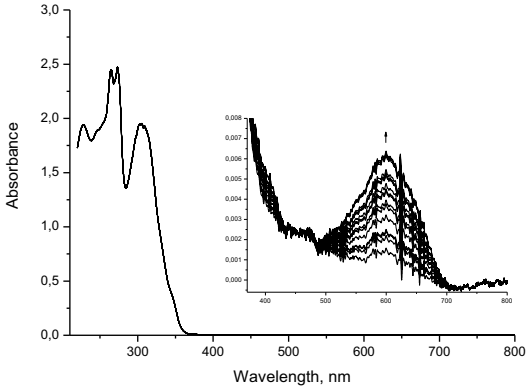


Рис. 1

Спектр поглощения спиропирана [**1**] = 5.83x10^{-5} М до и после облучения (dt = 1 сек)

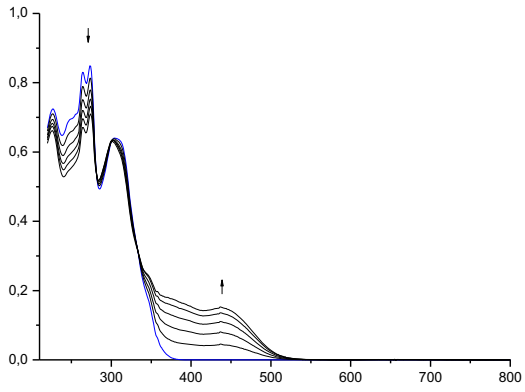


Рис. 2

Спектры поглощения спиропирана [**1**] = 1.90x10^{-5} М в присутствии [Zn^{+2}] = 1.12x10^{-3} М после облучения светом 436 нм (dt = 600 сек)

Спиропиран **2**, содержащий в положении 6′ бензоядра [2H]-хроменового фрагмента гидразоновый заместитель также является фотохромным. При сравнении рисунков для фото- и темновой реакции наблюдается существенное отличие в поведении системы в УФ области спектра, что может свидетельствовать об эффективном канале необратимых процессов (рис. 3). В ходе темновой реакции также наблюдается изменение формы полосы поглощения окрашенного продукта, что, видимо, является следствием образования нескольких мероцианиновых изомеров. Полоса поглощения 604 нм соответствует термически стабильному продукту, в течении нескольких минут соответствующих темновых процессов не наблюдалось (рис. 4).

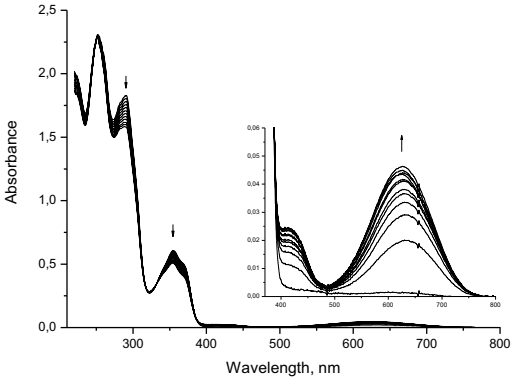


Рис. 3

Спектр поглощения спиропирана [**2**] = 6.43x10^{-5} М до и после облучения светом 365 нм (dt = 4.5 сек)

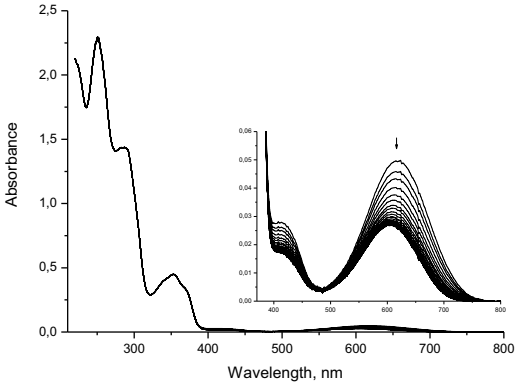


Рис. 4

Изменение спектра поглощения (обратная темновая реакция) спиропирана [**2**] = 6.43x10^{-5} М (dt = 1 сек)

Добавление соли цинка приводит к резкому окрашиванию раствора и динамическому изменению формы спектра, который, в свою очередь, вероятно является суперпозицией спектров поглощения комплексных соединений различного типа. За время ~ 20 с система достигает стационарного состояния (рис. 5). Облучение раствора светом 546/365 нм не приводит к изменениям спектров поглощения.

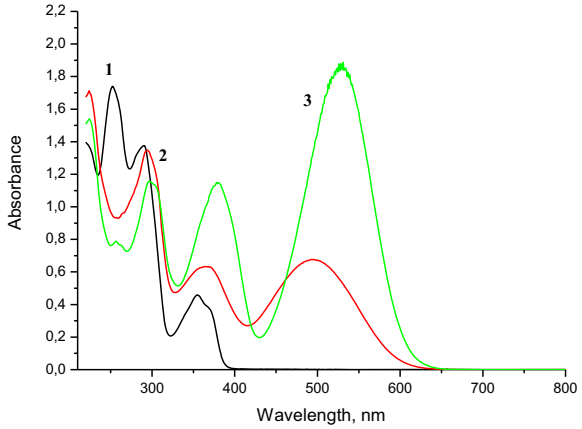
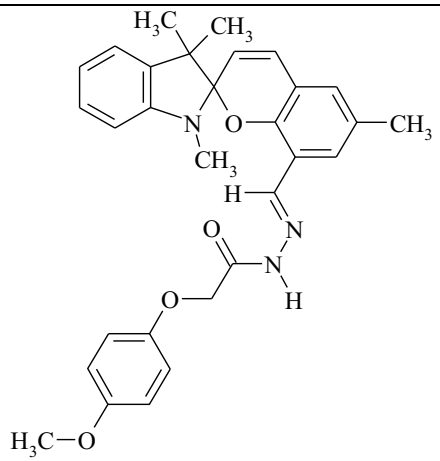
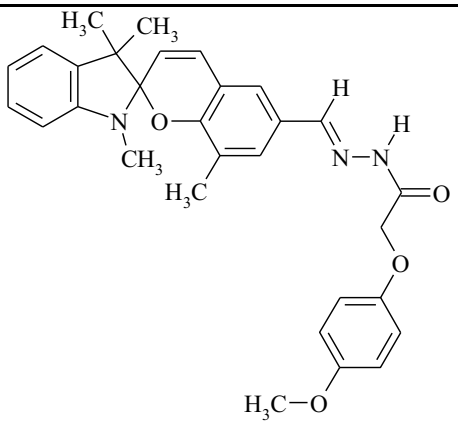


Рис. 5
Спектры поглощения спиропирана [**2**] = 4.82x10^{-5} M
до (1) непосредственно после (2) и через 20 секунд (3)
после добавления [Zn^{+2}] = 1.12x10^{-3} M

Таблица 1
Количественные характеристики спектральных процессов соединений **1**, **2**.

Соединение	Структурная формула	λ^{A}_{max}	$\varepsilon(\lambda^{A}_{max})$	λ^{B}_{max}	τ^{B}_{25}	λ^{AM}_{max}	λ^{BM}_{max}
1		228 265 273 304 Sh 345	33600 42260 42710 33650 6650	600	6.7	~ 438	-
2		252 290 354 Sh 370	36070 28510 9480 7680	617 604	6.0 >> ?	-	367 493 379 529

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту №1895.

ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GaInSbAsPBi/GaSb

М.Л. Лунина[1]
[1]*Южный научный центр РАН, 344006,Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41*
lunin_ls@mail.ru

В рамках модели регулярных растворов проведен анализ фазовых равновесий в гетеросистеме GaInSbAsPBi-GaSb. Обсуждаются результаты выращивания гетеростуктур GaInSbAsPBi/GaSb из жидкой висмутсодержащей зоны в поле температурного градиента и исследованы их состав, структурные и люминесцентные свойства.

LIQUID PHASE EPITAXY OF GaInSbAsPBi/GaSb SOLID SOLUTIONS

M.L. Lunina[1]
[1]*Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science*
Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41
lunin_ls@mail.ru

As part of the model of regular composition are analyzed heterophase equilibrium in Ga-In-Sb-As-P-Bi system. The results of growing epitaxial layers of GaInSbAsP and GaInSbAsPBi on GaSb substrate by liquid bismuth zone at the temperature gradient are discussed. The composition, structure and luminescent properties of GaInSbAsPBi/GaSb and GaInSbAsP/GaSb heterostructures were investigated.

Введение

Интерес к гетероструктурам на основе многокомпонентных твердых растворов антимонида галлия объясняется их перспективностью с точки зрения создания оптоэлектронных приборов для спектрального диапазона 2-5 мкм. Получения таких гетероструктур сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей несмешиваемости, высокая химическая активность поверхности таких эпитаксиальных слоев приводит к их деградации, наличие областей нестехиометрических составов, повышенная дефектность. В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых методов выращивания эпитаксиальных слоев и приборов на их основе. Одним из таких методов получения полупроводниковых гетероструктур является зонная перекристаллизация в поле температурного градиента [1]. Целью настоящей работы является выращивание гетероструктур GaInSbAsPBi/ GaSb и исследование их свойств.

Методика эксперимента

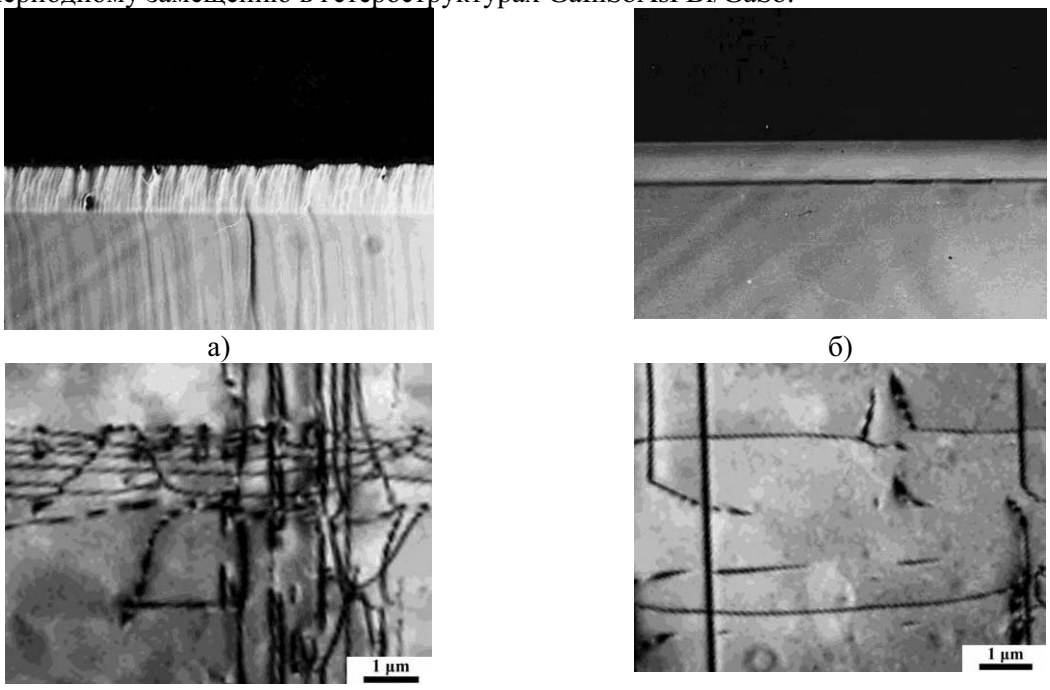
Гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}Bi$/GaSb были получены в области составов $0{,}03 \le x \le 0{,}051$, $0{,}035 < y < 0{,}1$, $0{,}74 < z < 0{,}82$ при температурах около 873 К и переохлаждениях 8-17 К [2,3]. Процессу роста эпитаксиальных слоев предшествовало экспериментальное исследование поверхности ликвидуса системы Ga-In-P-As-Bi-Sb методом визуального термического анализа «in situ». Исследование топографии поверхности и состава гетероструктур GaInSbPAsBi/GaSb проводили сканирующем растровом электронном микроскопе Quanta 200. Методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц были получены концентрационные профили GaInSbPAsBi выращенные на подложках GaSb. Измерения фотолюминесценции проводили в спектральном диапазоне от 950 до 1500 нм при комнатной температуре 300 К и в жидком азоте при 77 К в криостате с кварцевыми окнами. Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3.

Обсуждение результатов

Результаты оже-анализа эпитаксиальных нанослоев GaInSbAsPBi по толщине показали, что на поверхности гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученной из висмутовой зоны кроме углеродных и кислородных загрязнений присутствуют все компоненты. До глубины 1 мкм наблюдается достаточно быстрое возрастание концентрации галлия и висмута по всему объему. Интенсивность индия практически не изменилась. Концентрации мышьяка, сурьмы и фосфора в объеме гетероструктуры убывает и на глубине 1 мкм находится ниже предела чувствительности метода. Отметим также отсутствие пиков, относящихся к кислороду и углероду, что говорит об отсутствии оксидных и карбидных соединений элементов.

На поверхности гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученной из галлиевой-висмутовой (50:50) зоны идентифицированы висмут, галлий и фосфор. С глубиной концентрация первого растет, второго и третьего примерно остается постоянной. Соотношение атомных концентраций Bi:Ga:P – 6,25:2,25:1. В оже-спектре присутствуют пики Sb и In, и их концентрация практически однородной, а концентрация As в объеме оказалась за пределами чувствительности метода.

Морфология поверхности и качество гетеростурктур весьма чувствительна к величине рассогласования периодов решетки и КТР подложки и эпитаксиального слоя на гетерогранице. На рис. 1 показаны сколы гетероструктур с различным содержанием висмута. На рис. 1,а видны трещины и дефекты на гетерогранице. При уменьшении висмута структура гетерогранцы улучшается, трещины исчезает (рис. 1,б), что соответствует теоретическому анализу изопериодному замещению в гетероструктурах GaInSbAsPBi/GaSb.



а) б)

в) г)

Рис. 1. Микрофотографии сколов (а, б) и поверхностей с регулярной сеткой дислокаций несоответствия гетероструктур (в, г) GaInSbAsPBi/GaSb:
x_{Bi} = 0,35 мол. доли (а, в); x_{Bi} = 0,02 мол. доли (б, г)

Исследования показали, что при гетероэпитаксии за счет рассогласования периодов решеток и КТР слоя и подложки возникают дислокации. Причем значительная для дислокаций несоответствия протекает в объем пленки и проявляется на поверхности гетероструктур (рис. 1,в и 1,г). Следовательно, увеличение висмута в твердом растворе приводит к росту дислокации несоответствия из-за увеличения относительного решеточного рассогласования слоя и подложки. Экспериментальные исследования показали, что зеркальность поверхности, планарность гетерограницы и высоко структурное совершенство эпитаксиального слоя получаются при оптимальных параметрах состава раствора-расплава.

Результаты измерений полуширины линии качания дифракционного отражения для изопериодных гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb, выращенных при различных градиентах температуры, показали, что с увеличением градиент температуры совершенство гетероструктуры ухудшается и достигает значительных величин ~120″ при 60 К/см. Это обусловлено нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появление микровключений на гетерогранице.

Результаты исследований $B''_{H/2}$ от толщины жидкой зоны показали, что для тонких галлиево-висмутовых зон с толщиной менее 40 мкм наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев GaInSbAsPBi, особенно это проявляется для нанослоев (~30-100 нм). При достаточно тонких зонах не происходит полного растворения зерен при перекристаллизации источника-поликристалла GaPAs с блоками до 30 мкм, в результате в эпитаксиальных нанослоев наблюдаются нановключения и соответственно, нарушение планарности гетерограницы и однородности по составу. Для толщин зон между 60 и 100 мкм наблюдается наименьшее значение $B''_{H/2}$. Дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температуры, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации растворения на границах жидкой зоны. Этим и объясняется ухудшение качества гетероструктур выраженное в уширении $B''_{H/2}$.

Исследования фотолюминесценции проводились для нелегированных эпитаксиальных слоев, поэтому в спектре всегда присутствовала только одна линия, соответствующая межзонных переходам. Полуширина спектров составляла 30-50 мэВ. Эти величины довольно значительны для 77 К. По мере увеличения рассогласования на гетерогранице увеличивалась также полуширина пиков ФЛ соответствующих гетероструктур, а зависимость E_g от состава падала. Максимум кривой полосы излучения (300 К) соответствовал максимуму кривой зависимости E_g от состава твердого раствора. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации Bi для всех параметров *x*, *y* и *z* ширина запрещенной зоны уменьшается.

Выводы

Гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, контролируемые по толщине, составу и структурному совершенству, могут быть выращены в поле температурного градиента из висмутсодержащих растворов-расплавов. Теоретический анализ фазовых равновесий показал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, что позволяет говорить об адекватности модели расчета гетерофазоных равновесий в системе GaInSbAsPBi. Экспериментальные исследования структурного совершенства гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb выявили оптимальные параметры процесса ЗПГТ, при которых эпитаксиальные слои имели зеркальную поверхность и высокое кристаллическое совершенство: градиент температуры $10 \le G \le 30$ К/см, толщина жидкой зоны $60 < l < 100$ мкм, температуры $773 \le T \le 873$ К концентрации висмута не более 0,3 ат.%. Полуширина КДО и полос спектров фотолюминесценции гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb увеличилась с ростом содержания висмута.

Список литературы

1. Кузнецов В.В., Когновицкая Е.А., Лунина М.Л., Рубцов Э.Р. Висмут в четверных и пятерных твердых растворов на основе соединений A3B5 // Журнал физической химии. 2011. Т.85. №12. С.1-6.
2. Синельников Б.М., Лунина М.Л. Гетероструктуры GaxIn1-xBiyAszSb1-y-z/InSb и InBiyAszSb1-y-z/InSb, получение в поле температурного градиента // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №9. С. 995-1001.
3. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. Влияние условий выращивания на качество поверхности и структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений A3B5 // Поверхность. Рентгеновские, синхротнонные и нейтронные исследования. 2014. №6. С. 103-112.

ИННОВАЦИОННЫЙ РЕСУРС НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Т.Г. Лупейко
Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге, 7, г. Ростов-на-Дону, 344006
e-mail: Lupeiko@sfedu.ru

Мы хотим сделать сообщение о необычных свойствах нового наноструктурного пьезоматериала и пригласить к его совместному освоению. Мы успели разработать ряд новых изделий на его основе, и понимаем, что можно сделать много других устройств. Этот материал для них является настоящей «стволовой клеткой».

INNOVATIVE RESOURC OF NANOSTRUCTURED PIEZOCERAMICS

T. G. Lupeiko
Southern Federal Uniiversity, 344090, Zorge str., 7. Rostov-an-Don, Russia

We want to tell you about unique properties of our novy nanostructured piezomaterial, and invite you to collaboration in the field of its application. We have developed a series of new devices on the base of this material. But we realize that the possibility of its use is much broader. This material could become a stem cell for new generation of equipment.

В настоящем сообщении обсуждаются необычные свойства и инновационный ресурс нового типа наноструктурной пьезокерамики (в дальнейшем нанокерамика). Мы разработали ряд новых изделий на ее основе (о них речь пойдет ниже), но, как очевидно, этим далеко не ограничивается инновационный ресурс нового функционального материала и мы приглашаем всех, кто заинтересован в инновациях, для его совместного освоения. Материал обладает рядом уникальных свойств, что позволяет рассматривать его, как настоящую «стволовую клетку» для разработки новых и совершенствования действующих устройств самого различного назначения.

Как следует из амплитудно-частотной характеристики нанокерамики (рис.1), речь идет о материале, который по сравнению с традиционной плотной пьезокерамикой имеет, как минимум, три важных преимущества. Одно из них связано с тем, что нанокерамика обладает пьезочувствительностью в необычно широком диапазоне частот. На рисунке для сравнения приведены типичные резонансные частотные полосы для ее функционального и размерного аналога – образца плотной пьезокерамики. Как видно, нанокерамика в плане полосы чувствительности относится к материалам принципиально нового типа.

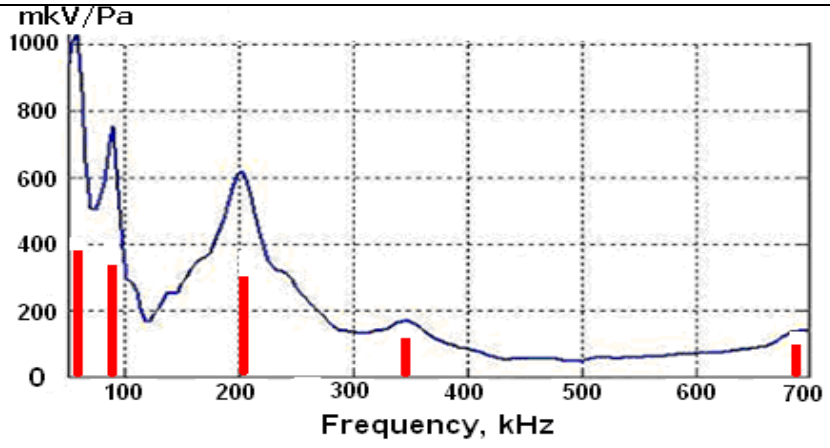


Рис.1. Типичная зависимость от частоты пьезочувствительности нанокерамики (основная кривая) и аналогичного по размерам образца плотной пьезокерамики (схематично показана в виде размерно-резонансных полос).

Вторым ее достоинством является то, что эта чувствительность, как правило, существенно выше чувствительности традиционной плотной пьезокерамики. Как видно из рисунка 1, это преимущество особенно значительно проявляется в области низких частот. Из рисунка также следует, что даже в частотных областях минимальной чувствительности нанокерамики, эта

чувствительность, тем не менее, имеет такой уровень (≈ 50 мкВ/Па), который доступен для адаптации современной электроникой.

Еще одно преимущество нанокерамики связано с тем, что она обладает высокой, не только одноосной, но и объемной пьезочувствительностью. В связи с этим она способна с высокой эффективностью преобразовывать непосредственно не только одноосные, но и объемные акустические, гидроакустические и им аналогичные сигналы, превосходя по значению объемной чувствительности на порядок ее соответствующие значения у типичной плотной пьезокерамики. Таким образом, мы имеем высокоэффективный, сверхширокополосный по частоте приемник сигналов, который может быть основой самых различных устройств.

Используя рекордно высокую чувствительность керамики в области низких частот, мы уже успели разработать ряд таких изделий. В их числе нового типа пьезогенератор, позволяющий получать с высоким уровнем трансформации ощутимую электроэнергию от вибрации низкочастотного диапазона. Иллюстрацией его работы является действующий макет генератора, который от относительно слабой, невидимой и неслышной вибрации питает гирлянду из двадцати шести светодиодов для подсветки букв сокращенного названия нашего университета (ЮФУ) на панели выставочного экспоната (рис. 2). Экспонат был награжден золотыми медалями двух международных выставок (Москва, 2010 г. и Женева, 2014 г.) и специальной медалью польского Совета изобретателей (2014 г.). Таким образом, вибрация становится источником весомой электроэнергии и к тому же эта энергия практически «зеленая», так как вибрация обычно является побочным и неиспользуемым явлением при самых различных техногенных и природных процессах. Возникает заманчивая перспектива дополнить немногочисленный список альтернативных источников энергии вибрацией, которая столь же всеобща, как и теплота.

В экспонате были задействованы пять единичных пьезогенераторов, каждый из которых из-за ограничений по уровню трансформируемого механического воздействия, способен развивать мощность в максимуме, измеряемую всего лишь долями милливатт (рис.3) [1] и, как следствие,

Рис. 2. Панель экспоната международных выставок и его дипломы

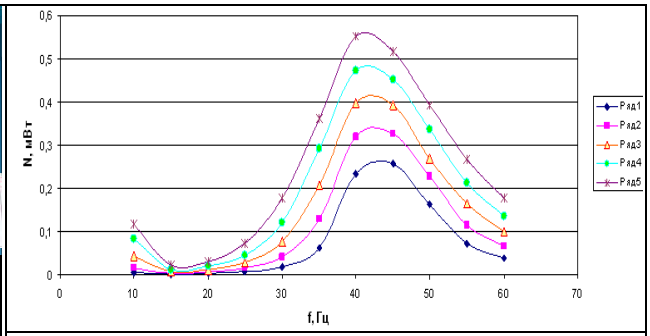


Рис.3. Зависимость мощности единичного пьезогенератора от частоты вибрации при разных значениях ее амплитуды A = 0,3…0,7q

такой генератор может представлять интерес только в качестве автономного источника питания, альтернативного химическим источникам тока. В этом плане он может использоваться для автономного питания самых разных устройств малой энергетики: автономных сенсоров, систем безопасности, устройств дистанционного управления и аналогичных систем. Вместе с тем с каждым годом наблюдается ощутимый прогресс в плане повышения эффективности работы пьезогенератора (рис.4) и этот ресурс оптимизации явно до конца не исчерпан. Кроме того, направление пьезоэлектрической трансформации низкочастотной вибрации может получить серьезное развитие, так как существуют неиспользуемые источники распределенной низкочастотной вибрации, характеризующиеся высокой механической энергией. Так тротуарная плитка при движении потока пешеходов, или полотно шоссе при движении потока автотранспорта испытывают воздействия в режиме низкочастотной вибрации. Как очевидно, воздействие от пешеходов и, тем более, от автотранспорта по сравнению с нагружением пьезоэлементов в экспонате существенно больше.

При адаптации этих источников с использованием пьезогенерации, как утверждают израильские исследователи компании Innowattech, можно получать электроэнергию измеряемую в кило- и даже мегаваттах.

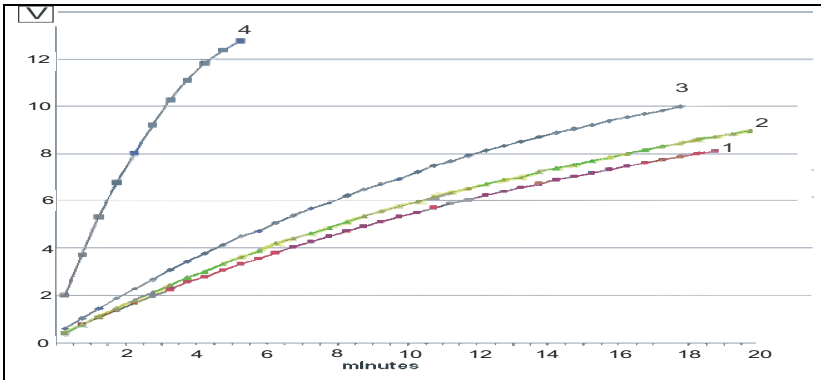


Рис. 4
Скорость зарядки конденсатора в 10 мФ одним пьезогенератором, который работает от вибрации в 0,5 g при нагрузке 0,25 кг. Кривые 1, 2, 3 и 4 отвечают результатам, полученным в 2011; 2012; 2013 и 2014 г.г. соответственно.

Высокоэффективная нанокерамика имеет хорошие перспективы в решении этой масштабной задачи, так как предоставляет новые возможности для разработки устройств пьезогенерации. Она может также представить интерес для пьезоэлектрической адаптации на новой основе природных низкочастотных волновых колебаний и других аналогичных процессов.

Вторым, разработанным нами изделием, является электронный стетофонендоскоп с областью рабочих частот от 100 до 1000 Гц (рис.5). Этот прибор предназначен для медицинской диагностики и имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционным массовым неэлектронным стетофонендоскопом. Он позволяет выслушивать шумы сердца, легких, сосудов и других внутренних органов с регулируемой чувствительностью, может усиливать получаемые сигналы, позволяет выслушать отдельно легкие и сердце. Он может транслировать сигналы на внешние аудиосистемы для консилиумов врачей, обучения медицинского персонала и т. д. Прибор прошел весь цикл медицинских испытаний и получил разрешение на серийное производство. Но в настоящее время он требует модернизации. Мы приглашаем партнеров и инвесторов для разработки на его основе универсального медицинского фоноанализатора (ФАУ-М) с возможностью анализа диагностических сигналов по частоте и времени, включая дистанционный мониторинг состояния человека. Диагностический ресурс ФАУ-М вполне сопоставим с таким ресурсом электрокардиографа. Выносным датчиком для такого прибора может быть контактный микрофон на основе нанокерамики (см. ниже), так что вопрос сводится к решению задач электроники, обработки сигнала и общей конструкции нового прибора.

Следующее изделие – контактный микрофон с рабочими частотами от 300 до 4000 Гц (рис.6). Он был разработан нами совместно с «Holmco» [2] - ведущей германской фирмой

Рис. 5 Электронный стетофонендоскоп СЭ-01

Рис. 6. Контактные микрофоны серии КМ-05

в области микрофонной техники. Контактный микрофон обладает настолько высокой чувствительностью, что в отличие от традиционных аналогов способен адаптировать речевой сигнал по, сопутствующей этому сигналу…вибрации костной ткани головы. В связи с этим, он позволяет адаптировать речь на фоне любого внешнего шума. Прибор обладает высокой надежностью, устойчив к влаге, пыли и агрессивным средам, так как допускает герметичное исполнение в корпусе из нержавеющей стали с мембраной из никеля. По своим электронным характеристикам он хорошо согласуются с типовыми электронными схемами (табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики контактных микрофонов модельного ряда КМ -05[x)]

Виброчувствительность на частоте 1 кГц, mV/g, не менее…… 1000 (500)
Ток потребления, мА, не более……1
Напряжение питания, В……5 - 25
Габаритные размеры, мм диаметр/толщина…… 21,5 (10)/ 6/8
Рабочие температуры, ^{o}C ……от -50 до +80
Масса без кабеля, г……7,5 (3,0)
[x)] - значения в скобках относятся к микрофонам с меньшими размерами

Благодаря нетрадиционному приему речевого сигнала и высокой чувствительности к вибрации, контактный микрофон является перспективной альтернативой традиционным микрофонам в целом ряде применений. Кроме того, он может использоваться в качестве приемника в специальных акустических гарнитурах, в том числе предназначенных для работы в экстремальных условиях. Контактный микрофон практически вне конкуренции для обеспечения связи при низких температурах. Как очевидно, мы в самом начале пути освоения прибора и открыты для сотрудничества в этом направлении.

Кроме представленных изделий, как было отмечено в начале сообщения, возможны разработки еще целого ряда инновационных устройств [3]. В их числе:

- устройства поиска людей в завалах, работающие на новом принципе их обнаружения и позволяющие отслеживать пострадавшего по работе его сердца;
- нового типа приемник для систем Blutooth – гарнитур, который может обеспечить общение при любом внешнем шуме, в том числе в конфиденциальном режиме;
- устройства для оценки заселенности почв в качестве диагностических датчиков их состояния, которые очень интересуют зоологов и работников сельского хозяйства;
- устройства диагностики строительных конструкций, а также работы и ресурса двигателей, турбин и других механизмов по их вибрации в сверхширокой полосе частот, что открывает новые возможности в этом направлении;
- нового типа высокочувствительные датчики для систем охранных сигнализаций;
- датчики в устройствах предупреждения техногенных катастроф, в которых может быть использована не только высокая чувствительность нанокерамики к низкочастотной вибрации, но и ее повышенная восприимчивость к акустической эмиссии нагруженных тел и т. д.

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

Список цитированной литературы

1. Lupeiko T. G., Medvedev B.S., Evdokimov M.I. // European Researcher. 2013. V.61. № 10-2. P. 2502.
2. Birt M., Lupeiko T., Badaljan P., Poljakova S.// Schwingungswandler. 2003. Patents Nr 101 37 324 Deutschland.
3. Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Пахомов А.С., Медведев Б.С., Пензева В.В., Домницкий Н.К.// Проблемы анализа риска. 2013. Т. 10. Вып. № 5. С. 44

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА

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

Прозрачные пленки феррита висмута получены обжигом при 500 ^{0}C смеси, предварительно синтезированных в растворе, прекурсоров органических соединений висмута и железа (III).

LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF TRANSPARENT $BiFeO_3$ FILMS

T.G. Lupeiko, E.M. Bayan, O.I. Medvedeva
Southern Federal University, 344090, Zorge str., 7, Rostov-on-Don, Russia

Transparent $BiFeO_3$ films were obtained by organic compounds of bismuth and iron (III) precursors mixture at 500 °C. The precursors were previously synthesized in solution.

В настоящее время наблюдается вторая волна интереса к ферриту висмута - $BiFeO_3$, который, благодаря рекордно высокими температурами сегнетоэлектрического (температура Кюри T_c = 1083 K) и антиферромагнитного (температура Нееля T_N = 643 K) упорядочений [1], является перспективным мультиферроидным материалом для электроники и спинтроники.

Однако широкому применению материалов на его основе препятствуют структурная неустойчивость феррита висмута, связанная с пограничным положением в структурном типе перовскита, его высокая проводимость и термическая нестабильность. Кроме того, получить образец $BiFeO_3$ монофазного состава традиционным твердофазным методом из оксидов можно только в узкой области температур, составов и давления кислорода [2].

Еще более серьезной задачей является получение тонкопленочных функциональных материалов на основе феррита висмута. Для этого используются различные физико-химические методы, в числе которых жидкофазная эпитаксия, лазерная аббляция, распыление в ВЧ-разряде, магнетронное распыление, осаждение из газовой фазы и ряд других способов [3]. Так, пленки различных составов системы Bi-Fe-O были получены из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) на различных подложках в температурном интервале 773−1073 K [4]. Судя по одному из сообщений [5], пленки феррита висмута толщиной от 50 до 500 нм удалось получить с использованием импульсного лазера.

Среди большого разнообразия методов получения и нанесения пленок перспективными представляются химические способы, в которых используется обжиг предварительно синтезированных прекурсоров различной природы и состава. Способы синтеза тонких пленок такими методами могут быть сгруппированы в шесть основных групп: золь-гель способ, хелатные процессы, разложение металлорганических соединений, нитратный-метод, цитратный метод и метод Печинни. Несмотря на разнообразие этих методов, задача поиска новых способов получения пленочных структур феррита висмута остается актуальной.

В настоящей работе приводятся результаты синтеза феррита висмута в виде прозрачных пленок с использованием в качестве прекурсоров новых органических соединений висмута и железа (III). Для получения этих пленок были использованы следующие основные реактивы: гидраты нитратов висмута ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$) и железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$) квалификации х.ч., ацетон, диоксан, вода дистиллированная и органическая кислота. Органические соединения висмута и железа (III) получали при взаимодействии органической кислоты с гидратами нитратов висмута и железа. Вещества брали из расчета мольного соотношения Bi : Fe (III) = 1 : 1. Количество органической кислоты рассчитывали по уравнениям реакций с учетом 10%-го избытка.

В результате синтеза был получен аморфный коричневый порошок, который хорошо растворялся в полярных органических растворителях и был использован в качестве прекурсора для получения пленочных покрытий. Для этого смесь органических соединений висмута и железа (III) растворяли в диоксане в весовом соотношении 1:5, раствор наносили на

предварительно подготовленную очищенную стеклянную подложку, высушивали сначала при комнатной температуре, а затем при 100 ^{0}C.

В результате были исследованы образцы, полученные после нанесения раствора от двух до шести раз. Термическую обработку образцов проводили при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 1 часа при заданной температуре. После обжига пленки охлаждались до комнатной температуры двумя способами. В первом случае образцы вынимались из печи и охлаждались в эксикаторе. Во втором случае пленки охлаждались вместе с муфельной печью. Как оказалось, образцы, на которые раствор прекурсора наносился больше пяти раз, после термообработки отслаивались, не имели прочной структуры, поэтому столь многократное нанесение раствора было признано непродуктивным.

Качественные прозрачные пленки удалось получить после двух-четырехразового нанесения раствора прекурсора и обжиге, начиная с 500^{o}C. При этом пленки, полученные после двукратного нанесения раствора были просто прозрачны, а пленки после его трех- и четырехразового нанесения давали четкую интерференционную картину. Отмечено также, что образцы пленок, охлажденные медленно имели более плотную структуру, а при более быстром охлаждении в пленочном покрытии наблюдались дефекты и трещины.

Фазовый состав полученных пленок изучен с использованием дифрактометра ARLX'TRA, Thermo ARL на CuK$_\alpha$-излучении. Анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных PDF-2 и программы PCPDFWIN. Судя по полученным результатам, кристаллическая структура феррита висмута в пленке начинает формироваться при температуре обжига от 400 ^{0}C, а после обжига при температуре 500 ^{0}C на рентгенограммах пленок наблюдаются вполне узнаваемые рефлексы (рис. 1, а). Причем размытость на рентгенограмме основных рефлексов феррита висмута и отсутствие его более слабых рефлексов является прямым следствием наноразмерной толщины полученных пленок. При более низкой температуре обжига продукты рентгеноаморфны.

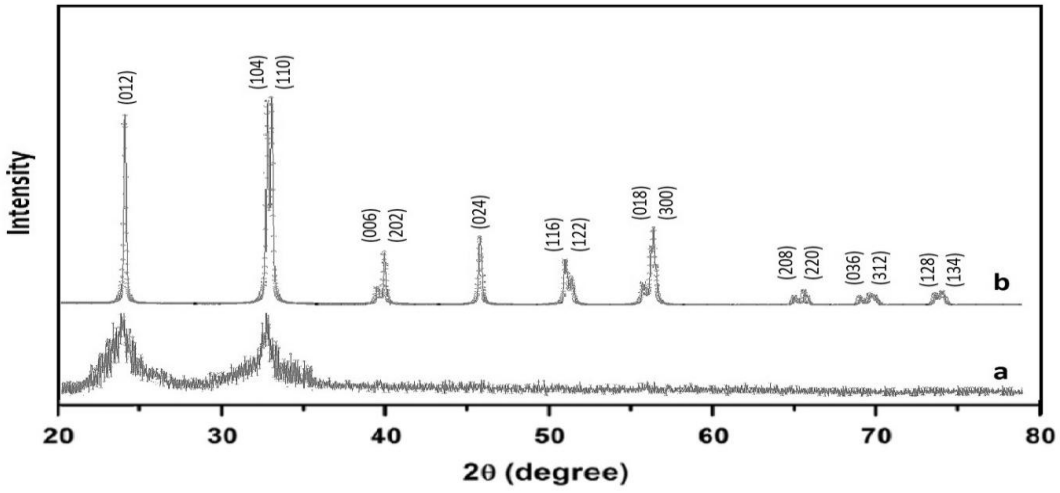


Рис. 1 Рентгенограммы синтезированной $BiFeO_3$-пленки (a) и эталонного феррита висмута из базы данных (b).

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

Список цитированной литературы

1. Миллер А.И., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2012. Вып.2. С. 47.
2. Денисов В.М., Белоусова Н.В. и др. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2. 2012. Вып.5. P.146.
3. Костишин В.Г., Крупа Н.Н., Невдача В.В. //Инженерный вестник Дона. 2013. Т.26. Вып.3. С.70.
4. Картавцева М.С., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р. и др. // Поверхность. 2008. № 1. С. 3.
5. Wang J., Neaton J.B., Xheng H. et al. // Science. 2003. V. 299. P. 1719.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т.Г. Лупейко, Д.В. Чиркова, Е.С. Медведева

Южный федеральный университет, Химический факультет
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7. E-mail: dchirkova@sfedu.ru

Представлен краткий обзор методов получения сульфоиодида сурьмы и приведены первые результаты синтеза и изучения свойств материалов на его основе, полученных катионным и анионным легированием в водных растворах.

SYNTHESIS OF ANTIMONY SULPHOIODIDE-BASED PIEZOMATERIALS USING DOPING IN AQUEOUS SOLUTIONS

T.G. Lupeiko, D.V. Chirkova, E.S. Medvedeva
Southern Federal University, Chemistry department
344090, 7 Zorgey st., Rostov-on-Don, Russia. E-mail: dchirkova@sfedu.ru

The work includes a brief review of methods for antimony sulphoiodide producting and first results of the synthesis and properties investigation of materials on its base, obtained by cation and anion doping in aqueous solutions.

Пьезокерамические изделия широко используются в качестве конденсаторов, преобразователей, сенсоров и т. д. [1]. Еще в 2012г. объемы этого сегмента мирового рынка составили около $ 20 млрд. [2]. С тех пор спрос на высокотехнологичные пьезоэлектрические устройства только увеличивается. В последнее время, благодаря тенденции к природосберегающим технологиям, возрос интерес к исследованиям в области бессвинцовых пьезоэлектриков.

Одними из перспективных материалов данной группы являются сегнетоэлектрики типа A(V)B(VI)C(VII), в частности, сульфоиодид сурьмы. Он обладает высокими электрофизическими характеристиками: величина объемного пьезомодуля d_v кристаллов SbSI при температуре 5 °C достигает порядка 800 - 900 пКл/Н, а коэффициент электромеханической связи k_{33} > 0,88 [3]. Наряду с пьезоэлектрическими, этот материал обладает полупроводниковыми, пироэлектрическими, электрооптическими и другими интересными физическими свойствами, что обуславливает повышенное внимание к нему самых разных групп исследователей [4-6]. Кристаллы сульфоиодида сурьмы обладают игольчатой структурой, так как состоят из двойных цепочек $(Sb_2S_2I_2)_n$, вытянутых вдоль кристаллографической оси *c*. Это позволяет получать анизотропные текстуры данного материала, но в то же время приводит к их пониженной механической прочности. Однако самым серьезным ограничением для широкого применения SbSI является его близкая к комнатной температура Кюри (Tc≈22ºC). В этой связи особый интерес представляют исследования легирования данного материала, которое может привести к изменению его температуры Кюри при сохранении высоких электрофизических характеристик.

Вторая проблема этого материала до недавнего времени была связана с его сложной технологией, основанной, как правило, на длительных, трудоемких и взрывоопасных способах. Эти способы можно разделить на две группы: высокотемпературные реакции и синтезы в жидкой среде, или в геле. К первому направлению относятся методы получения SbSI путем взаимодействия простых веществ [7], сплавлением сульфида и иодида сурьмы, сульфида сурьмы и иода [8]. Процессы проводятся в вакуумированных запаянных ампулах при значительных температурах (350-600°C) и в течение длительного времени (до нескольких суток). При этом требуются прекурсоры высокой степени чистоты, соблюдение сложного температурного режима, а также использование специального оборудования, что, наряду со взрывоопасностью подобных технологий, крайне затрудняет их использование.

Ко второй группе методов можно отнести получение сульфоиодида сурьмы по реакции сульфида сурьмы с концентрированной иодистоводородной кислотой [9], взаимодействием хлорида сурьмы (III), тиомочевины и избытка йода в водных растворах [10] а также синтез с использованием соответствующих прекурсных композиций в силикатных, метанольных и этанольных гелях, в том числе, при обработке ультразвуком [11-12]. В последнем случае в результате реакции образуются монокристаллические нанопровода с диаметром около 10 - 50 нм и длиной, достигающей нескольких микрон. Несмотря на этот достаточно интересный результат, данные методы по-прежнему являются сложными в техническом исполнении, продолжительными по времени и энергозатратными, так как требуют поддержания температуры, или генерация ультразвука. При этом количество получаемого продукта ограничено размерами камеры автоклава, или синтезной ампулы, и его выход, как правило, составляет несколько граммов.

На кафедре общей и неорганической химии РГУ (ныне ЮФУ) в последние годы был разработан эффективный и безопасный способ получения сульфойодида сурьмы в водных растворах, который практически полностью решает проблему его получения. Синтез проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении, не требует специального и сложного оборудования, длится примерно 30 минут и завершается получением высокодисперсного порошка SbSI высокой чистоты (рис. 1) с выходом до 98% [13]. Кроме того, эта методика открывает возможность различных вариантов легирования сульфойодида сурьмы в водных растворах непосредственно на стадии его синтеза.

Для выяснения возможности катионного легирования SbSI в процессе его синтеза в водных растворах в работе [14] были выбраны катионы различных по природе элементов, радиус которых наиболее близок к радиусу катиона сурьмы (III). В качестве таких заместителей были изучены катионы трехвалентных висмута (p – элемент), иттрия (d – элемент), лантана, неодима и самария (f – элементы). Легирующую добавку вводили в реакционную систему в виде раствора необходимой концентрации. О вхождении легирующего катиона в структуру

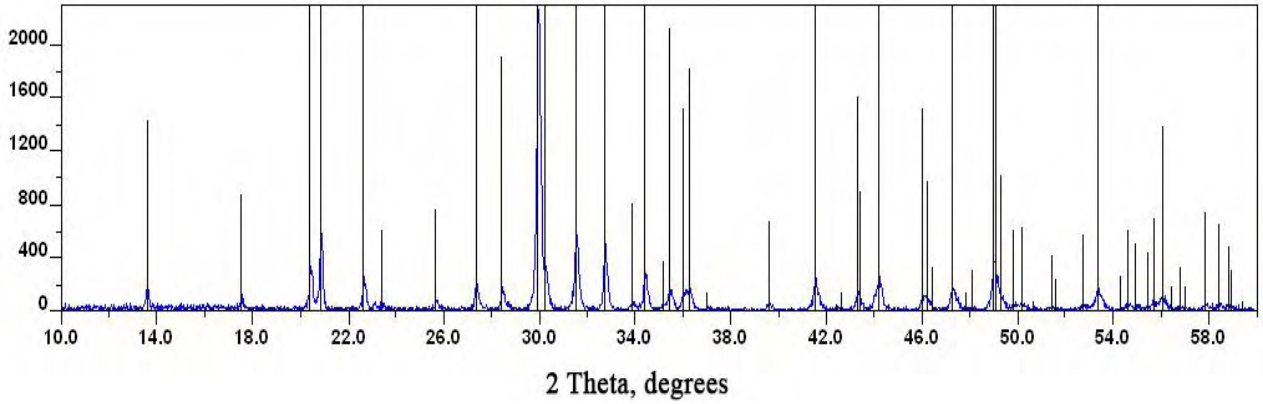


Рис. 1 Порошковая рентгенограмма сульфоиодида сурьмы, полученного синтезом в водной среде (показано в виде спектра), в сравнении с образцом из базы ICSD (линии).

SbSI судили по изменению объема его элементарной ячейки, которое устанавливалось по данным рентгенофазового анализа. Полученные таким образом результаты с учетом точности определения параметров решетки свидетельствуют о легировании сульфоиодида сурьмы только в случае использования катионов висмута и неодима.

Для оценки и сопоставления электрофизических характеристик чистого сульфоиодида сурьмы и продуктов, легированных висмутом, по технологии Бриджмена – Стокбаргера были выращены текстуры этих материалов, из которых изготовлялись образцы пьезоэлементов. Как можно видеть из рис. 2, введение катионов висмута приводит к некоторому повышению температуры Кюри в изучаемом образце. Однако измерения объемного пьезомодуля, пьезочувствительности и механической добротности показали существенное уменьшение этих параметров для легированных материалов по сравнению с чистым сульфоиодидом сурьмы. Таким образом, введение катионов висмута (III) в структуру сульфоиодида сурьмы не приводит к получению технически перспективного материала.

Исследование возможности замены иодида на бромид-ионы при синтезе SbSI в водном растворе показало, что условия анионного легирования несколько отличаются от условий легирования катионного [15]. В частности, успешному протеканию процесса способствует его большая продолжительность при более высокой температуре, присутствие в синтезном растворе сверхстехиометрического избытка бромид-ионов и использование растворов, не содержащих хлорид-ионы. Были проведены исследования соединений $SbSI_{1-x}Br_x$ в интервале *x* от 0,025 до 0,9. Линейное уменьшение параметров и объемов элементарных ячеек полученных продуктов (рис. 3), а также результаты растровой электронной микроскопии подтверждают факт замещения иодид-ионов в анионной подрешетке сульфоиодида сурьмы бромид-ионами.

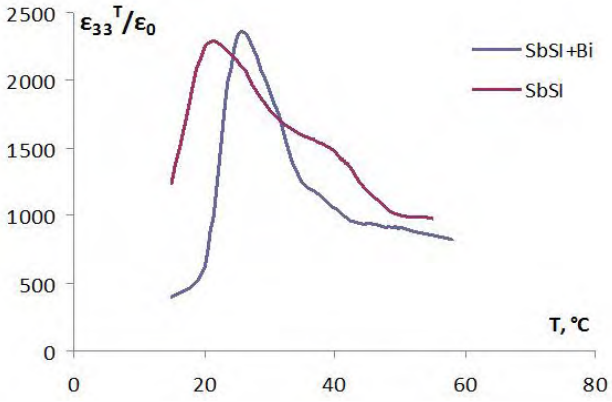


Рис. 2 Влияние легирования сульфоиодида сурьмы катионами висмута (5%) на температуру Кюри.

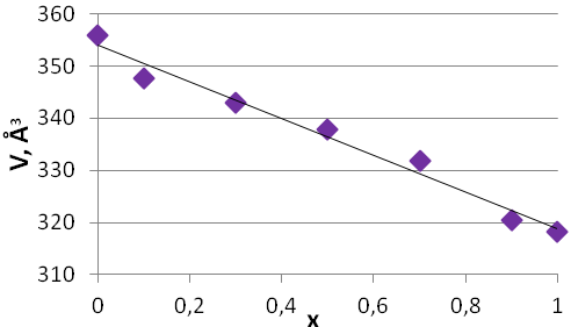


Рис. 3 Объемы элементарных ячеек образцов $SbSI_{1-x}Br_x$, полученных при синтезе из водных растворов.

Таким образом, исследования в области синтеза и изучения свойств материалов на основе сульфоиодида сурьмы еще далеки от завершения. Предстоит еще выявление и обоснование многих интересных закономерностей влияния заместителей на электрофизические свойства данного материала. Это может привести к получению нового высокоэффективного бессвинцового пьезоматериала для электромеханическх преобразователей, сенсоров, детекторов и других высокотехнологичных устройств.

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

Список цитируемой литературы

1. Newnham, R.E.// Trans. Am. Cryst. Assoc. 1975. V. 11, P. 87-102.
2. http://www.oborona.ru/includes/periodics/defense/2014/1014/153114401/detail.shtml
3. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа A(V)B(VI)C(VII). М.: Наука, 1982.
4. Toroń B., Nowak M., Grabowski A.et.al. // Proc. SPIE. 2012.V. 84971K.
5. Fridkin V.M. Photoferroelectrics. New York :Springer-Verlag, 1979.
6. Fridkin V.M. Ferroelectric semiconductors. New York: Consultants Bureau, 1980.
7. Мерц В.И., Нитше Р. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1964. Т.28. №4. С.681
8. Беляев Л.М. Ляховицкая В.А., Нетесов Г.В., Мохосоев М.В., Алейкина С.М. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1965. Т.1. №12. С.2178.
9. Wold A., Ruff J.K. Inorganic syntheses. New York.: McGraw-Hill book company. 1973. 348c.
10. Wang C.R., Tang K.B., Yang Q. et.al.// Inorg. Chem. Com. 2001. №4.P.339.
11. Raman G. Gnanam F.D., Ramasamy P. // J. Cryst. Growth. 1984. V.69. №3. P.404.
12. Starczewska A., Wrzalik R., Nowak M. et.al.// Ultrasonics Sonochemistry .2009. V.16. P. 537.
13. Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Пахомов А.С., Рыбина И.Н., Медведева Е.С. // Материалы III Межвузовской ежегодной научно-практической конференции «Новые технологии и инновационные разработки». Тамбов, 2010. С. 102.
14. Lupeiko T. G., Medvedeva E. S., Chirkova D. V.// Ferroelectrics. 2014. V.467. P. 110 .

15. Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Лисневская И.В.// Сборник трудов XII Всероссийской конференции с международным участием « Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Иваново, 2015. с. 272.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА ZnS В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЛАЗЕРА.

Магомадов[2] Р.М., Эмбаева[1] М.З., Мархиева[2] А.Х.
Чеченский государственный университет.[1]
Ингушский государственный университет.[2]
Rukman20031@yandex.ru

Рассмотрена возможность создания лазера на основе кристаллов ZnS.

Magomadov[2] R. M., Ambaeva[1] M. Z., Marhieva[2] A.X.
Chechen state University.[1]
Ingush state University.[2]
Rukman20031@yandex.ru

The possibility of the creation of the laser on the basis of ZnS crystals.

Фотоэлектрические свойства кристаллов ZnS достаточно хорошо изучены [1,2].Исследование фотолюминисценци в кристалла ZnS показывает, что в чистых нелегированных монокристаллах *ZnS*, в зависимости от состава собственных дефектов в области (440-600) нм есть только две основные полосы голубая 445нм и зеленая 520нм. Эти полосы связаны с переходом электронов на глубокие акцепторные уровни, образованные вакансиями цинка или серы. [1].

Кристаллы ZnS имеют прямую зонную структуру и переходы в этих кристаллах прямые и поэтому коэффициент поглощения в этих кристаллах выражается формулой [3]:

$$\alpha = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \qquad (1)$$

Как видно из (1) α^2 линейно зависит от энергии кванта света $h\nu$. На рис.1 приведена зависимость $\alpha^2(h\nu)$. Ширина запрещенной зоны ZnS, определенная из этого графика (рис.1), равна E_g=3.59 эВ (E_g=3.54 эВ при Т=300К [4]).

Кроме этого из этой зависимости следует, что в зоне проводимости существуют два уровня с энергией $E_1=E_v+(E_g$-2.20 эВ$)= E_v+$ 1.39 ± 0,05$)$ эВ и уровень $E_2=E_v+(E_g$-2.65 эВ$)=E_v+($0,94 ± 0,05$)$ эВ [5]. Уровень E_1 обусловлен присутствием кислорода в кристалле $E_O = (E_v$+1,42 эВ$)$, а уровень E_2 соответствует двукратно положительно заряженной вакансии серы в кристалле $E_S = E_v+($1,05 ± 0,03) эВ [1]. Уровень $E_{Zn}= E_v+($0,58 ± 0,03) эВ созданный однократно заряженной вакансией цинка, который проявляется в спектре фотолюминесценции [1], в спектре поглощения тоже проявляется (рис.1). В спектре поглощения не проявляются уровни, создаваемые двукратно отрицательно заряженной вакансией цинка и положительной вакансией серы с одним захваченным электроном [1,2].

Как видно из рис. 2 уровень с энергией E_1 = 1.42 Эв, образованный присутствием кислорода в кристалле, расположен ближе к центру ширины запрещенной зоны кристалла ZnS и поэтому должен являться ловушкой захвата, а уровень с энергией E_2 = 1.05 Эв, образованный двукратно заряженной вакансией серы, и уровень с E_3 = 0.58, образованный однократно заряженной вакансией цинка, это акцепторные уровни. Время жизни носителей заряда на уровне E_1должно быть больше чем на уровнях E_2 и E_3 , а это означает, что на уровне E_1 в среднем концентрация носителей заряда больше чем на уровнях E_2 и E_3. Следовательно, в кристалле ZnS с вакансиями цинка и серы и в котором присутствует кислород возможно индуцированное излучение.

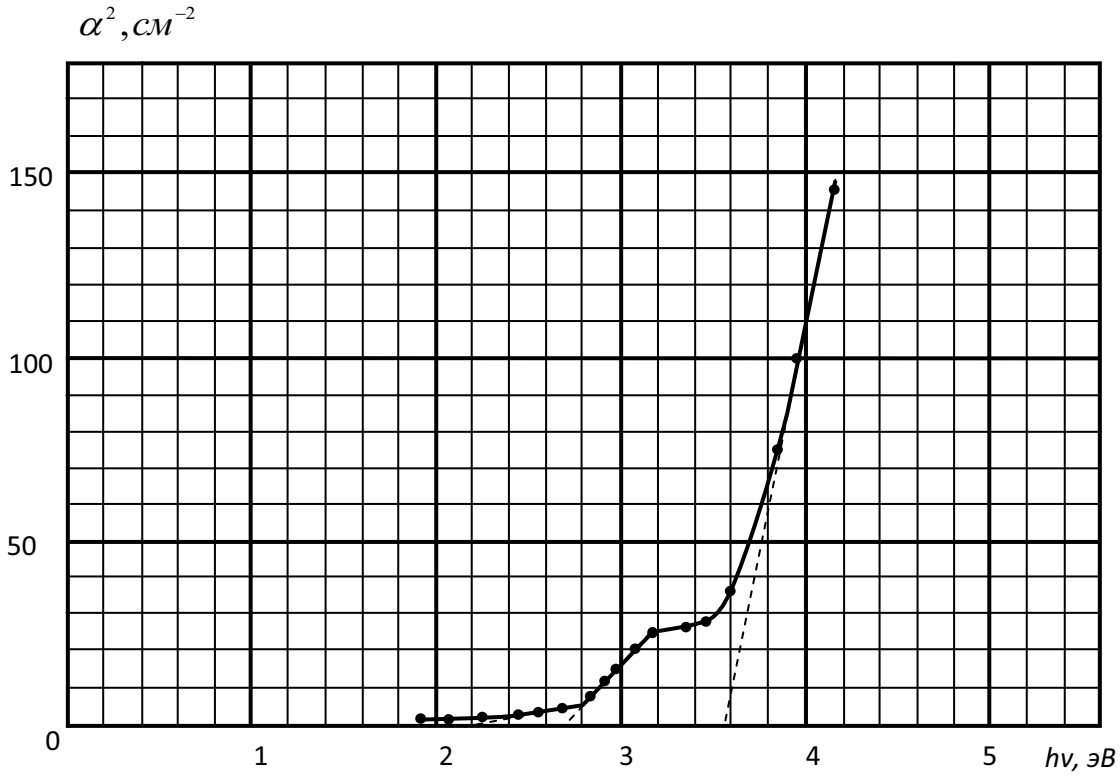


Рис.1. Спектральная зависимость α^2 для кристалла ZnS при T=143 K [5]

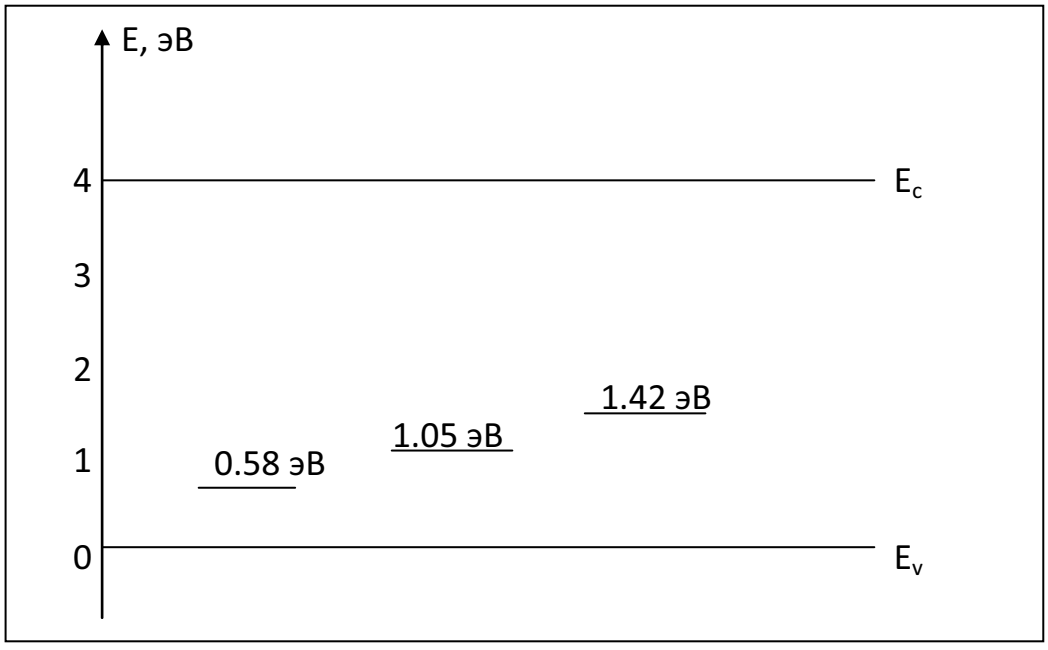


Рис.2. Энергетическая диаграмма кубического кристалла ZnS p –

типа[5].

Если на данный кристалл будет падать излучение с энергией $E = E_1 - E_3$ или с энергией $E = E_1 - E_2$, то в кристалле возникнет второй фотон стой же энергией и с направлением как и у

падающего света. Если же свет будет многократно проходить чрез кристалл ZnS, то это излучение будет усиливаться. Индуцированное излучение может быть использовано для генерации когерентных световых волн. Идея эта впервые была высказана в 1957 году А.М. Прохоровым и Н.Г.Басовым и независимо от них Ч. Таунсом. Чтобы активное вещество превратить в генератор нужно осуществить обратную связь. То есть необходимо чтобы часть излученного света все время находилась в зоне активного вещества и вызывало вынужденные переходы электронов с уровня E_1 в случае кристалла ZnS, для этого кристалл надо поместить между двумя параллельными полупрозрачными зеркалами(Рис №.3)

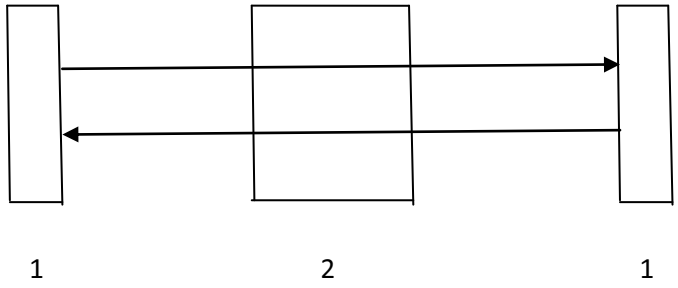


Рис.3. Простейшая схема твердотельного лазера.
1- Полупрозрачные зеркала; 2- кристалл.

Луч света претерпевая многократные отражения от зеркал 1 будет проходить много раз через активное вещество, усиливаясь при этом в результате перехода электронов с уровня E_1 на один из уровней E_2 или E_3 в зависимости от энергии излучения падающего на кристалл.
Устройство, приведенное на рис. 3 будет не только усиливать свет, но и коллимировать и монохроматизировать излучение.

Если освещать кристалл ZnS излучением с энергией $E = E_1 – E_2 = 0,37$ Эв, то лазер на основе кристалла ZnS будет генерировать излучение с длиной волны:
$\lambda = c/\nu = c \cdot h/ (E_1 – E_2) = (3 \cdot 10^8 /c) \cdot 4,5 \cdot 10^{-15}$Эв·с/0.37 Эв $=36,48 \cdot 10^{-7}$ м.

При освещении кристалла ZnS излучением с энергией $E = E_1 – E_3 = 0,58$ Эв, лазер на основе кристалла ZnS будет генерировать излучение с длиной волны: $\lambda=16,07 \cdot 10^{-7}$ м.

Заключение

Изучение возможности создания лазера на основе кристаллов ZnS позволяет сделать следующие выводы:
1.Кристалл ZnS, в котором есть вакансии цинка, серы и присутствует кислород можно использовать в качестве активной среды для создания твердотельного лазера.
2. Лазер на основе кристалла ZnS с такими вакансиями и присутствием кислорода, в зависимости от энергии, падающей на кристалл может генерировать излучение с длиной волны $\lambda = 36,48 \cdot 10^{-7}$ м. или $\lambda=16,07 \cdot 10^{-7}$ м.

Список использованной литературы

1. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. // Известия АН СССР. Серия физическая .1982, т.46, №2,с.259.
2. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б., Михаленко В.Н.,Панасюк Е.Н., Тигиняну И.М. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. 1981, №8,с.61.
3. Шалимова К.В. «Физика полупроводников» М., 1976
4. В Шаскольская М.П. // Акустические кристаллы. М., «Наука»,1982, 632с.
5. Магомадов Р.М.// Фотоэлектрические, кмнетические явления и эффекты памяти в сегнетоэлектриках, пъезоэлектриках и сегнетоэластиках. Грозный.2014 г.

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ МАРГАНЦА

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

Аннотация. Методом EXAFS – спектроскопии было исследовано локальное атомное окружение в кластерных комплексах $Mn_{12}O_{12}$ и наночастицах $Mn_{12}O_{12}$ стабилизированных в полимерной матрице. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии по Mn$K\beta_1$ β' – спектрам проведена оценка числа неспаренных 3d- электронов, локализованных на атомах марганца исследованных соединений.

ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURE OF THE NANOCLUSTER COMPOSITES MANGANESE

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

Abstract. The method of EXAFS - spectroscopy was investigated local atomic environment in cluster complexes $Mn_{12}O_{12}$ and nanoparticles $Mn_{12}O_{12}$ stabilized in the polymer matrix. By X-ray emission spectroscopy of Mn$K\beta_1$ β' - spectra assessed the number of unpaired 3d- electrons localized on the atoms of manganese compounds studied.

Материалы, обладающие магнитными свойствами, широко используются в различных областях техники. Не так давно появились совершенно новые магнитные материалы на основе молекулярных магнитов. Такие материалы обладают рядом специфических свойств по сравнению с традиционными магнитами, которые делают их перспективными в практическом использовании. В этой связи изучение этого специфического класса магнитоактивных материалов – так называемых наномагнетиков, является актуальным.

Одними из первых полученных молекулярных магнетиков являются полиядерные комплексы марганца с ядром $[Mn_{12}O_{12}]$ и различными лигандами. Они обладают свойствами классического магнитного материала, например, эффектом остаточной намагниченности с петлей гистерезиса и, в то же время, проявляют квантовые характеристики, присущие объектам субнаномасштаба, такие, например, как квантовое туннелирование намагниченности (QTM).

В настоящей работе проведено исследование нанокластерного полимерного материала $[Mn_{12}O_{12}]$+PE на основе ацетатного двенадцатиядерного комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, внедренного в полиэтиленовую матрицу. Основная задача - установить возможные структурные изменения кластеров марганца в таком материале по сравнению с соответствующими молекулярными кристаллами. Для решения такой задачи использовался метод рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS- дальней тонкой структуры спектров поглощения).

Рентгеновские Mn *K*–края поглощения комплекса $Mn_{12}O_{12}$ и образца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE были получены на лабораторном EXAFS -спектрометре на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с фокусирующим кварцевым кристаллмонохроматором $(13\bar{4}0)$ [1].

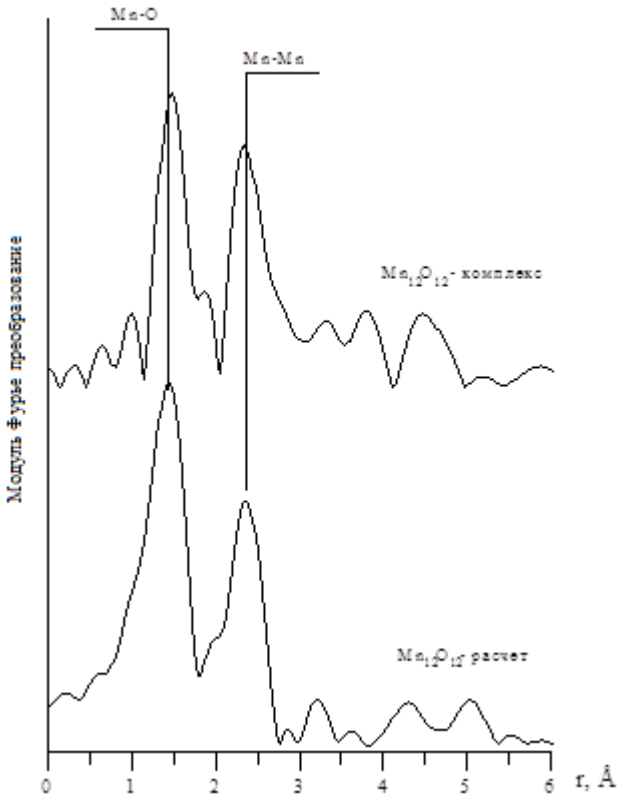


Рисунок 1. а. Модули Фурье преобразование экспериментальной и рассчитанной EXAFS-функций комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$.

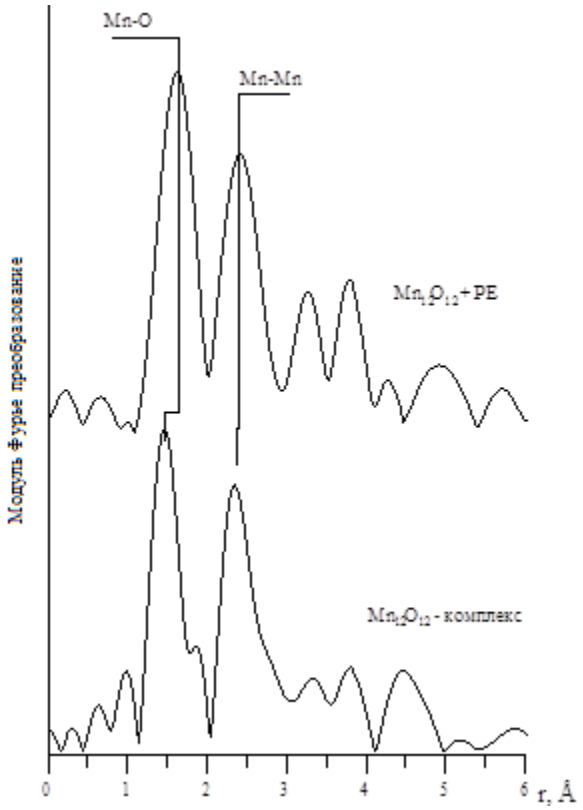


Рисунок 1. б. Модули Фурье преобразование экспериментальных EXAFS-функций комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и образца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE.

Фурье-анализ EXAFS-функций ($\chi(k)$), полученных в результате выделения фона, нормировки на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения μ_0, проводился в интервале волновых векторов фотоэлектронов от 2.5 $Å^{-1}$ до 11 $Å^{-1}$. Теоретический расчет EXAFS-функции комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, проводился программой FEFF7 [2].

На рисунке 1 (а) приведены модули Фурье-преобразование (МФП) рассчитанной и экспериментальной EXAFS-функций комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$,. Основной максимум МФП при r=1.49 Å соответствует проявлению первой координационной сферы, состоящей из шести атомов кислорода с различными длинами связей от 1.87 Å до 1.90 Å. Таким образом, среднее значение радиуса первой координационной сферы примерно равно 1.89 Å. Второй максимум МФП при r=2.4 Å соответствует проявлению второй и третьей координационным сферам, соответствующим Mn-Mn связям. Средние значения радиусов получились равными 2.85 Å и 3.43 Å, соответственно, для второй и третьей координационной сферы.

На рисунке 1(б) представлены МФП экспериментальных EXAFS-функций образца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE и комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$,. Как видно из рисунка, основные особенности МФП исследуемых образцов совпадают, за исключением смещения первого максимума МФП образца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE в сторону больших r на 0.14 Å и уширения, как первого, так и второго максимумов МФП. Таким образом, в образце $[Mn_{12}O_{12}]$+PE локальное атомное окружение ионов Mn близко к таковой в комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$. Увеличение радиуса первой координационной сферы в образце $[Mn_{12}O_{12}]$+PE по сравнению с комплексом связано, по-видимому, с увеличением среднего значения расстояния Mn-O/C за счет взаимодействия поверхностных атомов Mn с полимерной матрицей. Таким образом, можно сделать вывод, что атомное строение кластеров марганца в полимерном материале близко к таковому в комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ с учетом влияния полимера-полиэтилена.

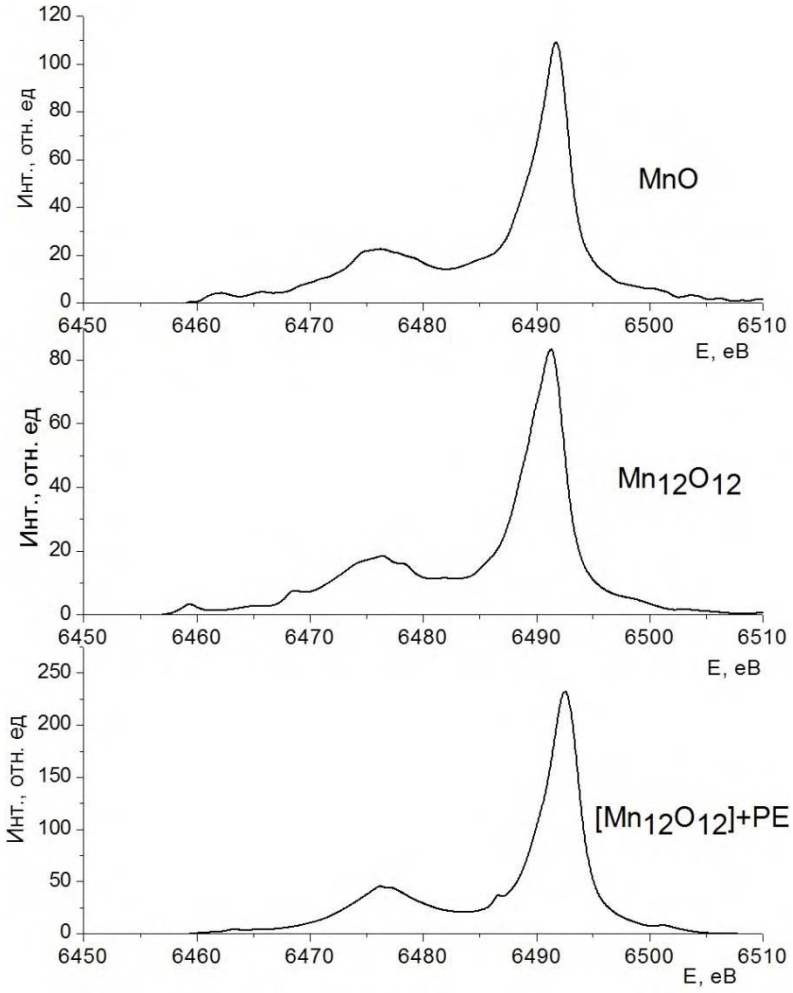


Рисунок 2. Рентгеновские эмиссионные *Mn* $K\beta_1\beta'$ – спектры MnO, $Mn_{12}O_{12}$ и $[Mn_{12}O_{12}]$+PE.

На рисунке 2 представлены Mn$K\beta_1\beta'$ – спектры исследованных соединений MnO, $Mn_{12}O_{12}$ и $[Mn_{12}O_{12}]$+PE. Как видно из рисунка в Mn$K\beta_1\beta'$ – спектре исследуемого образца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE проявляется интенсивный $K\beta'$ – наплыв, уже это свидетельствует о том, что в данных наночастицах реализуется высокоспиновое состояние атомов марганца. Интенсивность $K\beta'$ – наплыва даже немного превышает аналогичную в MnO и становиться более разрешенной. Энергетическое положение максимума Mn$K\beta_1\beta'$ – спектра Mn – полиэтилен близки к аналогичным характеристикам Mn$K\beta_1\beta'$ – спектров высокоспиновых комплексов марганца с числом неспаренных 3d – электронов около трех. Следовательно в исследуемом соединении наночастиц марганца $[Mn_{12}O_{12}]$+PE. число неспаренных 3d - электронов (n_e) , локализованных на атоме $n_e \approx 3$.

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

Литература

1. Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // Приборы и техн. эксп. 1988. В.3. С.234.
2. S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra // Phys. Rev. (B52) (1995) 2995.
Модуль Фурье преобразование

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА НА МИКРОГРАНУЛАХ АЛМАЗА

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

Аннотация. Атомное и электронное строение наночастиц цинка на микрогранулах алмаза исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской порошковой дифракции. Было установлено, что локальное атомное окружение и кристаллическая структура исследованных образцов, близки к таковым для кристаллического ZnO.

ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURES OF NANOPARTICLES ZINC MICROGRANULES DIAMOND

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

Abstract. The atomic and electronic structure of nanoparticles of zinc on the microgranules diamond was investigated by X-ray absorption spectroscopy and X-ray powder diffraction. It was found that the local atomic environment and the crystal structure of the samples are similar to those of the crystalline ZnO.

Наночастицы цинка стабилизированные на микроалмазных носителях синтезированы используя различные прекурсоры $Zn(AcO)_2$ и $Zn(NO_3)_2$, далее образцы Zn/ND-1 и Zn/ND-2. Локальная атомная структура атомов цинка в этих образцах изучена методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рисунке 1 приведены XANES Zn *K*-краев Zn/ND-1 и Zn/ND-2 в сопоставлении с краем стандарта ZnO, которые совпадают между собой в деталях. Это указывает, что атомная структура у исследованных образцов Zn/ND-1 и Zn/ND-2 близка к таковой для кристаллического ZnO.

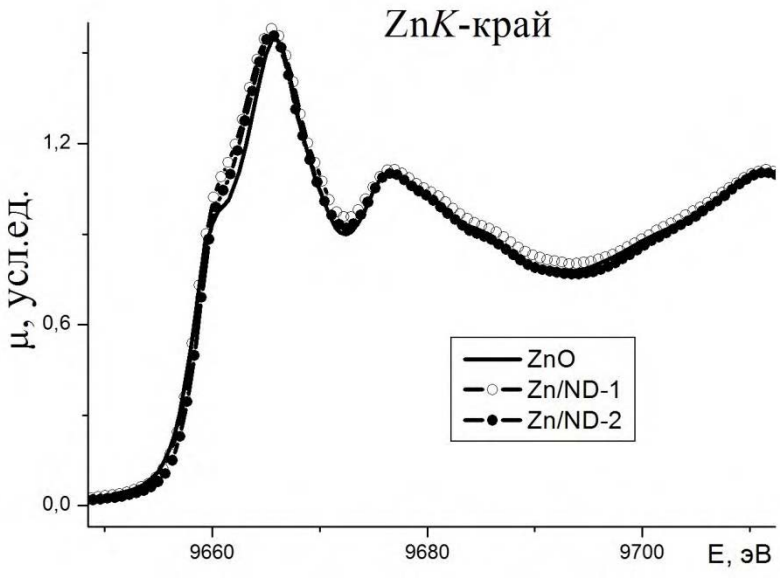


Рисунок 1. XANES Zn*K*-краев образцов Zn/ND-1, Zn/ND-2 и ZnO.

Этот вывод подтверждается и результатами анализа EXAFS Zn *K*-краев этих соединений. Модули Фурье-преобразование (МФП) EXAFS наночастиц цинка показаны на рисунке 2, а количественные характеристики их локального атомного строения, полученные из

многосферной подгонки, приведены в таблице. Как видно из сопоставления рис. 2а и 2б, МФП обоих образцов практически идентичны и в них проявляются КС с радиусами более 5 Å, указывая на такие размеры частиц в обоих образцах, в которых существует дальний кристаллический порядок до указанной величины.

Параметры первых двух КС в образцах Zn/ND-1 и Zn/ND-2 приведены в таблице и также не сильно отличаются. При равных радиусах для первой КС координационные числа (КЧ) для этой сферы в образце Zn/ND-1 практически совпадают с КЧ для образца Zn/ND-2, при равных значениях факторов Дебая-Валлера. Полученные результаты хорошо совпадают с результатами, полученными для наночастиц ZnO с диаметрами 2-6 нм, где синтезированные наночастицы обладали структурой вюрцита [1].

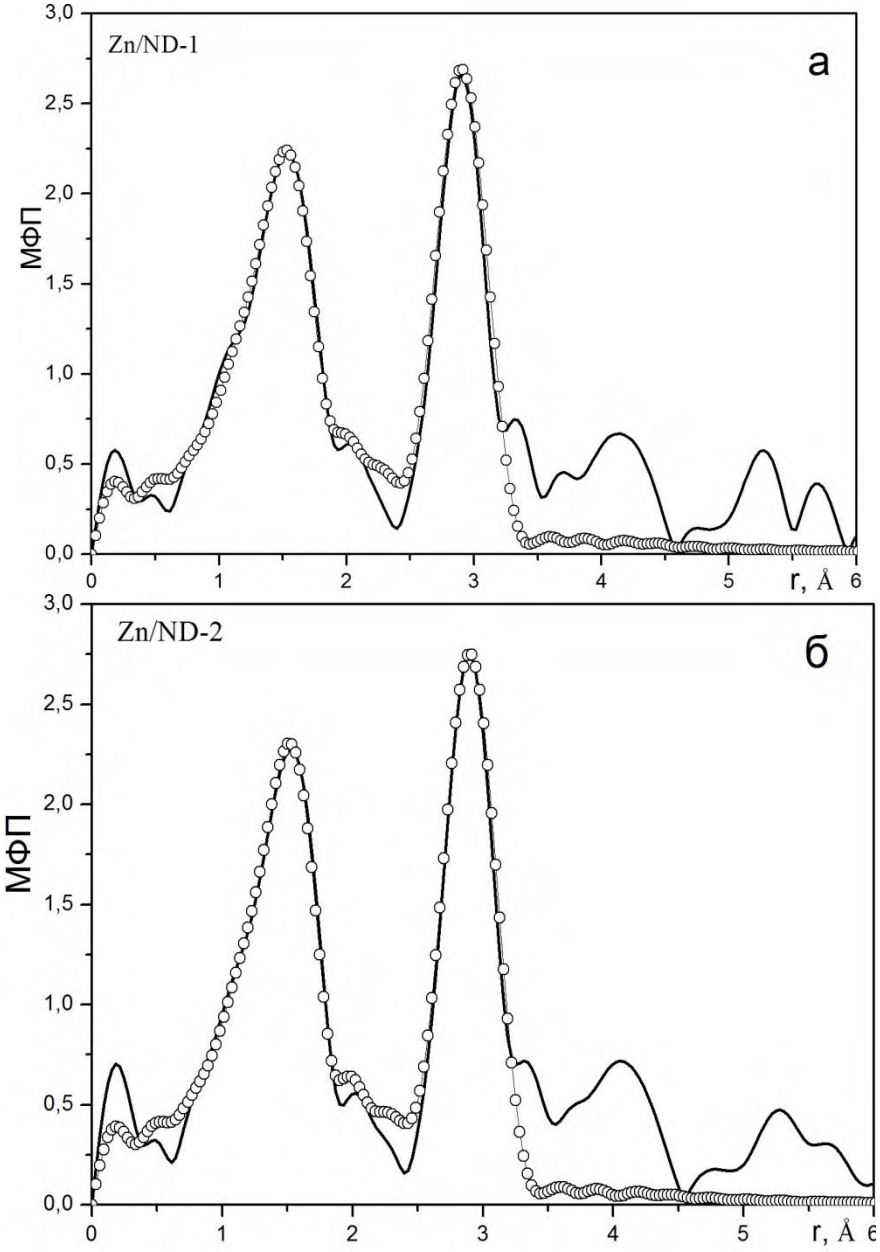


Рисунок 2. а) МФП EXAFS Zn *K*-края образцов Zn/ND-1 (а) и Zn/ND-2 (б), кружками показаны результаты подгонки.

Таблица.

Параметры локальной структуры образцов Zn/ND-1 и Zn/ND-2 (R-межатомные расстояния, N-координационное число, σ^2- фактор Дебая-Валлера, Q- функция качества подгонки.)

Образец	N	R, Å	σ^2, Å^2	КС	Q*, %
Zn/ND-1	3.7 12	1.95 3.22	0.007 0.010	O Zn	16.4
Zn/ND -2	3.8 12	1.96 3.21	0.007 0.011	O Zn	16.8

*Подгонка производилась в интервале r=1.0-3.3 Å, окно Hanning

Подтверждением выводом о наличии дальнего порядка в синтезированных образцах образцов Zn/ND-1 и Zn/ND-2 могут служить рентгеновские порошковые дифрактограммы этих соединений (рисунок 3). На обеих дифрактограммах имеются пики, соответствующие гексагональной фазе ZnO (пр.гр. P63mc (186)). Однако, хорошо видно, что лучшей кристаллизованной фазой является образец Zn/ND-1 по сравнению с Zn/ND-2, для которого наблюдаются широкие пики малой интенсивности.

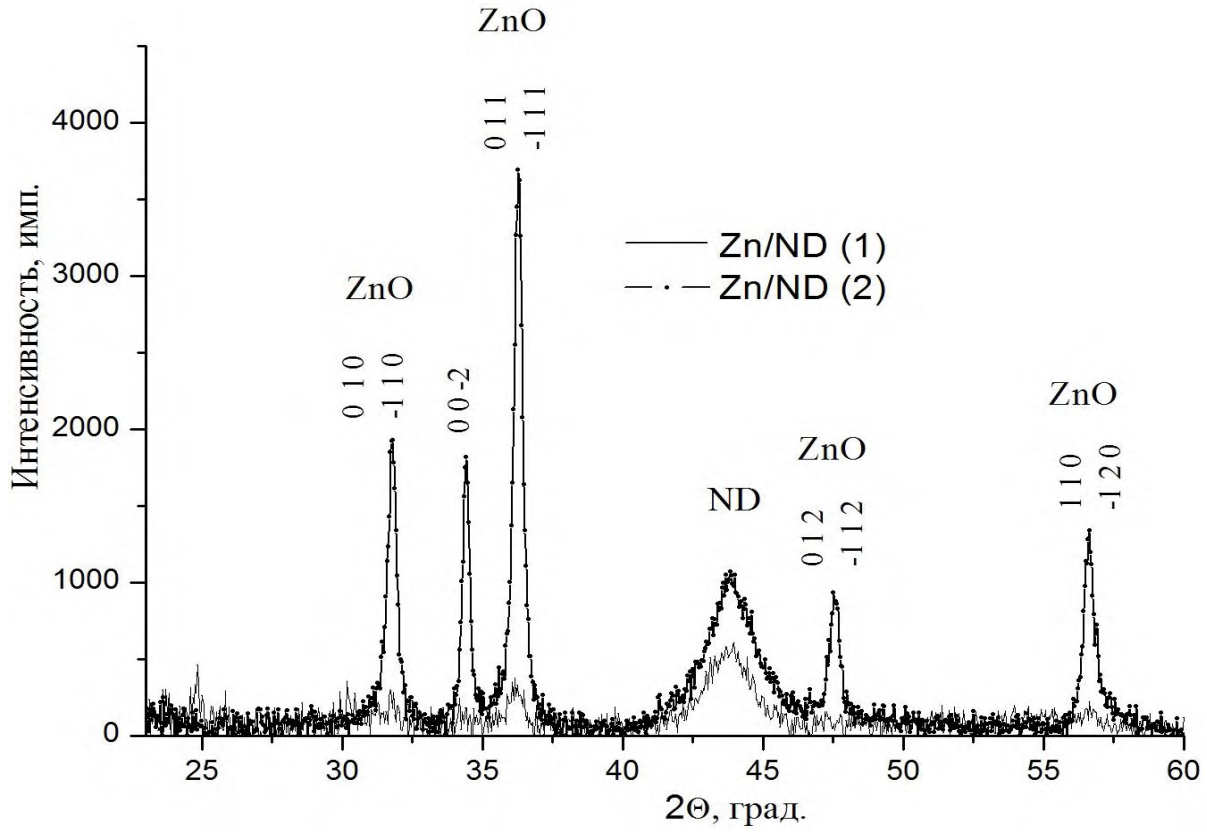


Рисунок 3. Рентгеновская порошковая дифракция образцов Zn/ND-1 и Zn/ND-2.

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

Литература

1. D. Kosobudsky, N. M. Ushakov, G. Yu. Yurkov *et al* // Neorganicheskie Materialy, Vol. 41, No. 11, 2005, pp. 1330–1335.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

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

В работе изучено влияние способа нанесения электродов на прочность пьезоэлектрической керамики. Рассмотрены методы вакуумного напыления металлов, одностадийного и двустадийного вжигания серебросодержащей пасты. Классифицированы типы разрушения пьезокерамических элементов. Построена зависимость изменения линейных размеров от приложенной силы для каждой партии испытанных пьезоэлементов.

INFLUENCE METHODS OF METALLIZATION ON THE PIEZOCERAMICS STRENGTH

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

The paper studied the effect of metallization method on the piezoelectric ceramics strength. The methods of vacuum deposition, one-step and two-step silver-brazing paste reviewed. The types of destruction of piezoceramic elements classified. The dependence of changes in the linear dimensions of the force applied to each batch tested piezoelectric elements.

Пьезокерамические элементы (пьезоэлементы) в настоящее время являются компонентами многих устройств, используемых в приборостроении, науке, акустике. Процесс создания электродов на поверхности пьезокерамических элементов очень важен, т.к. электрод является основным рабочим узлом, позволяющим работать с пьезоэлементом как с электромеханической системой. В промышленности применяется способ металлизации пьезокерамики путём вжигания серебросодержащих паст под действием высокой температуры.[1] На сегодняшний день наибольшее значение и применение нашли пьезокерамические материалы на основе оксидных фаз со структурой типа перовскита, вследствие чего объектом исследования в данной работе явился пьезокерамический материал ЦТБС-3, широко применяемый в современной гидроакустике. Известно, что свойства пьезокерамических элементов зависят от состава, структуры и технологии изготовления. Немаловажным фактором при изготовлении пьезоэлементов является прочность пьезокерамики. Критерием оценки прочности служит механическое напряжение σ_B, выше которого происходит разрушение материала. На данный момент не установлено зависимости между способом нанесения электродов и прочностью готовых пьезоэлементов.
Развитие процесса разрушения пьезокерамики сходно с другими материалами типа электрокерамики, хрупких горных пород и ферритов, однако наличие существенной зависимости деформации пьезоматериалов от электрического поля расширяет круг внешних воздействий и внутренних причин, которые необходимо учитывать при анализе разрушения.[2]

Эксперимент
Целью работы является определить зависимость прочности пьезоэлементов от способа нанесения электродов.
В работе использовался пьезокерамический материал ЦТБС-3, изготовленный классическим методом твёрдофазных реакций и по параметрам соответствующий отраслевому стандарту «ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические».[5] Согласно данным ОСТа, предел механической прочности должен быть не менее $392 \cdot 10^6$ Н/м^2 при статическом растяжении. Были изготовлены и спечены пресс-заготовки в количестве 30 штук. Спечённые образцы подверглись механической обработке с целью придания заготовкам циллиндрической формы

диаметром 30 мм и высотой 10 мм. Далее образцы подверглись процессу отжига внутренних механических напряжений в камерной печи при температуре 700°С и выдержке 30 минут. На данном этапе было отобрано 10 элементов, сформировавших первую испытательную партию. На них были нанесены электроды методом вакуумного напыления. Оставшиеся элементы были разделены на 2 партии подверглись процессу металлизации путём вжигания серебросодержащей пасты. Процесс вжигания проводился также в камерной печи по режиму, соответствующему вышеприведённому режиму отжига внутренних механических напряжений. Различия между второй и третьей партией заключаются в следующем: элементы второй партии покрывались серебросодержащей пастой, затем сушились при температуре 100°С без предварительного вжигания и затем наносился второй слой. Элементы третьей партии покрывались первым слоем, затем серебро вжигалось, наносился второй слой и серебро вжигалось повторно. Таким образом, мы получили три партии элементов прошедших одну, две и три стадии температурной обработки. Все элементы были наполяризованы и подготовлены для проведения испытаний по определению предела механической прочности на разрыв. В исследовании использовалась машина для испытания конструкционных материалов «TestSystems УТС101-501-У». Полученные данные приведены в таблице 1. Видно, что при увеличении циклов нагрева-остывания увеличивается механическая прочность элементов.

Партия элементов (кол-во циклов нагрева)	Результат испытания, $\cdot 10^6$ Н/м^2
ОСТ	>392
Партия 1 (1)	353,857
Партия 2 (2)	396,319
Партия 3 (3)	410,474

Таблица 1 – результаты измерений предела механической прочности на разрыв

В ходе проведения работы были выделены основные типы разрушения пьезоэлементов. В.П.Зацарицынный [2] классифицирует 5 типов и их комбинации:

- Разрушение по керамике (Тип I)
- Разрушение по клею (Тип II)
- Разрушение по границе «Клей-переходник» (Тип III)
- Разрушение по границе «Клей-электрод» (Тип IV)
- Разрушение по границе «Электрод-керамика» (Тип V)

При выполнении испытаний были выделены следующие типы:

1. Разрушение по керамике. В процессе растягивания произошёл разрыв толщи керамики. Значение, полученное в итоге характеризует прочность керамики. Прочность сцепления серебра с керамикой, серебра с клеем и клея с подложкой превышает полученное значение. (Рисунок 1а)

а) б)

в)	г)

Рис.1 – типы разрушения: а)по керамике, б)по керамике и клею, в)по клею и серебру, г)по керамике, клею и серебру

2. Разрушение по керамике и клею. В данном случае произошёл разрыв керамики в толще, с частичным отрывом клеевого слоя от подложки. Полученное значение характеризует прочность керамики. (Рисунок 1б)
3. Разрыв по клею и серебру. В данном случае произошло отделение части клеевого слоя вместе с серебром. Полученное значение характеризует прочность сцепления серебра с керамикой. (Рисунок 1в)
4. Разрыв по клею, керамике и серебру. В данном случае произошло частичное отслоение серебра, с заметными выколами керамики. Полученое значение характеризует прочность сцепления электродов с керамикой, а также прочность самой керамики. (Рисунок 1г)

Все образцы, подвергшиеся испытаниям, имеют 4 вышеописанных характера разрыва. Явной зависимости между характером разрыва и количеством циклов нагрева-остывания не наблюдается.

Не менее важен характер деформаций, возникающих в пьезоэлементах во время проведения испытаний. Технические характеристики разрывной машины позволяют получить массив данных, снимаемых с датчиков перемещения и силы во время испытания. По этим данным были построены зависимости изменения линейных размеров образца от приложенной силы. Результаты приведены на рисунке 2.

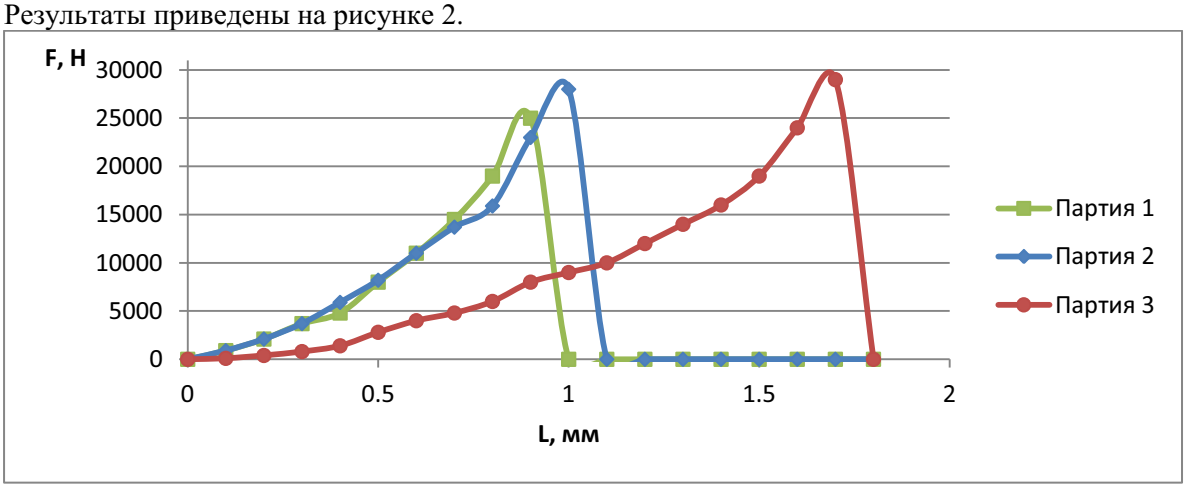


Рис.2 – зависимость изменения линейных размеров от приложенной силы.

Анализ данных свидетельствует о том, что при увеличении количества циклов температурной обработки изменяется как прочность самой керамики, так и характер разрушения пьезоэлемента. Максимальное удлинение образцов первой и второй партии незначительно превышает 1 мм. Картина меняется на третьей партии элементов: при растягивающей силе в 10000 Н, элемент испытывает деформацию, незначительно превышающую 1 мм, минуя это значение, происходит стремительное удлинение до 1.8 мм и разрыв элемента. Таким образом,

при увеличении количества циклов температурной обработки, пьезоэлементы приобретают упругость и способны выдерживать бóльшие нагрузки.
В результате проделанной работы можно сделать вывод: одностадийное вжигание обеспечивает необходимый запас прочности сцепления электродов с керамикой,
повышение циклов нагрева-остывания ведёт к увеличению запаса прочности керамики. Можно использовать для управления механическими и упругими характеристиками пьезоэлементов.

Библиографический список

1. *Батыгин В.Н., Метелкин И.И., Решетников А.М.* - Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. -М.: Энергия, 1973. - 409 с.
2. *Г.Г. Писаренко* – прочность пьезокерамики, Киев Наук думка, 1987, 208с.
3. *В.П. Зацарицынный* – Прочность пьезокерамики, Издательство Ростовского университета, 1978., 208с.
4. *Н. Ашкрофт, Н. Мермин*. - Физика твердого тела -М.: Мир, 1979.
5. *Нестеров А.А., Свирская С.Н., Карюков Е.В., Скрылёв А.В., Малыхин А.Ю., Вотинова Т.А.* – Электрофизические параметры пьезокерамического материала ЦТБС-3, синтезированного с использованием активных прекурсоров, - Ростов н/Д : Современные проблемы науки и образования , № 3 за 2014 год

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЛИОРАНТОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАСТЕНИЙ СВИНЦОМ

С.С. Манджиева[1], Т.М. Минкина[1], М.Ю. Зуева[1], Т.В. Бауэр[1], С.Н. Сушкова[1], Р. Кизилькайя[2], Т. Ашкин[3]

[1]Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1, Россия
[2]Ондокуз Майз университет, 55139, Самсун, Турция
[3]Университет г. Орду, 52200, г. Орду, Турция
e-mail: tminkina@mail.ru

В условиях полевого опыта изучали поступление Pb в растения при загрязнении им чернозема обыкновенного. Внесение в чернозем обыкновенный, загрязненный Pb, мела, цеолитов, органических удобрений и их сочетания позволило ограничить поступление его в яровой ячмень. Установлена более высокая эффективность действия комплексного внесения мелиорантов по сравнению с раздельным их применением. Наибольшее снижение содержание Pb в растениях происходит при совместном внесении 5 кг/м^2 $CaCO_3$ и 5 кг/м^2 навоза в почву.

THE USING OF MELIORANTS TO PREVENT LEAD CONTAMINATION OF PLANTS

T.M. Minkina[1], S.S. Mandzhieva[1], M.Yu. Zueva[1], T.V. Bauer[1], S.N. Sushkova[1], R. Kizilkaya[2], T. Aşkin[3]

[1] Southern Federal University, pr. Stachki 194/1, Rostov-on-Don, 344090, Russia
[2]Faculty of Agriculture, Ondokuz Mayis University, 55139 Atakum, Samsun, Turkey
[3]Science & Plant Nutrition Department, 52200 Ordu, Turkey
e-mail: tminkina@mail.ru

The Pb intake in plants with contaminated ordinary chernozem was studied in the conditions of field experience. Adding chalk, zeolites, organic fertilizers and their combination to the ordinary chernozem, polluted Pb, limit the Pb inflow in spring barley. Higher efficiency of the meliorants combination was established in compared to separate their application. The greatest decrease of the Pb content in plants occurs at joint application of 5 kg/m^2 $CaCO_3$ and 5 kg/m^2 manure.

ВВЕДЕНИЕ. В результате хозяйственной деятельности человека значительная доля поллютантов попадает в почву и прочно в ней удерживается. Загрязнение тяжелыми металлами почв вызывает тревогу не только из-за возможного снижения продуктивности сельскохозяйственных культур, но и в связи с ухудшением качества продукции сельского хозяйства. Таким образом, качество почв в значительной степени определяет качество растительной продукции.

Методы ремедиации загрязненных почв степной зоны не разработаны. Черноземы обыкновенные в основном находятся вне зоны внимания исследователей. Поскольку почвы данного генетического подтипа занимают значительную площадь (в основном в промышленно развитых районах Ростовской области и Краснодарского края, подвергающихся активному антропогенному загрязнению), причем большая их часть находится в сельскохозяйственном использовании, представляется весьма актуальным проведение на них аналогичных исследований. Цель работы – изучить влияние мелиорантов на снижение поступления Pb в зерновые культуры.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Полевой мелкоделяночный опыт был заложен на черноземе обыкновенном, на полях ГСУ «Ростовский». По схеме агроклиматического районирования Ростовской области территория ГСУ «Ростовский» относится к жаркому району с неустойчивым увлажнением с гидротермическим коэффициентом 0,8 - 0,9 и коэффициентом увлажнения 0,6. Климат умеренно-континентальный с амплитудой среднесуточных температур 29,8°С.

Объект исследования – чернозем обыкновенный мощный на лессовидных суглинках, в котором содержание гумуса составляет 3,8 %; $P_2O_{5подв.}$ - 60 мг/кг; $K_2O_{обм}$ – 364 мг/кг; Ca^{2+} - 30,0

ммоль(+)//100г; Mg^{2+} - 4,5 ммоль(+)/100г; $CaCO_3$ – 0,15%; физической глины – 58,0 %; ила – 34,5 %.

Соли Pb вносили раздельно с осени в сухом виде в пахотный горизонт (0-20 см) делянок площадью 1м^2 в форме легкорастворимых ацетатных солей. Дозы внесения металла соотнесены с имеющимся уровнем загрязнения им почв Ростовской области (Экологический атлас…, 2000): Pb – 96 мг/кг. В качестве мелиоративных средств применяли мел (2,5 кг/м^2 и 5 кг/м^2), глауконит (2,5 кг/м^2) и полуперепревший навоз КРС (5 кг/м^2), а также их сочетания. Использование карбонатов и глауконита на исследуемых почвах обусловлено не только их высокими сорбционными свойствами, но имеющимися природными месторождениями мела и цеолита на исследуемой территории.

Опыт был заложен по следующей схеме: 1. Контроль; 2. Металл (Ме); 3. Ме + 2,5 кг/м^2 мела; 4. Ме + 2,5 кг/м^2 мела + 5 кг/м^2 навоза; 5. Ме + 5 кг/м^2 мела; 6. Ме + 5 кг/м^2 мела + 5 кг/м^2 навоза; 7. Ме + 2 кг/м^2 глауконита; 8. Ме + 2 кг/м^2 глауконита + 5 кг/м^2 навоза; 9. Ме + 5 кг/м^2 навоза. Образцы отбирали с глубины 0-20 см.

Исследуемая культура – яровой ячмень (Hordeum sativum distichum) сорта Одесский 100. Для того, чтобы добавленные в почву соли Pb прошли трансформацию, между их внесением и посевом ячменя был выдержан период 8 месяцев.

Агротехника возделывания культуры – зональная. Закладка опытов, проведение наблюдений и учетов, отбор растительных проб проводились в соответствии с методиками полевого опыта (Доспехов, 1968) на базе государственного сортоиспытательного участка (ГСУ) «Ростовский». Образцы растений отбирались в фазу полной спелости ярового ячменя. Повторность опыта – трехкратная.

Тяжелые металлы в растениях определены методом мокрого озоления в смеси кислот HNO_3+HCl (Практикум по агрохимии, 1989) с последующим определением на ААС.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Установлено, что содержание Pb в зерне ячменя на контроле составляет 0,3 мг/кг (табл. 1) и 1,4 мг/кг в стеблях, что отвечает их фоновому содержанию (Закруткин, Шкафенко, 1997; Кузьмич и др., 2000).

Таблица 1. Содержание Pb в различных органах растений ярового ячменя, мг/кг (действие)

Варианты опыта	зерно	стебли
Без внесения металла	0,3	1,4
Металл (Ме)	2,5	8,8
Ме + глауконит	1,84	6,82
Ме + навоз	1,72	6,44
Ме + глауконит + навоз	1,74	7,17
Ме + мел 2,5 кг/м^2	1,33	6,81
Ме + мел 5 кг/м^2	1,38	6,44
Ме + мел 2,5 кг/м^2+ навоз	0,96	5,22
Ме + мел 5 кг/м^2+ навоз	0,54	4,72
$НСР_{05}$	0,44	1,45

Внесение Pb в чернозем обыкновенного отразилось на содержании металла в растениях (табл. 2). Содержание Pb в ячмене, выросшем на загрязненной почве, составило 2,5 мг/кг в зерне и 8,8 мг/кг в соломе. Накопление металла растениями привело к загрязнению растительной продукции. Содержание Pb в зерне увеличилось в 8 раз и превышало ПДК данных элементов в 5 раз соответственно (ПДК Pb в ячмене - 0,5 мг/кг) (Медико-биологические требования, 1990). Установлено (Кузьмич и др., 2000), что отрицательное действие тяжелых металлов на продукционный процесс начинается с концентраций, превышающих нормальную в 3-10 раз.

Внесение в загрязненный Pb чернозем обыкновенный мела, цеолитов, органических удобрений и их сочетания позволило ограничить поступление его в яровой ячмень. Действие мелиорантов математически значимо различалось с загрязненной почвой, что свидетельствует об их эффективности (табл. 2). Сравнивая действие мелиорантов при их раздельном внесении можно отметить, что глауконит и навоз изменяли концентрацию Pb в растениях слабее, чем

мел. Количество Pb в зерне ячменя уже в первый год использования мела уменьшилось на 50%. Различия в накоплении металлов ячменем при внесении 2,5 и 5% дозы мела были математически недостоверными.

Меньшая эффективность действия цеолита, по-видимому, связана как невысокой селективностью его по отношению к Pb, так и с медленной кинетикой их взаимодействия в карбонатных почвах. В работах (Дабахов и др, 1998; Черных и др., 1995; Лебедева и др., 1994; Sun et al., 2012) показано существенное ограничение подвижности тяжелых металлов в почве и поступление их в растения лишь при внесении цеолита, а также навоза в дозах 100 т/га и выше. Поэтому в рекомендациях по снижению токсичности загрязненных тяжелыми металлами почв (Определение степени токсичности…, 1985) предлагается использование высоких доз органических удобрений (100-150 т/га).

Установлена более высокая эффективность действия комплексного внесения мелиорантов по сравнению с раздельным их применением (табл. 2). Так, на вариантах с мелом и его внесении с навозом получено зерно, содержащее Pb в пределах ПДК данного элемента Наибольший мелиоративный эффект оказало сочетание двойной дозы мела и навоза. Добавление органических веществ к глаукониту и мелу способствует увеличению количества центров, прочно фиксирующих металлы. На почвах, загрязненных Pb, разница между действием мела и его сочетании с навозом в содержании поллютанта в растениях была достоверной, что связано с его высокой комплексообразующей способностью с органическим веществом.

Таким образом, получено достоверное увеличение содержание Pb в стеблях и зерне ячменя при загрязнении по сравнению с контролем и последующее достоверное снижение содержания металла при внесении мелиорантов. Наиболее эффективным сорбентом, снижающим содержание Pb в растениях, является совместное внесение 5 кг/м^2 $CaCO_3$ и 5 кг/м^2 навоза.

Работа выполнена при финансовой поддержки Министерства образования и науки РФ, проект № 5.885.2014/К.

Литература

1. Дабахов М.В., Соловьев Г.А., Егорова В.С. Влияние агрохимических средств на подвижность Pb и Cd в светло-серой лесной почве и поступление их в растения // Агрохимия. - 1998. - № 3. - С. 54-59.

2. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. - М.: Колос, 1968. - 336 с.

3. Закруткин В.Е., Шкафенко Р.П. Некоторые аспекты распределения свинца в почвах и растениях агроландшафтов Ростовской области // Тяжелые металлы в окружающей среде: Матлы межд. симпозиума. - Пущино, 1997. - С. 110–117.

4. Кондрахин И.П. Алиментарные и эндокринные болезни животных. - М.: Агропромиздат, 1989. - 256 с.

5. Кузьмич М.А., Графская Г.А., Хостанцева Н.В. Влияние известкования на поступление тяжелых металлов в растения // Агрохимический вестник. - 2000. - №5. - С. 28-29.

6. Лебедева Л.А., Амельянчик О.А., Лебедев С.Н., Графская Г.А., Мохамед Ф., Копылова Е. Биологические свойства дерново-подзолистой почвы, загрязненной тяжелыми металлами // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах. - М.: МГУ, 1994. - С. 202-211.

7. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. - М., 1990. - 54 с.

8. Определение степени токсичности загрязненных металлами почв и некоторые способы ее оценки / ред. Д.б.н. В.В. Крючков. - Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1985. - 52 с.

9. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 304 с.

10. Черных Н.А., Овчаренко М.М., Поповичева Л.Л, Черных И.Н. Приемы снижения фитотоксичности тяжелых металлов // Агрохимия. - 1995. - №9. - С. 101-107.

11. Экологический атлас Ростовской области / Под ред. В.Е. Закруткина. - Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. - 120 с.

12. Gonzalez-Nacez R., Alba M.D., Orta M.M., Vidal M., Rigol A. Remediation of metal-

contaminated soils with the addition of materials – Part I: Characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates // Chemosphere . 2011. № 85. P. 1511–1517.

13. Sun Yu., Sun G., Xu Y., Wang L., Lin D., Liang Xu., Shi X. *In situ* stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite // Journal of Environmental Sciences 2012. N. 24(10). P. 1799–1805.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ СТЕКЛОДОБАВОК

М.А. Мараховский, А.Е. Панич, А.А. Нестеров, В.А. Мараховский

Научное конструкторско-технологическое бюро « Пьезоприбор» Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону, ул.Мильчакова 10
e-mail: piezo@sfedu.ru

В работе исследована возможность снижения температуры спекания пьезокерамического материала за счёт введения стеклодобавок. Подобраны составы стеклодобавок вводимых в фазу системы ЦТС. Определён оптимальный состав и концентрация стеклодобавок в составе целевой фазы. Обозначены потенциальные области применения полученных материалов.

RESEARCH THE POSSIBILITY OF OPTIMIZING THE PROCESS OF SINTERING PIEZOCERAMIC WITH GLASS SUPPLEMENTS

M.A. Marakhovskiy, A.E. Panich, A.A. Nesterov, V.A. Marakhovskiy

Scientific Design and Technology Bureau "Piezopribor" Southern Federal University, Rostov-on-Don, 10 str.Milchakova 10
e-mail: piezo@sfedu.ru

We have studied the possibility of lowering the sintering temperature of the piezoceramic material by introducing glass additives. Picked up the glass composition of additives introduced into the phase of PZT. Definitely an optimal composition and concentration of additives in the glass composition of the target phase. Identify potential areas of application submissions received.

На сегодняшний день большинство современных пьезопреобразователей выполнено из материалов основанных на фазах кислородно-октаэдрического типа. Среди этих материалов наиболее популярна пьезокерамика системы ЦТС, технологией получения которой является метод твердофазных реакций (МТФР).

Всеобщей тенденцией в пьезокерамическом материаловедении является снижение температуры спекания. Снижение температуры спекания позволяет снизить энергозатраты при нагревании печей и сократить выброс вредных паров тяжелых металлов в атмосферу производственных помещений (свинца, висмута) в процессе спекания пьезокерамики.

Основной целью исследования была разработка способа спекания прессзаготовок, изготовленных из порошков пьезофаз системы ЦТС при относительно низких температурах (до 1000 °С). Снижение температуры спекания образцов предполагалось достичь за счёт изменения механизмов первичной и вторичной рекристаллизации, а также роста зёрен. В работе использован приём, связанный с переходом от спекания, контролируемого диффузией, к спеканию в присутствии жидкой фазы [1, 2, 3]. Состав последней подбирался с учётом того, что наиболее низкоплавкий компонент системы практически не растворяется в кристаллической пьезофазе, тогда как последняя, растворима в высокотемпературной жидкости [1, 2, 4, 5].

В качестве модельного объекта для апробации предлагаемого приёма была выбрана фаза $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Ti_{0,45}Zr_{0,53}Cd_{0,01}W_{0,01}O_3$. Её выбор был продиктован относительно простым составом для легированных фаз системы ЦТС. Для выполнения условия растворения пьезофазы в жидкости её состав подбирался с учётом данных по составам систем, которые ранее использовались для выращивания монокристаллов фаз кислородно-октаэдрического типа [6, 7, 8]. В результате анализа литературных данных установлено, что одним из возможных вариантов растворителей в данном случае могут быть относительно низкотемпературные составы систем $Me^{I}{}_xO_y$ – $Me^{II}{}_xO_y$ (где Me^{I} p – элемент 5-го или 6-го периода (Sb, Te, Pb, Bi и т.д.), а Me^{II} – d – элемент 4 – 6-го периодов. На основании анализа систем, содержащих Bi_2O_3 [8], а также описанных выше принципов подбора состава расплава, в работе в качестве высокотемпературного растворителя целевой пьезофазы предложен ряд составов системы

Bi_2O_3 – CdO – NiO, близких к эвтектическому (содержание Bi_2O_3 не менее 40 моль. %), имеющих температуру плавления ниже 900 °С. Это создаёт технологическую предпосылку для спекания прессзаготовок из предварительно синтезированного порошка пьезофазы в интервале температур 900 – 1000 °С.

Использованный механизм процесса спекания в присутствии жидкой фазы основан на перекристаллизации сегнетофазы, что существенно снижает влияние концентрации и типа неравновесных дефектов, формирующихся в порошках при различных методах его синтеза и диспергирования, на ЭФП и МП.

При изготовлении контрольных образцов в условном составе стеклофазы $Bi_8Cd_xNi_3O_{15+x}$ варьировалось значение x в пределах от 1 до 3, а его массовая доля в системе от 0,01 до 0,02 (таблица 1). Режимы синтеза порошка фазы определялись методами ТГА и ДТА исходя из температуры и полноты термической деструкции $SrCO_3$.

В таблице 1 приведены составы легкоплавких фаз и их массовые доли в исследованных системах.

Таблица 1 – Состав стеклофазы и её содержание в шихте.

Условный состав стеклофазы		$Bi_8Cd_3Me_3O_{18}$ вариант 1	$Bi_8Cd_2Me_3O_{17}$ вариант 2	$Bi_8CdMe_3O_{16}$ вариант 3
Номер партии	Содержание стеклофазы в шихте, масс.%			
	1.1., 1.2., 1.3*	1,0	1,0	1,0
	2.1., 2.2., 2.3	1,5	1,5	1,5
	3.1., 3.2., 3.3	2,0	1,9	2,0

**Вторая цифра относится к брутто составу добавки*

В качестве прекурсоров синтеза были выбраны оксиды свинца (II), титана (IV), циркония (IV), кадмия, вольфрама (VI) и карбоната стронция. Помол прекурсоров осуществляли в планетарной мельнице (Planetary Millpulverisette 5 Fritsch). Определение времени и полноты завершения синтеза продукта реакции (при выбранных температурах термообработки прессзаготовок) осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA.

Из полученных данных видно (рисунок 1), что результат синтеза зависит от состава и массовой доли легкоплавкой добавки в системе. Большинство получаемых после синтеза образцов многофазны. Исключение составляет только состав 3.2, рентгенограмма которого не содержит не только отражений, характерных для фаз со структурой типа шеелита, но и свидетельствует об образовании только фаз со структурой типа перовскита, принадлежащих морфотропной области системы ЦТС (тетрагональной и ромбоэдрической фаз с близкими объёмами элементарных ячеек).

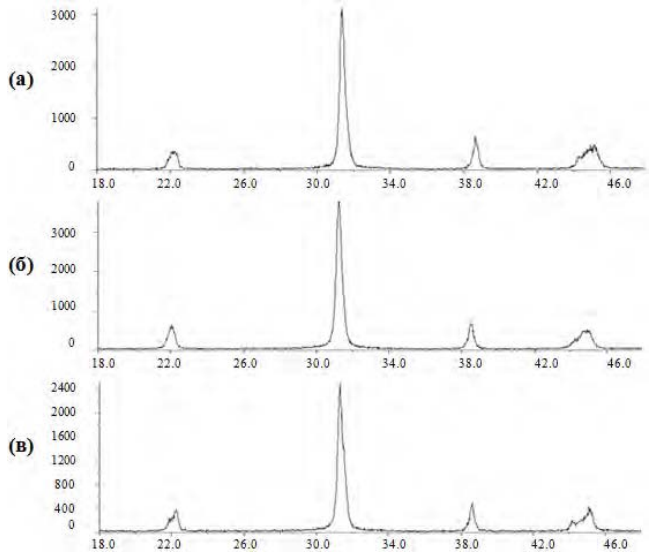


Рисунок 1 – РФА составов синтезированной шихты материала а) состав 1.2; б) состав 3.2; в) состав 3.3

Из порошка синтезированного пьезокерамического материала прессовали цилиндрические заготовки, которые обжигали в диапазоне температур 900 – 1150 °С в засыпке из смеси цирконата свинца и PbO. Линейные размеры образцов для исследований соответствовали ГОСТ 12370-80.

Изменение состава системы отражается и на ЭФП получаемых материалов (таблица 2), поляризаци. которых осуществлялb на установке «ПВС-2». При этом условия для каждого образца подбирали индивидуально с учётом анализа данных по диэлектрическому и механическому гистерезису пьезокерамических образцов. В таблице 2 приведены литературные данные по ЭФП пьезокерамики ЦТС-36 – наиболее близкой по составу сегнетофазы с полученным в данной работе материалам [9].

Таблица 2 – ЭФП исследованных пьезокерамических образцов материалов, полученных при температуре спекания 1000 °С

ЭФП, ед.изм	Номер контрольной партии (таблица 1)									
	1.1	2.1	3.1	1.2	2.2	3.2	1.3	2.3	3.3	ЦТС-36
$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	1870	1900	1940	1910	1890	1850	1890	1880	1850	650-800
tgδ,%	1,5	1,9	2,1	2,2	1,9	1,9	2,1	1,8	1,7	3,0
d_{31},пКл/Н	145	135	130	150	165	180	160	155	150	90-150
d_{33},пКл/Н	365	330	320	390	440	460	400	380	375	240
Q_m	64	67	71	69	63	60	65	70	76	60-100
V_1^E, м/с	3080	3150	3190	3020	2980	2950	3040	3110	3150	3200-3350
$\rho_{ср}$, г/см^3	7,55	7,52	7,48	7,46	7,50	7,50	7,49	7,54	7,51	7,60-7,90

Из полученных данных ЭФП следует, что значения пьезомодулей d_{31} и d_{33} в значительной степени определяются концентрацией оксида кадмия в жидкой фазе. Так как ионы кадмия входят в состав основного пьезоматериала можно предположить, что между высокотемпературной жидкостью и пьезофазой в системе, в процессе синтеза последней, а также при спекании прессзаготовок, устанавливается равновесие. Смещение этого равновесия в ту или иную сторону приводит либо к снижению доли ионов кадмия в пьезофазе (при низкой концентрации CdO в жидкости), либо к частичному ионному обмену $Pb^{2+} \rightarrow Cd^{2+}$ (при значительной мольной доле CdO в добавке).

Как видно из данных таблицы 2, максимальными значениями пьезомодулей d_{31}, d_{33} характеризуется состав 3.2. Дальнейшее увеличение содержания в системе добавки условного состава $Bi_8Cd_2Me_3O_{17}$, способствует увеличению диэлектрической проницаемости керамики при одновременном снижении величин d_{31} и d_{33}. В связи с этим, указанный состав жидкой фазы, а также его массовая доля в системе, для исследованных высокотемпературных жидкостей могут быть признаны оптимальными.

Микроструктура ряда керамических образцов, полученных в присутствии высокотемпературных расплавов, представлена на рисунке 2. Результаты электронной микроскопии подтверждают предположение, согласно которому при отклонении от оптимального состава и количества высокотемпературного растворителя в системе происходят изменения ЭФП. В одном случае формируются нестехиометрические фазы системы $Pb_{0,95}Sr_{0,05}Ti_{0,46}Zr_{0,54}O_3 – WO_3$ (составы 1.1, 2.1 и 3.1) образующие дефектность пьезофазы (по позиции А) повышающую скорость вторичной рекристаллизации (рисунок 2 – 1.1 – 1.3), в другом случае происходит изменение катионного состава в позиции (А) целевой фазы (составы 1.3, 2.3 и 3.3) активизирующего процессы первичной рекристаллизации, что изменяет состав высокотемпературной жидкости (рисунок 2 – 1.3 – 3.3).

Таким образом, при переходе, например, от образца 3.2 к образцу 3.3 происходит совокупность изменений, связанных с уменьшением объёма элементарной ячейки пьезофазы и величины её спонтанной поляризации, а также формированием нового типа микроструктуры керамики, что способствует появлению у образцов новой совокупности электрофизических параметров [2].

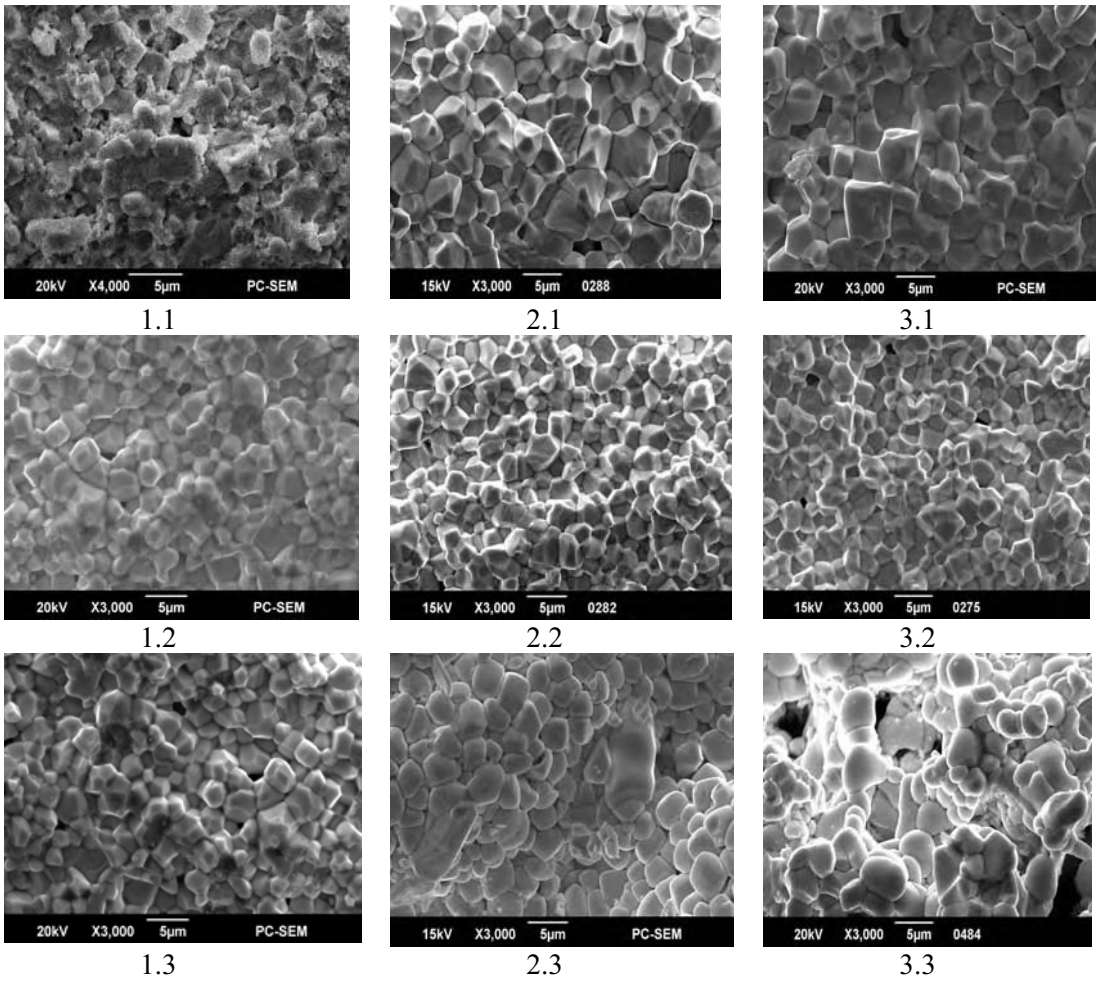


Рисунок 2 – Микроструктура сколов керамических образцов полученных при температуре спекания 1000 °С (номера партий соответствуют таблицам 1 и 2). Порошки сегнетофаз для изготовления прессзаготовок синтезированы в рамках МТФР.

Пьезокерамические материалы, полученные с использованием легкоплавких добавок, благодаря сниженной до 1000 °С температуре спекания могут быть использованы для изготовления монолитных многослойных преобразователей с низким управляющим напряжением, применяемых при изготовлении пьезоактюаторов. Технология изготовления таких преобразователей объединяет процесс вжигания токопроводящих электродов и процесс спекания пьезокерамики, что требует использования специальных дорогостоящих Pt-Pd токопроводящих паст (температура вжигания до 1200 °С). Снижение температуры спекания пьезокерамического материала позволяет использовать в многослойных преобразователях менее дорогие Ag-Pt токопроводящие пасты взамен Pt-Pd.

Список литературы

1. *Нестеров А.А., Панич А.А.* Технология синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз. Р-н-Д.: Изд. ЮФУ, 2010. 226 с.

2. *Нестеров А.А., Панич А.А.* Современные проблемы материаловедения керамических пьезоматериалов. Р-н-Д. Изд. ЮФУ, 2010. 226 с.

3. *Пинес Б.Я*. Кинетика спекания дисперсных порошков. ФММ. 1963. 16. №4. с. 557 – 566.

4. Мараховский М. А., Нестеров А.А. Влияние стеклодобавок на параметры пьезоматериалов. Инженерный вестник Дона. 2010. №3.

5. Нестеров А. А., Панич А.А., Свирская С.Н., Криков В.В, Васильев И.В., Мараховский М.А. Формирование пьезокерамических каркасов в присутствии небольших количеств стеклофаз. Современные проблемы науки и образования. 2011. № 5.

6. *Шолохович М.Л., Дугин В.Э., Крайзман И.Л.* Авторское свидетельство № 875890 (СССР). Расплав для выращивания сегнетоэлектрических монокристаллов метаниобата свинца. БИ. 1983.

7. *Соболева Л.В.* Выращивание новых функциональных монокристаллов. ФИЗМАТЛИТ, 2009. 248 с.

8. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинников В.Т*. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов. Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54-59.

9. ОСТ 110444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группы Э10. 1988. 141с.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, РЕЛАКСОРОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНОАКТИВАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИХ

А.И. Миллер
Научно–исследовательский институт физики Южного федерального университета
milleriada@mail.ru
Россия, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194.
milleriada@mail.ru

Аннотация.

Установлено, что: в многокомпонентной системе $(Pb_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x(Nb_{2/3}Mg_{1/3})_z(Ni_{2/3}Nb_{1/3})_mTi_yO_3$. образуются области с различным характером проявления сегнетоэлектрических свойств: классических сегнетоэлектриков, сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, сегнетоэлектриков-релаксоров. Эти области установлены на основе анализа диэлектрических спектров твердых растворов; совместное проведение операций механоактивации прекурсоров и спекания феррита висмута методом «закалки» приводит к исчезновению экстремумов диэлектрической проницаемости в интервалах температур (273÷550)К и частот 25 Гц ÷ 1 МГц; с механоактивационными явлениями в функциональных материалах на основе сегнетоэлектриков-релаксоров связано возрастание диэлектрической проницаемости и повышение пьезосвойств твердых растворов. диаграммы состояний систем на основе мультиферроика феррита висмута вида $(1-x)BiFeO_3$-$xATiO_3$ (A=Pb, Ca, Sr, Ba, Cd $0<x\leq0.5$, $\Delta x=0.1$) характеризуются развитием последовательных превращений, связанных с изменением симметрии элементарной ячейки и формированием гетерофазных областей, сопровождающимся экстремумами макрооткликов соответствующих твердых растворов.

TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF FUNCTIONAL MATERIALS WITH PARTICIPATION OF FERROELECTRIC, RELAXORS AND MULTIFERROIC, ELECTRICAL PROPERTIES AND MECHANICAL ACTIVATION EFFECTS IN THEM

A.I. Miller, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko.
Research Institute of Physics, Southern Federal University
milleriada@mail.ru
Russia, Rostov-on-Don, pr. Strikes, 194.
milleriada@mail.ru

Annotation.

It is found that: in a multicomponent system $(Pb_{0,95}Ba_{0,05})$ $(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x$ $(Nb_{2/3}Mg_{1/3})_z(Ni_{2/3}Nb_{1/3})_mTi_yO_3$ a region with different character display ferroelectric properties: classical ferroelectric, ferroelectrics with a diffuse phase transition, relaxor ferroelectrics. These areas are set based on the analysis of the dielectric spectra of solid solutions; Joint operations mechanoactivation precursors and sintering bismuth ferrite by "tempering" leads to the disappearance of the extrema of the dielectric constant in the temperature range (273 ÷ 550) K and 25 Hz ÷ 1 MHz; With mechanical activation phenomena in functional materials based on ferroelectric relaxors associated increase in the dielectric constant and improving the piezoelectric properties of solid solutions; State diagrams of systems based on multiferroic bismuth ferrite type $(1-x)$ $BiFeO_3$-$xATiO_3$ (A = Pb, Ca, Sr, Ba, Cd $0<x\leq0.5$, $\Delta x = 0.1$) are characterized by the development of successive transformations associated with the change in the symmetry of the unit cell and the formation of heterophase regions, accompanied by extremes of macroscopic parameters corresponding solid solutions.

Введение.

Традиционно определяющими являются направления, связанные с исследованием веществ с различным характером проявления сегнетоэлектрических свойств (классических сегнетоэлектриков, сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, сегнетоэлектриков-

релаксоров), а также сред, сочетающих сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения (мультиферроиков). Ужесточившиеся требования современной техники, а также необходимость модернизации и технологического развития реального сектора экономики Российской Федерации побуждают исследователей к расширению ассортимента функциональных материалов электронной техники и поиску путей их создания с востребованными практикой сочетаниями параметров. В этой связи актуальным представляется установление закономерностей формирования фазовых состояний (фазовой картины), диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств, управляемых внешними воздействиями (в том числе, механоактивирующими приемами), выступающими, в частности, в роли технологических параметров, многокомпонентных систем твердых растворов (ТР) с участием сегнетоэлектриков, релаксоров, мультиферроиков, что и стало целью этой работы.

Объекты исследования.

- ТР четырехкомпонентной системы $(Pb_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x(Nb_{2/3}Mg_{1/3})_z(Ni_{2/3}Nb_{1/3})_mTi_yO_3$. Система изучена тремя разрезами: I разрез: x=0.0842÷0.1052, y=0.25÷0.4, m=0.1266÷0.1604, z=0.3892÷0.4844, исследовательский концентрационный шаг, Δy=0.025; II разрез: x=0.0873÷0.1091, y=0.25÷0.4, m=0.2532÷0.3165, z=0.2595÷0.3244, исследовательский концентрационный шаг, Δy=0.025; III разрез: x=0.0904÷0.1130, y=0.25÷0.4, m=0.3798÷0.4726, z=0.1298÷0.1644, исследовательский концентрационный шаг, Δy=0.025;
- ТР бинарных систем на основе феррита висмута с титанатами щелочноземельных металлов $(1-x)BiFeO_3$-$xATiO_3$ (A=Ba, Pb, Sr, Ca, Cd), $0<x\leq0.5$, Δx=0.1;
- керамики, полученные с применением метода высокоэнергетического помола (ТР четырехкомпонентной системы $(Pb_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x(Nb_{2/3}Mg_{1/3})_z(Ni_{2/3}Nb_{1/3})_mTi_yO_3$ (PZN-PMN-PNN-PT), феррит висмута, $BiFeO_3$; бессвинцовая керамика на основе $LiNbO_3$).

Твердотельные состояния объектов: дисперсно-кристаллические вещества (шихты, синтезированные порошки, измельченные поликристаллы), керамики.

Методы исследования.

Все образцы получены методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Механоактивацию исходных прекурсоров и шихт (механических смесей исходных компонентов) проводили с использованием планетарной мельницы АГО-2 [1] (Институт химии и механохимии твердого тела СО РАН, г. Новосибирск).

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием отфильтрованного CoK_α-излучения. Расчёт параметров (линейных – *a, c,* углового – α, объёма – *V* элементарной ячейки) производили по стандартным методикам.

Определение измеренной плотности образцов, $\rho_{изм}$, осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане, расчет рентгеновской плотности, $\rho_{рентг}$, производили по формуле: $\rho_{рентг} = 1.66\times M/V$ (*M*вес формульной единицы в граммах, *V*–объем перовскитной ячейки в $Å^3$), а относительной, $\rho_{отн}$, –по формуле $(\rho_{изм/}\ \rho_{рентг})\times100\%$.

Данные электронной микроскопии получали на сканирующем электронном микроскопе марки JSM-T20 фирмы "JEOL". Гранулометрический анализ порошков проводился на приборе MicroSizer 201.

Удельную поверхность определяли газоадсорбционным методом по десорбции азота [2] анализатором NOVA 1200e.

Электрофизические параметры (относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных, $\varepsilon/\varepsilon_0$, и поляризованных, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, образцов; пьезомодули, d_{ij}, пьезочувствительности g_{ij} коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p, механическую добротность Q_M) рассчитывали в соответствии с методикой ГСССД МЭ 183 – 2011 на основе измерений с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B и YE2030A d_{33} METER. Комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* при T=(23÷700) С и f=(25÷10^6) Гц определяли с помощью LCR–метра E7-20.

Экспериментальные результаты, обсуждение.

На рис. 1 (а-в) представлены термочастотные зависимости релаксорных керамик, полученных при различных температурах спекания ($T_{сп.}$). На всех зависимостях заметна дисперсия относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) как до фазового перехода (ФП), так и в

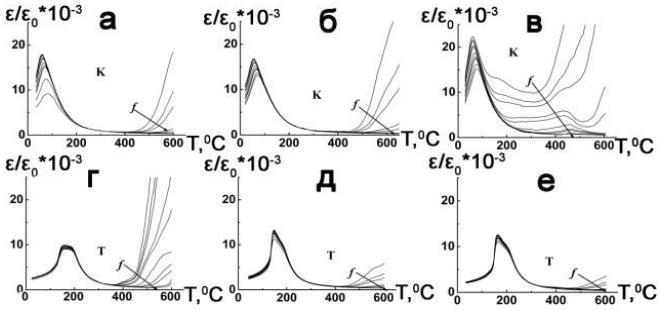


Рис. 1 Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) неполяризованных образцов от температуры при разных частотах (*f*) измерительного электрического поля.

момент ФП, а при увеличении частоты измерительного поля максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ размывается, снижается и смещается в более высокотемпературную область, что говорит о сохранении релаксорного состояния при всех $T_{сп.}$. С ростом $T_{сп.}$ глубина дисперсии ($\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$) меняется немонотонно (рис. 1.а), её значения минимальны при $T_{сп.}$ = 1200^{0}C, здесь же располагается максимум

температурного сдвига $\varepsilon/\varepsilon_0$ по частоте (ΔT_m), параметры размытия (δ_γ, $\gamma_{дифф}$) немонотонно снижаются.

На всех зависимостях в параэлектрической области заметен, особенно резкий при низких частотах, рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ (при T~(400÷600)^{0}C), обусловленный, вероятно, частичным восстановлением Nb^{5+}, возникновением вакансий в подрешетке кислорода и, как следствие, ростом электропроводности. Кроме того, при $T_{сп.}$=1200^{0}C вблизи основного ФП T~(130÷320)^{0}C развивается дополнительный дисперсионный процесс, по-видимому, связанный с упорядочением и формированием дислокаций и точечных дефектов, возникающих при ФП. На рис.1 (г-е) показаны аналогичные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, характерные для сегнетоэлектриков с размытым ФП. Дисперсия заметна в низкотемпературной области, а вблизи ФП (до него) отсутствует, затем появляется в момент ФП и существует до T=195^{0}C, после чего исчезает. Сам ФП эволюционирует от сильно размытого ($T_{сп.}$=1180^{0}C) до четкого, λ-образного ($T_{сп.}$=1200^{0}C), и далее опять размытого

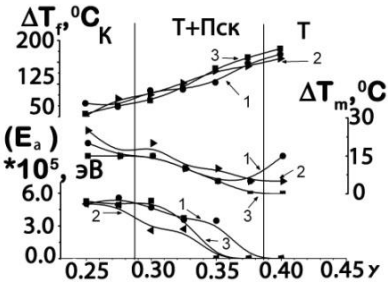


Рис. 2 Зависимость Ea, ΔT_m, T_f, от x при разных $T_{сп.}$(Фазы: К - кубическая, ПСК - псевдокубическая, Т - тетрагональная).

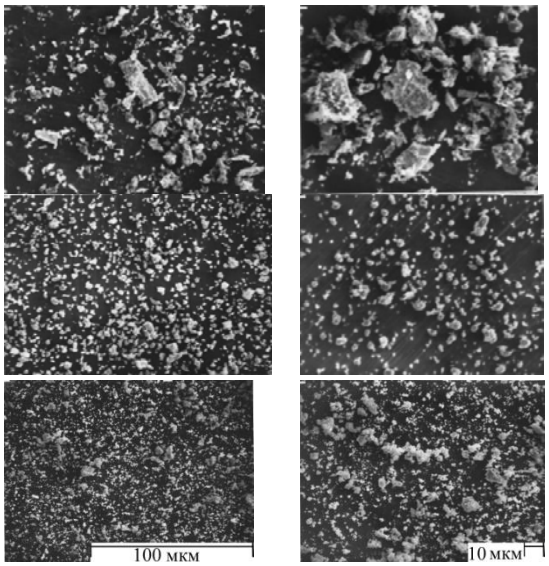


Рис. 3 Фотографии микроструктуры частиц феррита висмута при различном времени механоактивации прекурсоров (1 – 0 мин., 2 – 10 мин., 3 – 20 мин.; при увеличении: а) – 740 кратном, б) – 1400 кратном).

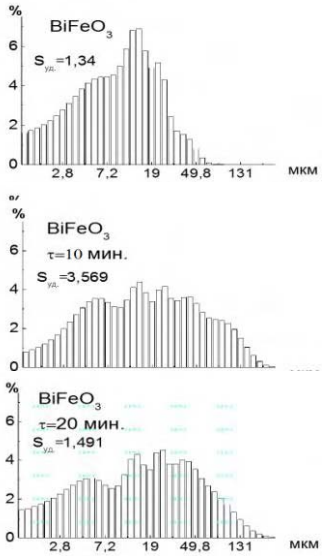


Рис. 4 Данные гранулометрического анализа феррита висмута и удельная поверхность частиц, $S_{уд.}$, м^2/г.

(T$_{сп.}$=1220^{0}C). Анализ представленных диэлектрических спектров показывает, что глубина дисперсии ($\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$), ΔT_m и параметры размытия минимальны в керамиках, спечённых при $T_{сп.}$=1180^{0}C (рис.1.б).

Вычисленные по экспериментальным данным параметры релаксации представлены на рис.2. Видно, что при всех $T_{сп.}$ с ростом x (содержание $PbTiO_3$) температура Фогеля-Фулчера (T_f) растет, сдвиг температурного максимума (ΔT_m) и энергия активации (E_a) уменьшаются. Последняя в монофазной К области уменьшается слабо, а при появлении ПСК фазы скорость ее снижения резко возрастает, что свидетель-

ствует об увеличении вклада движения межфазных границ. И, наконец, в сегнетожесткой Т области, где релаксация отсутствует, E_a закономерно стремится к нулю.

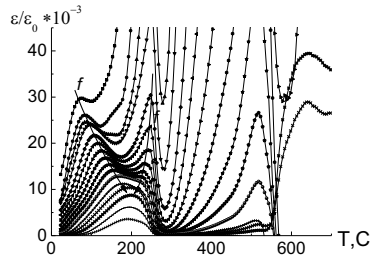


Рис. 5 Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры $BiFeO_3$, полученного без использования механоактивирующих приемов

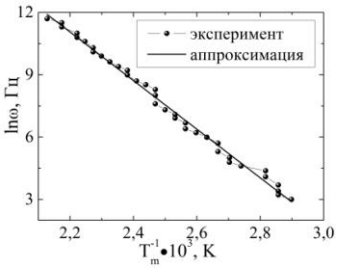


Рис. 6 Выполнение закона Аррениуса в керамике $BiFeO_3$ по данным, полученным из зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(\omega)$.

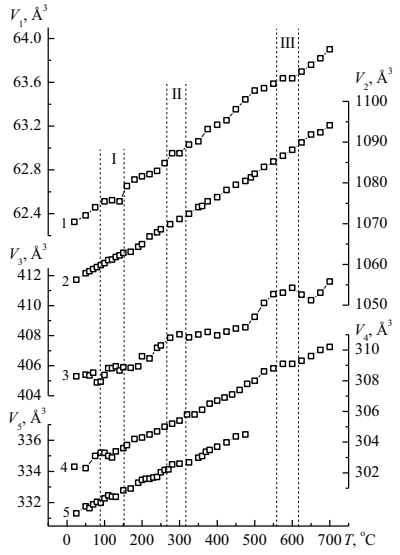


Рис. 7 Зависимости объемов ячейки от температуры: $BiFeO_3$ (1), $Bi_{25}FeO_{40}$ (2), $Bi_2Fe_4O_9$ (3), Fe_2O_3 (4), Bi_2O_3 (5). Пунктирными линиями выделены области инварного эффекта в $BiFeO_3$.

Наименьшие E_a присущи составам с $T_{сп.}=1200^0$C, что, вероятно, связано с более высокой степенью совершенства структуры за счет ее меньшей дефектности, экранирующей электрическое поле и препятствующей росту доменов.

На рис. 3. показаны фотографии микроструктуры частиц феррита висмута при различном времени механоактивации прекурсоров (1 – 0 мин., 2 – 10 мин., 3 – 20 мин.; при увеличении: а) – 740 кратном, б) – 1400 кратном).

На рис. 3. показаны фотографии микроструктуры частиц феррита висмута при различном времени механоактивации прекурсоров (1 – 0 мин., 2 – 10 мин., 3 – 20 мин.; при увеличении: а) – 740 кратном, б) – 1400 кратном). Видны (рис. 3. 1а), б)) крупные частицы немеханоактивированной шихты феррита висмута. При десятиминутной механоактивации (рис. 3. 2а), б)) порошинки заметно уменьшаются. При дальнейшем увеличении времени механоактивации начинается процесс самоорганизации (рис. 3. 3а), б)) частиц, выражающийся в образовании конгломератов.

На рис. 4 представлены данные гранулометрического анализа и удельной поверхности феррита висмута при различных временах механоактвации. Видно, что при применении метода механоактивации можно наблюдать усреднение размеров гранул, в том числе, за счет их укрупнения (рис. 4.б). Стоит отметить, что подобное явление приводит к увеличению удельной поверхности частиц. Дальнейшее увеличение времени механоактивации (рис. 4.в) практически не изменяет гранулометрический состав, но приводит к снижению значения удельной поверхности частиц практически к первоначальному состоянию.

С использованием механоактивационных приемов удалось принципиально изменить диэлектрические свойства $BiFeO_3$.

На рис. 5 показаны зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T)|f $BiFeO_3$, полученного без использования механоактивирующих приемов. Видно, что в керамике в окрестности (77÷227)°С формируются два сильно дисперсионных и релаксационных максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$. При этом более низкотемпературный характеризуется размытием, снижением и сдвигом в высокотемпературную область $\varepsilon/\varepsilon_0$ при увлечении f (глубина дисперсии $\Delta\varepsilon_m$=85%, где $\Delta\varepsilon_m=(\varepsilon_{m(0,02кГц)}-\varepsilon_{m(1МГц)})/\varepsilon_{m(0,02кГц)}$*100%). Второй максимум при Т~(247÷267)°С с увеличением f смещается в область меньших температур (см. стрелки на рис.1). По мере повышения f оба максимума сближаются и, в итоге, при f= 80КГц сливаются в один, сильно размытый.

Для описания процесса диэлектрической релаксации в температурном диапазоне (77÷227)°С были построены зависимости $\ln\omega(1/T_m)$ (рис.6), где T_m – температуры экстремумов на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0$(T), измеренных на частоте $f=\omega/2\pi$.

Как видно из представленного рисунка, участок удовлетворяет закону Аррениуса, с энергией активации E_a=1.007 эВ и средним временем преодоления потенциального барьера $\tau=1{,}06*10^{-16}$с. По порядку величин, вычисленные параметры характерны для процессов Максвелл-вагнеровской релаксации, которые, как правило, связаны не только со структурными превращениями, а обусловлены и изменениями на уровне зеренного строения объектов. Релаксация такого вида обусловлена наличием микронеоднородностей в составе диэлектрика.

Таблица 1

Температурные интервалы аномалий объема ячейки $BiFeO_3$, примесных фаз, образующихся при его получении, и исходных оксидов.

Соединения	Температуры аномалий объема ячейки, °С					
$BiFeO_3$	110÷140	280÷300	375	425	500	575÷600
Fe_2O_3	75÷125	320÷340				575÷600
Bi_2O_3	70÷130	200÷230	270÷325	425÷473		
$Bi_{25}FeO_{40}$	150÷170					650÷675
$Bi_2Fe_4O_9$	80, 110÷190	280÷400				600÷650

На рис. 8 показаны результаты проведенных высокотемпературных исследований – $BiFeO_3$, исходных оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , а также примесных соединений $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, образующихся при получении $BiFeO_3$, позволившие установить корреляцию между температурами аномального поведения объема ячейки феррита висмута и указанных соединений (табл. 1).

Таким образом, анализ консолидированных результатов показывает, что мы имеем дело не просто с соединением «$BiFeO_3$», а, по существу, с естественнокомпозиционной структурой на базе, как минимум, пяти Bi- и Fe-содержащих соединений. Именно поэтому, все бифуркации (неустойчивые состояния), свойственные им, находят свой отклик в макросвойствах анализируемого мультиферроика.

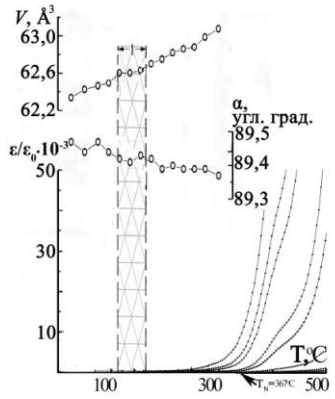


Рис. 8 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости феррита висмута, полученного комбинированным методом, с применением механоактивации прекурсоров, объема, *V*, и угла, α, его ромбоэдрической ячейки.

Как видно из рис. 7, температурные интервалы постоянства объема (90÷160)°С у феррита висмута, полученного по обычной керамической технологии, и у гематита (Fe_2O_3) и оксида висмута практически совпадают (у $BiFeO_3$ немного шире). У феррита висмута, полученного комбинированным методом, инварный эффект сдвинут в область более высокой температуры. Коэффициент температурного расширения у феррита висмута, полученного по ОКТ $\beta=4{,}17*10^5$ K^{-1}, а у полученного комбинированным методом - $\beta=4{,}49*10^5$ K^{-1}. Так как симметрия ячейки не изменяется, эти эффекты связаны, скорее всего, с изменением дефектной структуры. При «закалке», вероятно, некоторые дефекты замораживаются, дефектная структура становится менее подвижной, и с увеличением температуры происходит лишь тепловое расширение образца.

Для исключения не СЭ вкладов в $\varepsilon/\varepsilon_0$ $BiFeO_3$ были использованы методы механоактивации шихт при синтезе $BiFeO_3$ и «закалка» образцов в процессе охлаждения их от $T_{сп.}$ до комнатной температуры, позволившие исключить примеси $Bi_2Fe_4O_9$, Fe_2O_3, Bi_2O_3 и уменьшить содержание $Bi_{25}FeO_{40}$ до ~ 4%.

Анализ температурных зависимостей структурных параметров показывает, что образцы феррита висмута, полученные комбинированным методом, имеют более монотонный характер, что свидетельствует о более высокой степени структурного совершенства объектов. Вместо трех областей проявления инварного эффекта, характерных для немодифицированного феррита висмута, при изменении технологии остается лишь один, что

связано с подавлением структурных перестроек, обусловленных присутствием примесных фаз. Хорошо видно, что указанные изменения структурных параметров радикальным образом проявляются в термочастотном поведении $\varepsilon/\varepsilon_0$ при температуре < 327°C: на несколько порядков снижается дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$, отсутствуют ранее описанные максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$ (рис. 8).

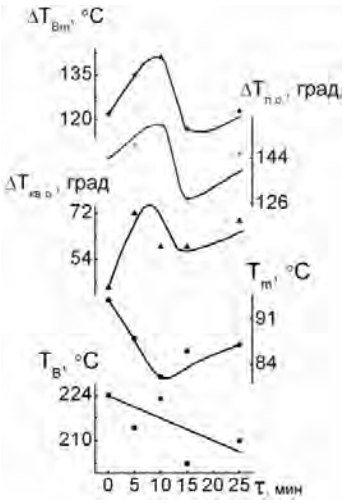


Рис. 9 Зависимости параметров закона К-В СЭР от длительности механоактивации ($T_{сп.}$=1200^{0}C).

Таким образом, установлено, что на нестабильное поведение диэлектрической проницаемости $BiFeO_3$ оказывают влияние межслоевые, межфазные и внутрифазовые перестройки, которые не сопровождаются сменой симметрии ячейки. Накопление свободных зарядов на поверхностях раздела приводит к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, известных под названием Максвелл-вагнеровская релаксация.

Определены режимы получения феррита висмута со стабильными диэлектрическими свойствами в высокотемпературной области. Сделано предположение, что с применением механоактивации, призванной уменьшить размеры и увеличить объемную площадь реагирующих веществ, и «закалки», способной «заморозить» дефекты и устранить эффект инконгруэнтного плавления, влияние областей проявления инварного эффекта уменьшается. Таким образом, большее количество вещества вступает в полноценную реакцию и не выпадает в виде аморфных фаз.

На рис. 9 представлены зависимости параметров закона К-В от длительности механоактивации для ТР с участием сегнетоэлектриков-релаксоров. Видно, что все характеристики ведут себя не монотонно, с формированием экстремумов при τ = 10 мин.

Наблюдаемое может быть объяснено следующим. Известно [8], что особенности СЭР связаны с их композиционной и структурной неоднородностью, приводящей к образованию полярных нанодоменов (нанокластеров) в неполярной матрице. Они возникают при T_B, которая существенно выше T_m. Таким образом, максимальная T_B при τ = 10 мин. свидетельствует о том, что в этих ТР устойчивость кластеров полярной фазы максимальна. Известно также, что для классических СЭ вблизи T_m соблюдается линейный закон К-В, для СЭР этот закон не выполняется, а зависимость $\varepsilon(T)$ подчиняется квадратичному закону К-В.

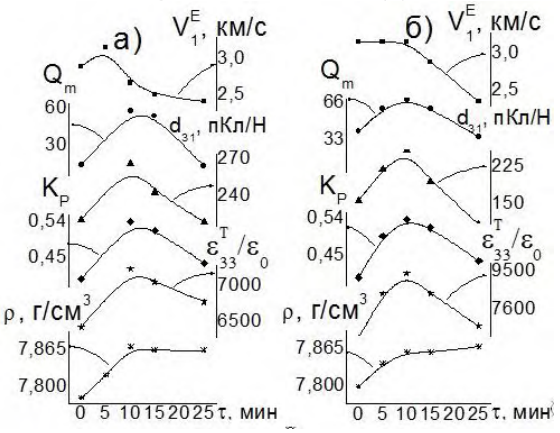


Рис. 10 Зависимости основных электрофизических характеристик ТР, полученных при различных $T_{сп.}$ (а) – 1180^{0}C, б) – 1200^{0}C).

При τ = 10 мин. зависимость T_m (τ) проходит через минимум, не вызывая существенных изменений на зависимости T_B (τ). Такое поведение может быть связано с минимумом энергии активации процесса релаксации для таких керамик [9]. Помимо областей, которые описываются линейным и квадратичным законами К-В, существует и $\Delta T_{п.о.}$ (не поддающаяся описанию этих законов). Поведение ΔT_{Bm} и $\Delta T_{п.о.}$ имеют схожие зависимости с $\Delta T_{кв.о.}$ Увеличение ΔT_{Bm} и $\Delta T_{п.о.}$, вероятно, обусловлено повышением однородности керамики, что проявляется в увеличении плотности спёков [10].

На рис. 10 представлены зависимости основных электрофизических характеристик ТР, полученных при $T_{сп.}$ равных 1180^{0}C (а) и 1200^{0}C (б) от времени механоактивации. Видно, что все электрофизические характеристики ведут себя практически одинаково для всех $T_{сп.}$.

Все (за исключением скорости звука (V^E_1)) увеличиваются до τ=10 мин., а далее уменьшаются. Ранее [11] было показано, что при этом времени механоактивации были

получены ТР, не имеющие пирохлорной фазы. Отметим, что при увеличении τ в целом растет плотность (ρ) для всех ТР, полученных при разных $T_{сп.}$, и достигает 98% от теоретической.

Несмотря на схожесть поведения указанных зависимостей, наблюдаются и различия. Так, V^E_1 при $T_{сп.}=1180^0$C с увеличением τ возрастает, претерпевает максимум при τ=5 мин., а далее снижается, сначала с большой (до τ=15мин.), а затем с небольшой скоростью (до τ=25 мин.).Для ТР, полученных при более высокой температуре ситуация в целом схожа, но наблюдается стабильное поведение этого параметра до τ=10 мни., затем эти значения падают.

Заметны различия в поведении ρ указанных ТР. Так, для ТР, полученных при $T_{сп.}=1180^0$C, при увеличении τ растет ρ. Для ТР, полученных при $T_{сп.}=1200^0$C, ρ растет до τ=5 мин., затем при дальнейшем увеличении τ до 10 мин. остается такой же, при 15 мни. снижается, и далее опять растет.

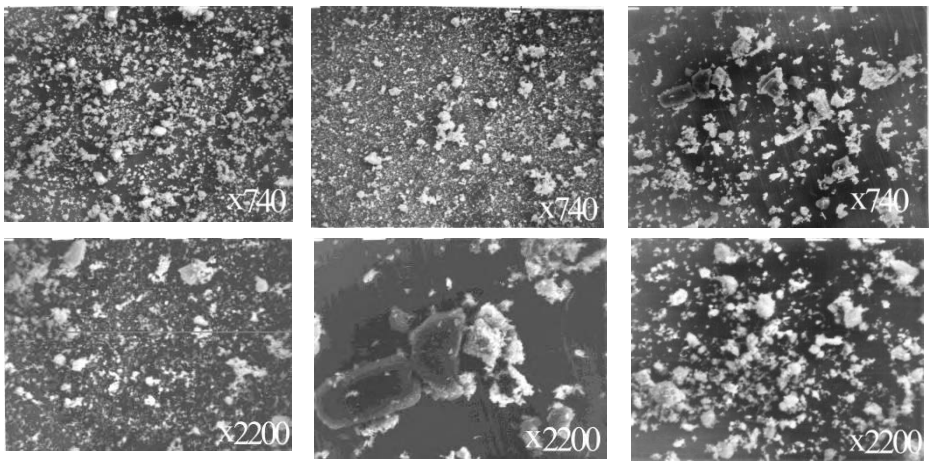


Рис. 11 Фрагменты микроструктуры шихт ТР системы на основе $LiNbO_3$ (сверху вниз: τ=0, τ=10, τ=20)

Стоит отметить, что значения механической добротности (Q_m) и относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^T_{11}/\varepsilon_0$) выше для ТР с $T_{сп.}=1200^0$C, но ниже значения пьезомодуля d_{31}.

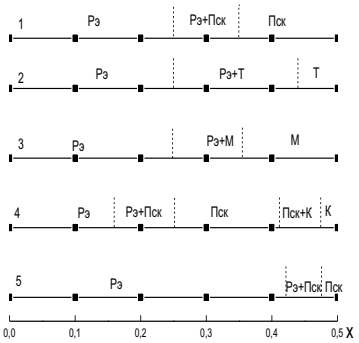


Рис. 12 Фазовые диаграммы систем: 1- $BiFeO_3$-$BaTiO_3$, 2 - $BiFeO_3$-$PbTiO_3$, 3 - $BiFeO_3$-$CaTiO_3$, 4 - $BiFeO_3$-$CdTiO_3$, 5 - $BiFeO_3$-$SrTiO_3$

На рис. 11 представлены фрагменты микроструктуры шихт ТР системы на основе $LiNbO_3$ без механоактивации, с механоактивацией 10 мин., с механоактивацией 20 мин. Видно, что с применением механоактивации частички материала разрушаются и становятся более мелкими. Дальнейшее увеличение времени механоактивации приводит к самоорганизации частиц в конгломераты. Применяя метод механоактивации, нам удалось снизить температуры синтеза на 300 град. и спекания на 50 град. Получена высокоплотная керамика.

На рис. 12 представлены фазовые диаграммы систем, характеризующие закономерности фазообразования ТР: Рэ→Рэ+Пск→Пск (1), Рэ→Рэ+Т→Т (2), Рэ→Рэ+М→М (3), Рэ→Рэ+Пск→Пск→Пск+К→К (4), Рэ→Рэ+Пск→Пск (5).

В табл. 2 представлены значения электрофизических параметров, полученные для пьезоактивных ТР, которые экстремальны в окрестностях морфотропных областей и сопоставимы со свойствами сегнетожёстких пьезоматериалов. Как видно из рис.12 и табл. 2, диаграммы характеризуются развитием последовательных превращений, связанных с изменением симметрии элементарной ячейки и формированием гетерофазных областей, сопровождающимся экстремумами макроотклико в соответствующих ТР. Присутствие же магнитного упорядочения делает ТР перспективными и для применений в магнитоэлектрических преобразователях, устройствах памяти энергонезависмиой магнитоэлектрической памяти и других элементах спинтроники.

Таблица 2

Электрофизические характеристики ТР $0.7BiFeO_3$-$0.3BaTiO_3$ и $0.7BiFeO_3$-$0.3PbTiO_3$ при комнатной температуре

$\varepsilon/\varepsilon_0$	tg δ	Кр	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ*м/Н	Qm
595	0,0866	0,28	37	8,44	47
221	0,1728	0.26	25	14.4	75

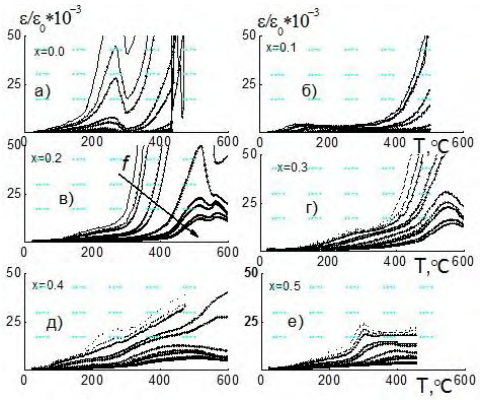


Рис. 13 Зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры в частотном диапазоне 25Гц ≤ *f* ≤ 1МГц для ТР составов системы (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$ (0.0≤x≤0.5)

На рис. 13, в качестве примера, представлены зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры в частотном диапазоне 25Гц ≤ *f* ≤ 1МГц для ТР составов системы (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$ (0.0≤x≤0.5). Видно (рис. 9. б), что даже небольшое введение количества $BaTiO_3$ в систему стабилизирует $\varepsilon/\varepsilon_0$ в температурном интервале (0÷400)°С. С увеличением концентрации титаната бария до 20%, наблюдается образование максимумов в высокотемпературной области (рис. 9 в). На более низких частотах они сливаются в один. В области 200°С наблюдается размытие $\varepsilon/\varepsilon_0$. С дальнейшим увеличением количества $BaTiO_3$ максимум сдвигается в область более низких температур (рис. 9 г, д, е) и становится сильнорелаксирующим.

Отметим, что сложный характер зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|f$ для ТР всех изученных систем, несомненно, является следствием их богатого фазового наполнения, присутствия примесных фаз и повышенной электропроводности керамик.

Основные результаты и выводы.

- **Для многокомпонентной системы PZN-PMN-PNN-PT (+5%Ba) с участием сегнето-электриков-релаксоров:**

- определены регламенты синтеза и спекания ТР; установлены корреляции диэлектрических характеристик с фазовым и химическим составом;

- выявлен ряд особенностей дисперсионных характеристик ТР, отличающихся термочастотным поведением, и определены интервалы выполнения линейного и квадратичного закона Кюри-Вейсса; найдены температуры Бёрнса. Установлено, что с ростом концентрации сегнетожёсткого компонента протяжённость переходной области (между выполнением линейного и квадратического законов) сокращается;

- выявлено, что усложнение фазовой картины системы в релаксорной области за счет появления новых фаз, фазовых состояний, областей сосуществования тех и других, а также пространственная неоднородность керамик обусловливают недебаевскую природу диэлектрических спектров и приводят к более сложным типам релаксационных процессов с несимметричным распределением времен релаксации, а при больших содержаниях $PbTiO_3$ в системе – к наличию нескольких, часто перекрывающихся, релаксорных процессов, количество которых возрастает по мере продвижения вглубь системы;

- установлены корреляции энергии активации релаксационного процесса, соответствующего переходу сегнетоэлектрик – релаксор – классический сегнетоэлектрик, и фазового состава керамик. Определено, что снижение энергии активации в окрестности концентрационного структурного перехода в исследованных многокомпонентных системах твёрдых растворов, особенно ярко проявляющееся в присутствии низкосимметрийных фаз, обусловлено повышенной дефектностью морфотропной области за счет большого количества межфазных и доменных границ;

- определены температурные и механоактивационные регламенты изготовления керамик системы. Сделано заключение о том, что лучшими пьезосвойствами обладают составы, полученные при $T_{сп.}=1200^0$С с τ = 10 мин, при этом в наибольшей степени выражены релаксационные процессы, связанные с устойчивостью кластеров полярной фазы керамики.

● **Для мультиферроика $BiFeO_3$:**

- установлено, что на нестабильное поведение диэлектрической проницаемости феррита висмута оказывают влияние межслоевые, межфазные и внутрифазовые перестройки в нём и в его примесях, что приводит к накоплению свободных зарядов на поверхностях раздела таких фаз, и, как следствие, к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, то есть Максвел-Вагнеровской релаксации;

- показано, что в процессе оптимизации технологических регламентов возможно получение феррита висмута со стабильными диэлектрическими свойствами в высокотемпературной области. Установлено, что с применением механоактивации, призванной уменьшить размеры частиц и увеличить поверхностную площадь реагирующих веществ, и «закалки», способной «заморозить» дефекты и устранить эффект инконгруэнтного плавления, большее количество вещества вступает в полноценную реакцию и не выпадает в виде аморфных фаз.

● **Для бессвиновой сегнетопьезоэлектрической керамики на основе $LiNbO_3$:**

- установлено, что, применяя метод механоактивации, можно получать высокоплотные бессвинцовые материалы на основе $LiNbO_3$ без участия дорогостоящего сложного метода горячего прессования.

● **Для бинарных систем на основе феррита висмута с титанатами щелочноземельных металлов:**

- установлено, что небольшое введение титанатов щелочноземельных металлов, стабилизирует относительную диэлектрическую проницаемость в температурном интервале от 0 до 400°C. Показано, что значения электрофизических параметров, полученные для пьезоактивных ТР, сопоставимы с аналогичными сегнетожесткими материалами, а присутствие магнитного упорядочения делает их перспективными для применений в магнитоэлектрических преобразователях, устройствах магнитоэлектрической памяти и других элементах спинтроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части 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 литературы

1. Avvakumov, E.G. Patent RF. No.1584203A1, B O2 C17/08. Planetary mill./ E.G. Avvakumov, A.M. Potkin, V. Bertznyak / M. Publ. 18.06.87.

2. Буянова Н.Е., Определение удельной поверхности твердых тел хромотаграфическим методом десорбции азота/ Н.Е. Буянова, А.Н. Карнаухов // Новосибирск: Институт катализа СО РАН. 1971. с.5.

3. Kumar, M. Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived $BiFeO_3$ ceramics. / M. Kumar, K.L. Yadav, G.D. Varma // Materials Letters. 2008. V.62. P. 1159-1161.

4. Farhadi, S. Bismuth ferrite ($BiFeO_3$) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions./ S. Farhadi, M. Zaidi // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. V. 299. P. 18-25.

5. Xu, J.-H. Low-temperature synthesis of $BiFeO_3$ nanopowders via a sol-gel method. / J.-H. Xu, H. Ke, D.-Ch. Jia, W. Wang, Yu. Zhou // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V.472. P. 473-477.

6. He, X. Synthesis of pure phase $BiFeO_3$ powders in molten alkali metal nitrates. / X. He, L. Gao // Ceramics International. 2009. V.35. P. 975-978.

7. Mazumder, R. Spark plasma sintering of $BiFeO_3$. / R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, A. Sen // Mat. Res. Bul. 2009. V. 44. P. 555-559.

8. Samara, G.A. The Relaxational properties of Compositionally Disordered ABO_3 Perovskites. / G.A. Samara // J. Phys.: Condens Matter. 2003. V. 15. P. R367–R411.

9. Миллер А.И., Гусев А.А., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.. Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов многокомпонентной системы, включающей сегнетоэлектрики-релаксоры, приготовленных из механоактивированных исходных смесей. / А.И. Миллер, А.А. Гусев, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Сб.-к трудов XIV Меж-

дународного, междисциплинарного симпозиума “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (ODPO-14). 2012. С. 30-34.

10. Миллер, А.И. Влияние механоактивации на электроактивные свойства твердых растворов с участием сегнетоэлектриков-релаксоров. / А.И. Миллер, А.А. Гусев, М.В. Таланов, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Сб.-к. материалов Российско-Украинского Международного симпозиума "Аномальные свойства твердых растворов из морфотропной области многокомпонентных окислов, содержащих 3d-металлы". 2011. С. 40-53.

11. Миллер, А.И. Эволюция диэлектрических спектров механоактивированных релаксорных материалов. / А.И. Миллер, А.А. Гусев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // Сб.-к. материалов XLV Школы ПИЯФ РАН, Гатчина по "Физике конденсированного состояния" (ФКС-2011). 2011. С. 121.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

С.А. Митченко[1,2], Т.В. Краснякова[1,2], Д.В. Никитенко[1]
[1]*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 70, ktv_@list.ru*
[2]*Луганский университет имени Тараса Шевченког. Луганск, ул. Оборонная, 2*

Предварительная механообработка соли KCl в вибромельнице формирует на поверхности твердого тела активные состояния, вызывающие реакции нуклеофильного замещения галогена в алкилиодидах RI: RI + KCl → RCl + KI. Указанными активными центрами являются вакансии в анионной подрешетке кристалла KCl. Благодаря локальному положительному заряду они поляризуют связь $C^{\delta+}$-$I^{\delta-}$, стабилизируют отщепляющийся I^- в виде примесного иона и облегчают атаку узлового Cl^- на атом углерода с регенерацией новой анионной вакансии. Гибель активного центра происходит в результате переноса электрона с примесного I^- на анионную вакансию с образованием F-центров, зафиксированных методом ЭПР.

MECHANICAL GENERATION OF CATALYTIC ACTIVE SITES ON SURFASE OF SOLYDS

S.A. Mitchenko[1,2], T.V. Krasnyakova[1,2], D.V. Nykytenko[1]
[1]*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, 70 R. Luxemburg Str., Donetsk, ktv_@list.ru*
[2]*Taras Shevchenko Lugansk University, 2 Oboronna Str., Lugansk*

Mechanical pretreatment of KCl salt in a microvibromill generates active states on the surface of the solid, causing the reaction of nucleophilic substitution of halogen in alkyl iodides RI: RI + KCl → RCl + KI. These active sites are vacancies in the anion sublattice of KCl crystal. Due to a local positive charge they polarize $C^{\delta+}$-$I^{\delta-}$ bond in RI, stabilize the cleaved off I^- as impurity ion and facilitate lattice site Cl^- attack on the carbon atom with the regeneration of a new anion vacancy. Decay of the active centers proceeds in a result of electron transfer from the impurity ions I^- onto anion vacancies to form F-centers, which were recorded by ESR.

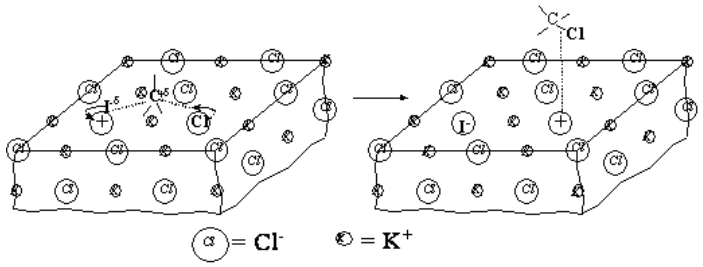
Явление гетерогенного катализа, т.е. ускорения химических реакций при контакте реагентов с поверхностью твердых тел известно давно. Однако до настоящего времени нет единой теории гетерогенного катализа. Важную роль в развитии теоретических представлений сыграло предложенная Тейлором в 20-х годах прошлого века концепция, связывающая каталитическую активность твердых тел с наличием активных центров. Согласно представлениям об активных центрах, в каталитическом процессе участвует не весь катализатор, а только небольшая его часть, представляющая собой поверхностные атомы кристаллической решетки, обладающие повышенным уровнем энергии. Поэтому активные центры катализаторов обычно ассоциируют с дефектами поверхности кристаллов. Однако отождествление активных состояний с дефектами решетки не решает основного вопроса, возникающего в теории активных центров: остается неясным, какой из множества дефектов поверхности является каталитически активным. Проблема усугубляется тем, что их равновесная концентрация при традиционных способах приготовления катализаторов оказывается пренебрежимо малой для идентификации природы активных состояний.

В этой связи весьма перспективными представляются механохимические методы приготовления катализаторов: механическая обработка твердых тел позволяет создавать на поверхности катализаторов сверхравновесную концентрацию дефектов, которые являются метастабильными благодаря заторможенной подвижности в твердых телах после прекращения механического воздействия, т.е. в пост-эффекте. Это, с одной стороны, открывает возможности идентификации активных состояний, а с другой – позволяет их целенаправленно генерировать.

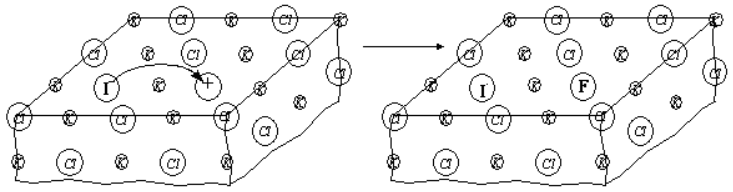
Мы нашли, что предварительная механообработка соли KCl в вибромельнице приводит к формированию катализатора реакции нуклеофильного замещения галогена в алкилиодидах RI (RI = Me, Et) на поверхности соли.

$$RI + KCl_{MA} \rightarrow RCl + KI.$$

Реакция протекает в отсутствие непрерывной механической обработки, при комнатной температуре, и в нее вовлекаются 3-4 приповерхностных слоя измельченной соли. На необработанной или отрелаксировавшей в течение года соли реакция не идет. Оказалось, что роль активных центров здесь выполняют вакансии в анионной подрешетке кристалла KCl, генерируемые предварительной механообработкой соли. Анионные вакансии имеют эффективный положительный заряд и могут оказывать электрофильное содействие нуклеофильному замещению: их роль заключается в поляризации связи C-I и связывании уходящей группы – иодид-иона. Стехиометрическим следствием превращения RI в RCl является появление новой анионной вакансии и примесного иодид-иона в анионной подрешетке KCl.



Гибель активного центра, т.е. отравление катализатора, осуществляется путем переноса на вакансию электрона с примесного иодид-иона с образованием *F*-центра – это представляется возможным, поскольку анионная вакансия и примесный иодид-ион расположены вблизи друг друга.



В кинетике реакции проявляются два вида активных состояний. Можно полагать, что центры I вида – это “свободные” анионные вакансии, а центры II вида – анионные вакансии, связанные с вакансиями в катионной подрешетке – бивакансии. В рамках такого предположения следовало ожидать, что получаемые из моновакансий *F*-центры в силу высокосимметричного локального кристаллического поля будут характеризоваться изотропным *g*-фактором и, следовательно, симметричной линией ЭПР-сигнала. Парамагнитные центры, образующиеся из бивакансий, должны находиться в локальном кристаллическом поле более низкой симметрии: имеется выделенное направление. Это должно проявляться в анизотропии *g*-фактора, характерной для локального поля аксиальной симметрии.

Действительно, образование *F*-центров в матрице KCl в результате протекания реакции замещения зафиксировано методом ЭПР. Отметим, сама механическая обработка KCl не приводит к образованию в заметной концентрации парамагнитных центров; последние возникают лишь вследствие реакции активированной соли с субстратом. Как и ожидалось, ЭПР-сигнал парамагнитных центров, получаемых в реакции на активных состояниях I вида, имеет симметричный вид с *g*-фактором, равным 2.0000, а образующихся в реакции, проведенной селективно на центрах II вида – характерный анизотропный вид с $g_{\|}$=2.0011 и $g_{\perp}$=2.0001.

Таким образом, точечные дефекты кристаллической решетки, возникающие на поверхности хлорида калия в результате его механической обработки, способны выступать в качестве активных центров реакции замещения галогена в алкилиодидах.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ.

А. С. Михейкин[1,2], В. П. Дмитриев[1,2], В. И. Торгашев[2], Ю. И. Юзюк[2], В. М. Таланов[3], А.А. Буш[4]

[1]Швейцарско-норвежские линии Европейского центра синхротронного излучения, а/я 220, 38043, Гренобль, Франция
[2]Физический факультет, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
[3]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Ростовская область 346428, Россия
[4]Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 117464 Москва, Россия

Низкотемпературные исследования с помощью высокоразрешающей порошковой дифракции синхротронного излучения проведены для некоторых членов семейства твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ с $x \leq 0{,}1$ до температуры в 5 К. В твердом растворе $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$ ниже 64 К впервые обнаружена тетрагональная фаза с соотношением параметров элементарной ячейки $c/a < 1$. Обнаруженная фаза анти-изоструктурна к известной тетрагональной фазе $NiCr_2O_4$. Анализ длин связей позволил установить, что ведущую роль в формировании этой фазы играют искажения и наклоны кислородных октаэдров CrO_6.

HIGH PRESSURE SYNCHROTRON X-RAY POWDER DIFFRACTION STUDY OF $Ni_{1-x}Cu_xCr_2O_4$ SOLID SOLUTIONS.

A. S. Mikheykin[1,2], V. P. Dmitriev[1,2], V. I. Torgashev[2], Yu. I. Yuzyuk[2], V. M. Talanov[3], A. A. Bush[4]

[1] Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF, BP 220, 38043 Grenoble, France
[2] Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russia
[3] The South Russia State Polytechnical University, Novocherkassk, Rostov Region 346428, Russia
[4] Moscow State Institute of Radio-Engineering, Electronics, and Automation (Technical University), 117464 Moscow, Russia
E-mail: a.mikheykin@sfedu.ru

A low-temperature high-resolution powder diffraction study has been carried out on a system of $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ solid solutions with $x \leq 0{,}1$ down to 5 K. The tetragonal phase ($I4_1/amd$) c $c/a < 1$ was experimentally observed in Ni 0.9 Co 0.1 Cr 2 O 4 below 64 K. The new phase is anti-isostructural to the well-known tetragonal phase of $NiCr_2O_4$. The oxygen octahedra distortion plays a primary role in the formation of the tetragonal phase with $c/a < 1$.

Введение

Хорошо известно, что в оксидных шпинелях ионы кислорода создают слабое кристаллическое поле. Поэтому необходимо рассматривать только низкоспиновые конфигурации *d*-орбиталей, а искажения следует ожидать, когда тетраэдрическую позицию *A* занимает d^5, d^6, d^8 или d^9 катион переходного металла. Известны примеры подобного поведения - хромиты никеля [1-3] и меди [1, 3]. В результате снятия вырождения энергетических уровней электронов у Ni^{2+} (d^8) в тетраэдрическом поле, происходит удлинение полиэдра, приводящее к искажению кристаллической структуры хромита в целом. Для иона Cu^{2+} (d^9) ситуация выглядит иначе: снятие вырождения способствует сжатию тетраэдра. В твердом растворе $Ni_{1-x}Cu_xCr_2O_4$ конкуренция между этими двумя типами искажений приводит к появлению у состава с параметром $x = 0{,}15$ орторомбической фазы уже при комнатной температуре.

Хромит кобальта — ферримагнитный состав со структурой нормальной шпинели, обладающий двумя взаимодействующими друг с другом магнитными подсистемами. Он испытывает ряд магнитных фазовых превращений ниже 100 К [4-6]. При этом для иона Co^{2+} (d^7)

в тетраэдрическом окружении ионов кислорода эффект Яна-Теллера не ожидается и структура $CoCr_2O_4$ остается кубической вплоть до 5 К. Таким образом, информация о фазовых превращениях твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$, в которых реализуется принципиально иной тип конкуренции, представляет практический интерес с точки зрения понимания роли кооперативного эффекта Яна-Теллера в сложном взаимодействии между спиновой, орбитальной и фононной подсистемами в структурах типа шпинели.

Эксперимент

Керамические образцы твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ получены в результате стандартной твердофазной реакции. Гомогенизированная смесь оксидов, $x{\cdot}CoO+(1-x){\cdot}NiO+Cr_2O_4$, отжигалась при температуре 1650 K три часа, после чего прессовалась в таблетки и подверглась повторному отжигу при температуре 1800 K в течение двух часов. В результате были получены поликристаллические образцы с параметром x = 0; 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,1.

Низкотемпературные порошковые дифракционные измерения были выполнены с использованием синхротронного излучения в два этапа. Первая часть экспериментальной работы выполнена на Швейцарско-Норвежской линии Европейского Центра Синхротронного Излучения (BM01A-SNBL, ESRF, г. Гренобль, Франция). Тщательно измельченные образцы в стеклянном капилляре диаметром 0,2 мм помещались в монохроматизированный пучок синхротронного излучения с длиной волны λ = 0,682396 Å, ограниченный щелями в поперечном сечении до размеров 300×300 мкм^2. Двумерная дифрактограмма регистрировалась плоским пиксельным детектором Pilatus2M (Dectris). Температура образца плавно менялась от 350 до 90 К с помощью открытой системы Oxford Cryostream700+ со скоростью 360 градусов в час. Регистрация двумерных порошковых дифракционных картин происходила в непрерывном режиме в интервале 2θ = 1 –56^o. Время экспозиции составляло 10 секунд, вращение капилляра за время экспозиции — 10 градусов. Типичный температурный шаг ΔT между экспозициями составил, таким образом, 1,4 К в диапазоне 120–350 К. В диапазоне 90–120 К охлаждение образца постепенно замедлялось, в связи с чем параметр ΔT уменьшался. Расстояние между образцом и детектором, наклон плоскости детектора и длина волны монохроматизированного излучения уточнялись с помощью эталонного порошкового образца LaB_6 (NIST).

Вторая часть эксперимента проходила на станции материаловедения швейцарского источника излучения (SLS-MS, PSI, Villigen, Switzerland). Порошковые рентгенограммы высокого разрешения были получены с использованием синхротронного излучения с длиной волны λ = 0,6204187 Å (энергия фотонов составляла 20 кэВ). Для низкотемпературных (от 100 до 5 К) измерений образцы в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 0,2 мм помещались в криостат Janis. Дифрактограмма регистрировалась с помощью микрополоскового твердотельного кремниевого детектора MYTHEN. Для улучшения статистики и предотвращения влияния возможной преимущественной ориентации капилляры с образцами вращались с частотой примерно 10 Гц в процессе съемки дифрактограмм.

Совмещение двух установок позволило охватить широкий температурный диапазон от 5 до 350 K.

Структура порошковых образцов уточнялась методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного пакета FullProf. Аппроксимация дифракционного профиля осуществлялась с помощью аналитической функции псевдо-Войта, представляющей собой комбинацию функции Лоренца L(2θ) и Гаусса G(2θ).

Результаты

На основе данных порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все образцы хорошо кристаллизованы и принадлежат к структурному типу нормальной шпинели с общим составом AB_2O_4. Образец $Ni_{0,98}Co_{0,02}Cr_2O_4$ содержит порядка 1,3 % примеси NiO.

При температуре выше 310 К структура $NiCr_2O_4$ имеет пространственную группу симметрии *Fd-3m*. В результате фазового перехода при понижении температуры кубическая элементарная ячейка превращается в тетрагональную, и структура описывается центросимметричной пространственной группой симметрии $I4_1/amd$. Фазовый переход в $NiCr_2O_4$ при температуре около 310 К из кубической сингонии в тетрагональную, вызван кооперативным ян-теллеровским искажением кислородных тетраэдров. Дальнейшее искажение структуры до орторомбической с пространственной группой *Fddd* происходит при температуре

около 65 К, что несколько ниже, но очень близко по температуре к магнитному фазовому переходу из парамагнитной в ферримагнитную структуру, происходящему при 74 К. Температура магнитного перехода определена ранее с помощью дифракции нейтронов и измерений намагниченности. Температура структурного перехода практически не изменялась при малом замещении ионов никеля.

Иная ситуация с составом $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$. По мере замещения активного с точки зрения эффекта Яна-Теллера иона Ni^{2+} в тетраэдрических позициях (*A*-позиции) на ЯТ-неактивный ион Co^{2+} температура фазового перехода снижается. С превышением 2 % доли замещенных ионов линия ФП на диаграмме резко смещается в область низких температур. Вплоть до 65 К его структура обладает пространственной группой симметрии *Fd-3m*, ниже которой происходит фазовый переход кубической структуры в тетрагональную с пространственной группой симметрии $I4_1/amd$. Однако, соотношение параметров элементарной ячейки для тетрагональной структуры $c/a < 1$, тогда как для хромита никеля $c/a > 1$. Таким образом, в семействе твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ наблюдается две анти-изоструктурные тетрагональные фазы. Полный набор параметров всех наблюдаемых структур при различных температурах, полученные в результате уточнения, указан в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры твердых растворов $Ni_{0,995}Co_{0,005}Cr_2O_4$ и $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$ при различных температурах.

Образец	$Ni_{0,995}Co_{0,005}Cr_2O_4$			$Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$	
Температура (К)	350	100	20	100	20
Кристаллическая система	Кубическая	тетрагональная	Орторомбическая	Кубическая	тетрагональная
Пространственная группа	*Fd-3m* (№227)	$I4_1/amd$ (№141)	*Fddd*(№70)	*Fd-3m* (№227)	$I4_1/amd$ (№141)
Выбор начала координат	2	2	2	2	2
Z	8	4	8	8	4
a (Å)	8.31843(8)	5.78973(1)	8.18172(2)	8.33052(7)	5.884956(1)
b (Å)	8.31843(8)	5.78973(1)	8.16750(2)	8.33052(7)	5.884956(1)
c (Å)	8.31843(8)	8.53301(2)	8.55307(2)	8.33052(7)	8.315229(2)
Объем элементарной ячейки ($Å^3$)	575.604(17)	286.035(2)	571.552(4)	578.118(15)	287.9789(2)
Ni/Co	8b (3/8;3/8;3/8)	4b (0; 1/4; 3/8)	8a (1/8; 1/8; 1/8)	8b (3/8; 3/8; 3/8)	4b (0; 1/4; 3/8)
B_{iso} ($Å^2$)	0.348(18)	0.1898(36)	0.2005(30)	0.401(14)	0.1708(23)
Cr	16c (0;0;0)	8c (0;0;0)	16d (1/2;1/2;1/2)	16c (0; 0; 0)	8c (0;0;0)
B_{iso} ($Å^2$)	0.229(16)	0.1382(33)	0.1675(25)	0.157(13)	0.1234(21)
O	32e (x; x; x)	16h (0; y; z)	32h (x; y; z)	32e (x; x; x)	16h (0; y; z)
	x=0.23747(25)	y = 0.51629(11)	x = 0.25811(9)	x= 0.23754(19)	y = 0.52328(11)
		z = 0.23272(6)	y = 0.25784(9)		z = 0.23816(10)
			z = 0.26791(6)		
B_{iso} ($Å^2$)	0.554(46)	0.2341(64)	0.2883(58)	0.316(36)	0.2463(55)
R_p (%)	4.91	3.62	2.86	4.52	3.53

Причиной структурных изменений в $NiCr_2O_4$ является деформация кислородных тетраэдров NiO_4. В правильном тетраэдре все ребра одинаковы и все углы между связями О—Ni—О составляют 109,5°. Подобные полиэдры наблюдаются в кубической структуре хромита никеля выше 310 К, также как и в твердых растворах $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ с $x \leq 0{,}02$. В результате орбитального упорядочения тетраэдры искажаются так, что все расстояния между центральным ионом никеля и координирующими его кислородами остаются одинаковыми, а углы между связями О—Ni—О разбиваются на несколько наборов. Так в тетрагональной фазе при 100 К для

$Ni_{0,995}Co_{0,005}Cr_2O_4$ длины связей Ni—O равны 1,96239 A, четыре угла между связями O—Ni—O равны 112,5045° и два угла O—Ni—O по 103,5614°. Для того же твердого раствора в орторомбической фазе при температуре 20 K в результате дальнейшего искажения первая пара углов между связями O—Ni—O равна 112,6453°, вторая – 112,9324°, третья – 103,0223°. Для твердого раствора $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$ при температуре 20 K мы наблюдаем тетрагональную фазу с четырьмя углами между связями O—Ni—O по 109,486° и еще двумя по 109,44°. Это однозначно указывает на то, что тетраэдры по-прежнему удлиняются в результате эффекта Яна-Теллера. Для характеризации искажений полиэдров в структуре шпинелей мы использовали две величины, не зависящие от размеров полиэдров - индекс искажения D и квадратичное удлинение <λ>[7,8]:

$$D = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^{n} \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}, \quad \langle\lambda\rangle = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2,$$

где D – индекс искажения, l_i – расстояние от центрального атома полиэдра до *i-го* координирующего иона, l_{av} – среднее расстояние между центральным ионом и координирующими, <λ> - квадратичное удлинение, l_0 – расстояние между центром и вершинами правильного полиэдра эквивалентного объема. Для правильных полиэдров в кубической фазе индекс искажения равен нулю, а квадратичное удлинение принимает значение единицы. Значения данных индексов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеризация искажений полиэдров для двух анти-изоструктурных тетрагональных фаз в твердых растворах $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$.

Образец	D_{tetr}	D_{oct}	$\langle\lambda\rangle_{tetr}$	$\langle\lambda\rangle_{oct}$
x = 0,005	0	0,00026	1,0053	1,0092
x = 0,1	0	0,00078	1	1,0095

Из таблицы 2 очевидно, что деформации тетраэдров в тетрагональной фазе $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$ пренебрежимо малы, тогда как индекс искажения октаэдров в три раза выше, чем в тетрагональной фазе первого образца. Это ясное указание на ведущую роль наклонов и искажений кислородных октаэдров в формировании тетрагональной фазы с соотношением параметров ячейки $c/a < 1$.

Авторы благодарят Swiss-Norwegian Beamlines at ESRF и Material Science Beamline at SLS(PSI) за предоставленное время на своих линиях. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант No.13-02-12416 ofi m2). Часть результатов получена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (Таланов В.М., проект N2983(9.14)).

Список цитируемой литературы:

1. Crottaz O., Kubel F., Schmid H. // Journal of Materials Chemistry, 1997. V.7, p. 143.
2. Ptak M., Maczka M., Gagor A. et.al. // Journal of Solid State Chemistry, 2013. V.201, p. 270.
3. Suchomel M.R., Shoemaker D.P., Ribaud L. et. al.// Physical Review B. 2012. V.86, p. 054406.
4. Torgashev V.I., Prokhorov A.S., Komandin G.A. et. al.// Physics of the Solid State. 2012. V.54, p.350.
5. Kamenskyi D., Engelkamp H., Fischer T. et.al. //Physical Review B 2013. V.87, p. 134423
6. Bush A. A., Shkuratov V. Ya., Kamentsev K. E. et.al. // Inorganic Materials. 2013. V.49, p.296.
7. W. H. Baur // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry,* 1974, V.30, 1195-1215
8. K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe //Science 1971. V.172, 567–570.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – ОБЪЕКТЫ БРИОФЛОРЫ

Н.Н. Москалев[1], Ф.Ш. Арысланова[1], Е.В. Дергачева[1], В.С. Нефедов[1,2], А.М. Давыденко[1], С.Р. Аветисян[1], В.В. Стасов[2], Е.А. Бураева[2]

[1]Физический факультет Южного федерального университета. 3344090, Россия, Ростов-на-Дону. ул. Зорге, д.5, e-mail: cj-jb@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 содержанию и распределению удельной активности естественных радионуклидов ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K и искусственного ^{137}Cs во мхах (*Pylaisia polyantha*). В среднем, содержание радионуклидов в исследуемых образцах составляет: 45,6 Бк/кг для ^{226}Ra, 22,4 Бк/кг для ^{232}Th, 303,1 Бк/кг для ^{40}K, 57,2 Бк/кг для ^{137}Cs и обусловлена радиоактивностью почв и физиологическими особенностями образцов *Pylaisia polyantha.* Показано, что активность ^{137}Cs в образцах почвы и мхов увеличивается с увеличением высотой над уровнем моря. Имеет место повышенное содержание естественных радионуклидов ^{226}Ra и ^{232}Th в Ростове-на-Дону и в высокогорных районах. ^{40}K в почвах и мхах распределён равномерно и не зависит от высоты над уровнем моря. Коэффициенты накопления радионуклидов во мхах в среднем составляют 0,5-0,9 для ^{226}Ra, 0,6-2,5 для ^{232}Th, 0,7-1,2 для ^{40}K, 0,3-1,9 для ^{137}Cs. Накопление радионуклидов объектами бриофлоры зависит от скорости миграции радионуклидов в почве, свойств почвы, физиологии растений, особенностей сорбции радионуклидов почвенными фракциями, почвенного режима и климатических условий региона исследования.

FEATURES OF PROCESSES OF TRANSFER OF RADIONUCLIDES IN THE SOIL- BRYOFLORA

N.N. Moskalev[1], F.Sh. Aryslanova[1], E.V. Dergacheva[1], V.S. Nefedov[2], A.M. Davydenko[1], S.R. Avetisyan[1], V.V. Stasov[2], E.A. Buraeva[2]

[1]Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Zorge St. 5, Russia, e-mail: cj-jb@bk.ru
[2]Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Stachka Av. 194, Russia, e-mail: buraeva_elena@mail.ru

In this work presents the data of the content and distribution of the specific activity of natural ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K and artificial ^{137}Cs radionuclides in mosses (*Pylaisia polyantha*). On average, the content of radionuclides in the samples is 45.6 Bq/kg for ^{226}Ra, 22.4 Bq/kg for ^{232}Th, 303.1 Bq/kg for ^{40}K, 57.2 Bq/kg for ^{137}Cs and due to the radioactivity of soils and physiological characteristics of the samples *Pylaisia polyantha*. The activity of ^{137}Cs in samples of soil and mosses increases with increasing of height above sea level. There is increased content of natural radionuclides ^{226}Ra and ^{232}Th in Rostov-on-Don and in highlands regions. ^{40}K are evenly distributed and not dependents of the height above sea level in soils and mosses. Accumulation rate of radionuclides in mosses on average are 0.5-0.9 for ^{226}Ra, 0.6-2.5 for ^{232}Th, 0.7-1.2 for ^{40}K, 0,3-1,9 for ^{137}Cs. The accumulation of radionuclides objects of the bryoflora depends on the migration speed of radionuclides in soil, soil properties, plant physiology, sorption characteristics of radionuclides by soil fractions, soil regime and climatic conditions of the studied area.

Объекты бриофлоры или мхи и лесные подстилки – являются надежными источниками информации о загрязнении окружающей среды. Вследствие физиологических особенностей, мхи способны поглощать минеральные вещества, как из воздушной среды, так и из гумусового слоя почвы. Это биоиндикаторы загрязнения, из воздуха они аккумулируют радионуклиды, тяжелые металлы, оксиды серы, азота и другие вещества. По химическому и радионуклидному

составу мхов и подстилок можно судить об источниках, ареалах, степени загрязнения окружающей среды, а также выявить основные вещества - загрязнители.

При экологическом мониторинге загрязнений использование биологических индикаторов часто дает более ценную информацию, чем прямая оценка загрязнения приборами, так как биоиндикаторы реагируют сразу на весь комплекс загрязнений. Кроме того, обладая «памятью», биоиндикаторы своими реакциями отражают загрязнения за длительный период. По присутствию некоторых устойчивых к загрязнению видов растений и отсутствию неустойчивых видов (например, лишайников) определяется уровень загрязнения атмосферы городов. При использовании биоиндикаторов, важную роль играет способность некоторых видов аккумулировать загрязняющие вещества.

Целью данной работы является исследование содержания и распределения радионуклидов в почвах и мхах для оценки переноса радионуклидов в системе почва – бриофлора природных и урбанизированных территорий Северного Кавказа.

В качестве индикаторов в настоящей работе были выбраны образцы мхов наиболее распространенных на территории Ростовской области (г. Ростова-на-Дону), Республик Адыгея (Майкопский район), Северная Осетия – Алания (Дигория) и Кабардино-Балкария (Терскол). Образцы почвы отбирали на целинных и залежных территориях Ростовской области в экспедициях 2000—2014 годов.

Активность радионуклидов в объектах бриофлоры региона исследования варьирует в широких пределах и составляет в среднем: 45,6 Бк/кг для ^{226}Ra, 22,4 Бк/кг для ^{232}Th, 303,1 Бк/кг для ^{40}K 57,2 Бк/кг для ^{137}Cs. Подобное распределение радионуклидов во мхах, в первую очередь обусловлено радиоактивностью почв. На урбанизированных территориях возможно поглощение радионуклидов из приземного слоя воздуха с пылевыми частицами.

Ниже, на рис. 1 представлено высотное распределение радионуклидов в образцах мхов (Пилезии многоцветковой) и почвах, отобранных в различных регионах Северного Кавказа. Значительное содержание естественных ^{226}Ra и ^{232}Th имеет место в городской территории (Ростове-на-Дону). Подобное распределение удельной активности ^{226}Ra и ^{232}Th в образцах *Pylaisia Polyantha* территорий г. Ростова-на-Дону связано с работой промышленных предприятий, использующих углеводородное топливо и выхлопами автотранспорта. Достаточно высокая естественная радиоактивность мхов высокогорий может быть обусловлена накоплением радионуклидов из почв, сформированных на изверженных горных породах.

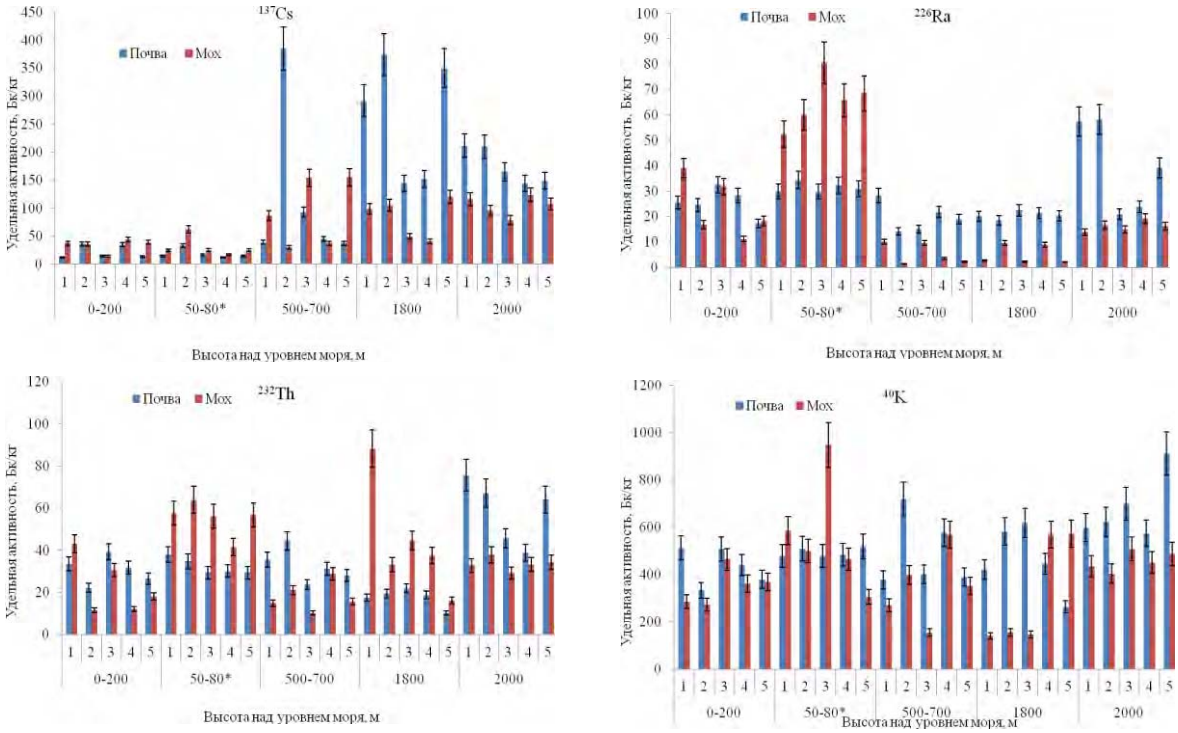


Рис. 1. Высотное распределение удельной активности радионуклидов во мхах и почве. *Ростов-на-Дону

Повышенное содержание ^{32}Th в высокогорных районах связано с тем, что этот естественный радионуклид входит в состав многих ториевых минералов, которые содержатся в большом количестве в горных породах. Распределение ^{40}K равномерное. Данный радионуклид является одним из главных естественных радионуклидов в почвах, водах, донных отложениях и в биологических объектах. Распределение содержания искусственного радионуклида ^{137}Cs в растительных образцах можно связать как с особенностями рельефа районов исследования, так и с неравномерностью выпадения ^{137}Cs на территориях России после испытаний ядерного оружия и аварии на Чернобыльской АЭС.

При этом особенности накопления радионуклидов образцами Пилезии многоцветковой, в зависимости от высоты над уровнем моря не изменяются.

В уравнениях описывающих миграции радионуклидов по почвенному профилю имеются параметры, отвечающие за сорбцию радионуклидов корневой системой растений. Так уравнение, рассмотренное в работе [1] используется уравнение:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = k * D * \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} - \alpha * C_0 - \beta * C_0$$

где C_0 – концентрация ионов радионуклидов в водном растворе в момент времени t в точке с координатой x; D– коэффициент диффузии радионуклидов по профилю; k – коэффициент, учитывающий неоднородность потока диффузии из-за изменения сечения; β – константа скорости сорбции радионуклидов твёрдой фазой; α – константа поглощения радионуклидов корневой системой. Дополняя уравнение диффузии (1) уравнение материального баланса для переноса вещества из жидкой фазы в твердую(почвенную и корневую систему):

$$a_1 * \frac{\partial C_1}{\partial t} = \beta * C_0 * a_0$$
$$a_2 * \frac{\partial C_2}{\partial t} = \alpha * C_0 * a_0$$

где C_2 – концентрация радионуклидов в корневой системе; D– коэффициент диффузии радионуклидов по профилю; a_0, a_1, a_2 – объёмные доли жидкой, твёрдой фазы и корневой системы; α – константа поглощения радионуклидов корневой системой.

Концентрация радионуклидов в почве определяется при аналитических исследованиях.

Решение уравнения (1) представим в виде:

$$C_0 = \frac{A}{2*\sqrt{\pi k D t}} * e^{-(\beta+\alpha)} * t - \frac{x^2}{4Dk}$$

Подставим полученное выражение в (3), получим уравнение для расчёта концентрации радионуклидов в твёрдой фазе (корневой системе):

$$C_2 = \frac{\alpha * a_0}{a_2} * \frac{A}{2*\sqrt{\pi k D}} * e^{-\frac{x^2}{4Dk}} * \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}} * e^{-(\beta+\alpha)*t}\, dt$$

где С2 – концентрация радионуклидов в корневой системе; D– коэффициент диффузии радионуклидов по профилю; a_0, a_1, a_2 – объёмные доли жидкой, твёрдой фазы и корневой системы; k – коэффициент, учитывающий неоднородность потока диффузии из-за изменения сечения; β – константа скорости сорбции радионуклидов твёрдой фазой; α – константа поглощения радионуклидов мхом. А – концентрация твёрдой фазы в начальный момент времени.

На рис.2 приведена зависимость концентрации радионуклидов во мхах от времени. Полученные данные являются относительными и отражают результат за короткий промежуток времени, так как в формуле не учтены факторы: физиологической особенности мха, климатических особенностей, изменение рельефа со временем, скорости биологического выведения радионуклида.

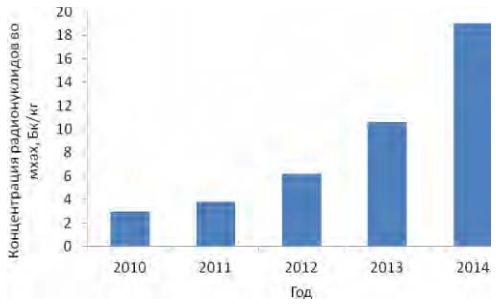


Рис.2. Зависимость накопления радионуклидов ^{137}Cs корневой системой от времени с 2010 по 2014 годы

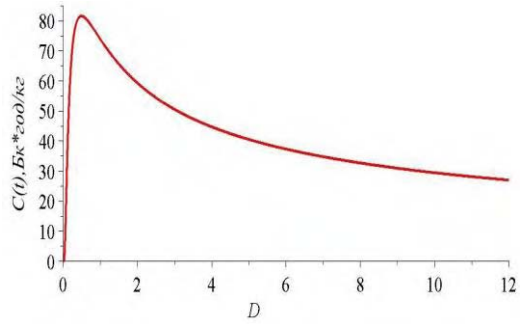


Рис. 3. Зависимость скорости накопления радионуклидов ^{137}Cs во мхах от коэффициента миграции (D, см^2/год*)*

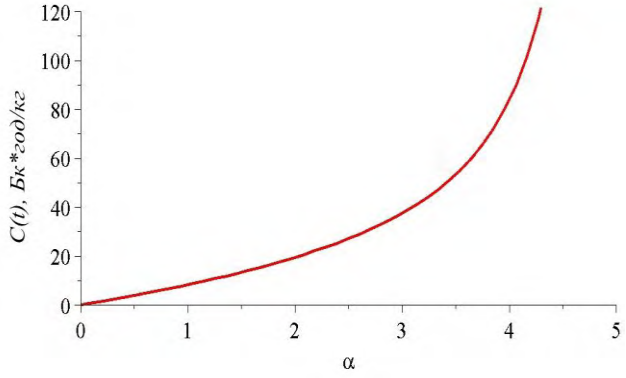


Рис. 4. Зависимость скорости накопления радионуклидов ^{137}Cs во мхах от константы поглощения радионуклидов мхами *α*

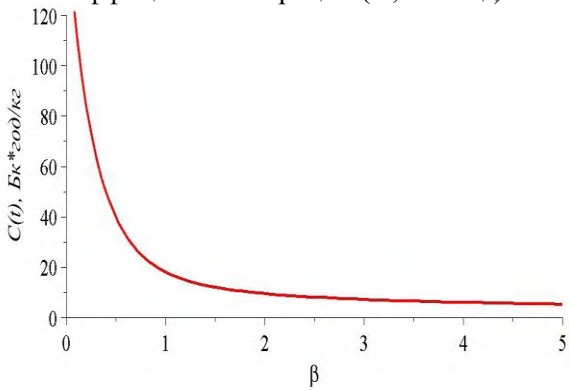


Рис. 5. Зависимость скорости накопления радионуклидов ^{137}Cs во мхах от скорости сорбции радионуклидов твёрдой фазой (почвой)) *β*.

Изменение активности радионуклидов от времени в объектах бриофлоры связано с особенностями миграции данных элементов в почве. При этом, в зависимости от свойств почвы и типа почвенного режима одинаковые коэффициенты миграции радионуклидов могут приводить к противоположным эффектам: низкие коэффициенты миграции (1…2) см^2/год могут быть связаны с высокой сорбцией радионуклидов органическими и/или минеральными (глинистыми) почвенными фракциями, и, как следствие, не доступны корневой системе (рис.3-5). Это, в основном, характерно для степных почв со значительным содержанием гумуса и наличием глинистых фракций. А во влажных почвах с промывным почвенным режимом коэффициенты миграции (1…2) см^2/год связаны с высокой влажностью почвы, когда атмосферные процессы (количество осадков и температура воздуха) не оказывают значимое влияние на скорость миграции радионуклидов по почвенному профилю. В этом случае радионуклиды наиболее доступны растительности и происходит их максимальное накопление объектами флоры.

При значительном движении радионуклида по почвенному профилю корневая масса растений не успевает поглощать водорастворимые формы радионуклидов, что может приводить к снижению накопления радионуклидов растительностью.

В целом, накопление радионуклидов объектами бриофлоры зависит от скорости миграции радионуклидов в почве, свойств почвы, физиологии растений, особенностей сорбции радионуклидов почвенными фракциями, почвенного режима и климатических условий региона исследования.

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. *Ефремов И.В.* и др. // Вестник ОГУ. 2005. №9. С. 129-133.

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$

Муковнин А.А., Таланов В.М.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
346400 г. Новочеркасск, Россия
e-mail: valtalanov@mail.ru

В рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрены фазовые превращения в твёрдом растворе со структурой шпинели $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$. Показана топологическая идентичность одной из теоретически возможных фазовых диаграмм и представленной в последних работах экспериментальной фазовой диаграммы системы твердых растворов $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$.

Within the framework of the Landau theory of phase transitions phase transformations in solid solution with spinel structure $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ are discussed. It is established that one of the theoretically possible phase diagrams and phase diagram of $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ from recent experimental works are topologically identical.

В рамках теории фазовых переходов (ФП) Л.Д. Ландау [1-3] прогнозируется возможность существования на фазовых диаграммах (ФД) мультикритических точек, в которых соприкасаются области устойчивости более чем трёх фаз. Такие точки были экспериментально обнаружены на ФД твёрдых растворов со структурой шпинели в координатах «температура-состав» – в частности, для систем $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ [4], $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$ [5], $Fe_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ [6].

Во всех этих случаях наиболее высокосимметричная фаза имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$, и ФП происходят по двумерному неприводимому представлению $\tau_{11\text{-}5}$ этой группы (в обозначениях [7]). Поэтому двухкомпонентный параметр порядка (ПП), описывающий ФП, инвариантен относительно точечной группы $L = 3m$. Модельный термодинамический потенциал Ландау представляется в виде ряда по степеням инвариантов I_1 и I_2, составленных из компонентов ПП:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta I_1 I_2,$$

где

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \qquad I_2 = \eta_1^3 - \eta_1 \eta_2^2,$$

α, β, δ – коэффициенты разложения потенциала. Потенциал с такой симметрией был впервые исследован в [8], эти исследования были продолжены в [9-11]. Было установлено, что при выполнении условий

$$4\alpha_2 - \delta^2 > 0, \qquad \alpha_3 > 0 \qquad (1)$$

ФД, описываемая данным потенциалом, содержит мультикритическую точку, в которой соприкасаются области существования четырёх различных фаз. Они соответствуют симметрийно неэквивалентным типам решений системы условий минимума модельного потенциала

$$\begin{cases} 2\eta_1\Phi_1 + 3\left(\eta_1^2 - \eta_2^2\right)\Phi_2 = 0, \\ \eta_2\left(\Phi_1 - 3\eta_1\Phi_2\right) = 0, \end{cases}$$

где $\Phi_k = \partial\Phi / \partial I_k$, и перечислены в табл. 1.

Фаза	Компоненты ПП	Уравнение состояния
I	$(0,\ 0)$	–
II	$(\eta_1,\ 0),\ \eta_1 < 0$	$\eta_1 = -\dfrac{2\Phi_1}{3\Phi_2}$
III	$(\eta_1,\ 0),\ \eta_1 > 0$	
IV	$(\eta_1,\ \eta_2)$	$\Phi_1 = \Phi_2 = 0$

Если высокосимметричная фаза I имеет кубическую структуру $Fd\bar{3}m$, то фазам II (III) и IV должны соответствовать пространственные группы $I4_1/amd$ (тетрагональная) и $Fddd$ (орторомбическая) [8]. При этом для фаз II и III справедливы равенства $c/a<1$ и $c/a>1$ соответственно (a, c – параметры решётки).

Теоретическая ФД с мультикритической точкой [7-11], реализующейся при выполнении условий (1), показана на рис. 1. ФД построена в координатах «α_1 – β_1»; эти коэффициенты разложения, в соответствии с теорией Ландау [1], можно рассматривать как линейные комбинации интенсивных параметров – например, температуры и состава. Штриховыми линиями обозначены ФП первого рода, а сплошными – границы устойчивости фаз.

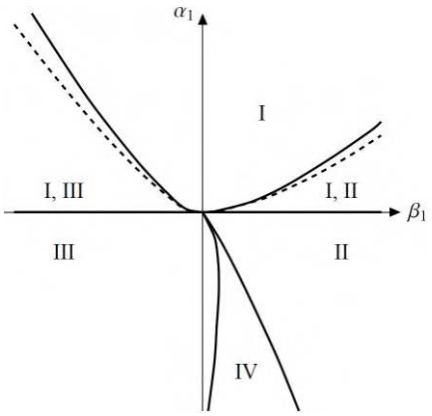


Рис. 1.

В отличие от указанных выше шпинелей, данные о структурных ФП как в чистом $FeCr_2O_4$, так и в твёрдом растворе $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$, приводившиеся в ранних работах, противоречивы. Так, по данным [12] $FeCr_2O_4$ переходит из кубической в тетрагональную фазу при 135 К. Однако в работе [13], где исследуется ряд твёрдых растворов $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$, сообщается, что $FeCr_2O_4$ имеет орторомбическую структуру при низких температурах вплоть до 138 К, где сразу переходит в кубическую фазу. В диапазоне x = 0…0,3 отношение b/a в орторомбической фазе увеличивается с ростом x. С увеличением x становится возможным переход из орторомбической фазы в кубическую через промежуточную тетрагональную (так, при x = 0,4 температуры первого и второго переходов равны соответственно 120 и 155 К). При x > 0,6 орторомбическая фаза исчезает. Соответствующая ФД приводится в [13] и содержит тройную точку, в которой реализуется равновесие между кубической, тетрагональной и ромбической фазами.

Однако в недавней работе J. Ma с соавторами [14] в результате дифракционных исследований построена уточнённая ФД твёрдого раствора $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$, содержащая мультикритическую точку и области существования всех четырёх прогнозируемых теорией Ландау фаз – рис. 2.

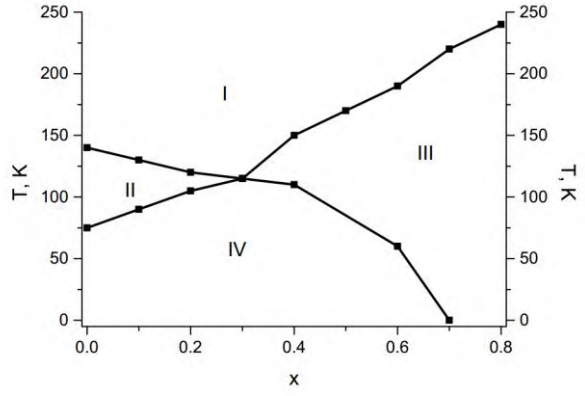


Рис. 2

Топологически она идентична теоретической ФД на рис. 1. Можно предсказать, что ФП между кубической и тетрагональными фазами должен быть переходом первого рода, а

между тетрагональными и ромбической – переходом второго рода. В [9-11] нами было показано, что ФП II (III) – IV могут быть и переходами первого рода, но такая ситуация реализуется только в случае распада мультикритической точки на ФД.

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что в данном случае приближённо можно считать

$$\alpha_1 = A\left(T - T_0\right), \qquad \beta_1 = B\left(x - x_0\right),$$

где A и B – константы, T_0 и x_0 – температура и состав, соответствующие мультикритической точке, причём для $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ $B < 0$.

Решая уравнения состояния низкосимметричных фаз, приведённые в [8-11], можно построить графики равновесных значений компонент ПП фаз от α_1 или β_1. Один из таких схематичных графиков – зависимости η_1 и η_2 от β_1 при постоянном α_1, т.е. график концентрационной зависимости ПП – приведён на рис. 3 для отрицательного α_1, т.е. для перехода из фазы III в фазу IV и далее в фазу II. Пунктирными линиями отмечены значения ПП, соответствующие доменам фаз. Так как превращения «II ↔ IV» и «III ↔ IV» являются переходами второго рода, то в ходе этих превращений компоненты ПП не испытывают скачков.

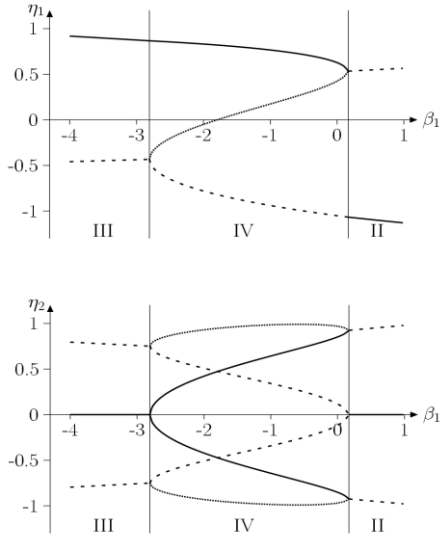


Рис. 3

Как указано в [8], в грубом приближении первая компонента ПП тетрагональной фазы пропорциональна величине c/a – 1, так что графики на рис. 3 после определения параметров модельного потенциала для данной системы (методика такой оценки дана нами в [15]) могут быть использованы для оценки концентрационной зависимости степени тетрагональности.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. М.: Физматлит, 2004. 616 с.
2. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
3. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
4. Kataoka M., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jpn. 1972. V. 32. N. 1. P. 113.
5. Wold A. et al. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N. 4. P. 1085.
6. Ohtani S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2010. V. 22. N. 17. P. 176003.
7. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 367 с.
8. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 8. С. 153.
9. Муковнин А.А., Таланов В.М. // ЖФХ. 2012. Т. 86. Вып. 12. С. 1920.
10. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Solid State Commun. 2012. V. 152. N. 22. P. 2013.
11. Talanov V.M., Mukovnin A.A. // Eur. Phys. J. 2013. V. B86. N. 11. P. 448.
12. Shirane G., Cox D.E. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N. 3. P. 954.
13. Levinstein H.J. et al. // Mat. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 27.
14. Ma J. et al. // Phys. Rev. 2014. V. 89. N. 13. P. 134106.
15. Муковнин А.А., Таланов В.М. // Успехи современного естествознания. 2012. № 3. С. 92.

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$

Муковнин А.А., Таланов В.М.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
346400 г. Новочеркасск, Россия
e-mail: valtalanov@mail.ru

В рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрены фазовые превращения в цианидно-галогенидной системе $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$. Показано, что все экспериментально открытые фазы прогнозируются теорией Ландау. Показана топологическая идентичность одной из теоретически возможных фазовых диаграмм и экспериментальной фазовой диаграммы системы твердых растворов $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$.

Within the framework of the Landau theory of phase transitions phase transformations in the cyanide-halide system $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$ are discussed. It is shown that all the experimental discovery phases were predicted by the Landau theory. It is established that one of the theoretically possible phase diagrams and experimental phase diagram of $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$ solid solutions are topologically identical.

Согласно теории фазовых переходов (ФП), предложенной Л.Д. Ландау [1-3], термодинамический потенциал в окрестности точки ФП второго рода может быть представлен в виде разложения по степеням параметра порядка (ПП), в общем случае многокомпонентного. Трансформационные свойства ПП определяются точечной группой L, которая является образом неприводимого представления (НП) пространственной группы, по которому происходит данный ФП [2]. Каждой группе L соответствует целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ), составленный из компонентов ПП [2, 3]. Модельный термодинамический потенциал Ландау представляется в виде разложения (той или иной степени) в ряд по степеням инвариантов из этого базиса. Ранее была разработана общая теория фазовых превращений, для которых $L = C_{3v}$ и $L = T_d$ и описывающая фазовые превращения в самых разнообразных классах веществ [4-11]. Один из теоретических результатов проиллюстрирован ниже на примере системы твердых растворов $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$.

ФП в цианидах щелочных металлов и в цианидно-галогенидных системах описываются параметром порядка с симметрией $L = T_d$ [8]. Соответствующий феноменологический потенциал четвёртой степени был впервые исследован в [8]. Численное исследование потенциала восьмой степени (при малых абсолютных значениях коэффициентов разложения модельного потенциала), обеспечивающего существование всех возможных диссимметричных фаз, было выполнено нами в [9]. В случае $L = T_d$ ПП η трёхкомпонентен, и ЦРБИ состоит из трёх инвариантов:

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

Чтобы оказалась возможной термодинамическая устойчивость всех типов низкосимметричных фаз, следует рассматривать модельный потенциал не менее, чем восьмой степени по компонентам ПП:

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

Здесь α, β, γ, δ – коэффициенты разложения модельного термодинамического потенциала. Система необходимых условий минимума потенциала, состоящая из трёх уравнений

$$2\Phi_1 \cdot \eta_i + \Phi_2 \cdot \eta_j \eta_k + 4\Phi_3 \cdot \eta_i^3 = 0,$$

где $\Phi_l = \partial\Phi / \partial I_l$, $i, j, k = 1, 2, 3$, $j \neq k$, $j, k \neq i$, имеет следующие симметрийно неэквивалентные типы решений, которым соответствуют следующие типы фаз (они указаны номерами) [8]:

Фаза	Компоненты ПП	Уравнение состояния

I	$(0,\ 0,\ 0)$	–
II	$(\eta,\ \eta,\ \eta),\ \eta > 0$	$2\Phi_1 + \Phi_2\eta + 4\Phi_3\eta^2 = 0$
II’	$(-\eta,\ \eta,\ \eta),\ \eta > 0$	
III	$(\eta,\ 0,\ 0)$	$\Phi_1 + 2\Phi_3\eta^2 = 0$
IV	$(\eta_1,\ \eta_1,\ \eta_2),\ \eta_1,\eta_2 > 0$	$\begin{cases}\Phi_2 - 4\eta_2\Phi_3 = 0,\\ 2\Phi_1 + \Phi_2\eta_2 + 4\Phi_3\eta_1^2 = 0.\end{cases}$
IV’	$(-\eta_1,\ \eta_1,\ \eta_2),\ \eta_1,\eta_2 > 0$	
V	$(\eta_1,\ \eta_2,\ \eta_3)$	$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$

Цифрами со штрихами обозначены антиизоструктурные фазы.

Наиболее сложная ФД, полученная нами в [9] и содержащая области существования всех возможных низкосимметричных фаз, приведена на рис. 1. Номерами обозначены области устойчивости различающихся по симметрии фаз.

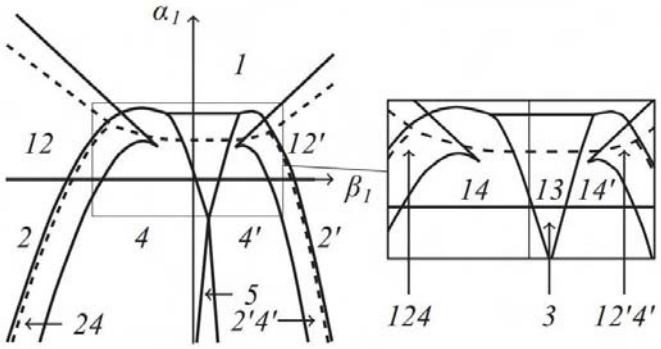


Рис. 1.

В цианидах KCN и NaCN исходная, высокосимметричная, фаза (1) имеет кубическую структуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Можно показать, что в процессе ФП, индуцированных трёхмерным НП группы $L = T_d$, могут образоваться следующие низкосимметричные фазы (2, 3, 4, 5) [8]:

$R\bar{3}m$, $Immm$, $C2/m$, $P\bar{1}$.

Все эти фазы обнаружены экспериментально для чистых цианидов калия и натрия. Более интересна ФД в координатах «температура-состав» системы $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$, построенная по данным оптических исследований [12]. Она приведена на рис. 2.

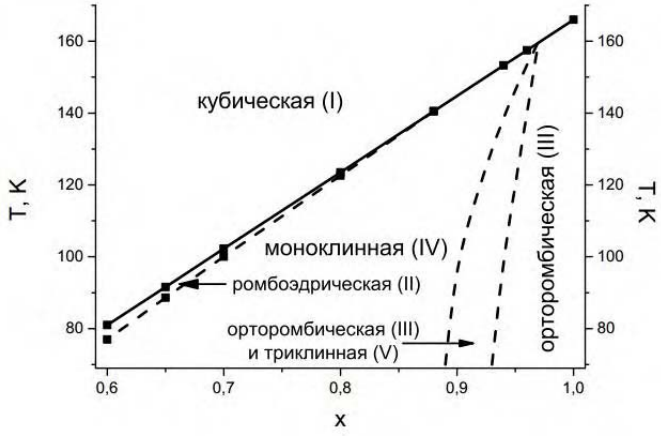


Рис. 2.

ФП в этой системе при 0,8 < x < 1 исследовались в [13]. Установлено, что ФП из кубической в орторомбическую (*Immm*) фазу происходит, подобно чистому KCN, через промежуточную фазу, в которой сосуществуют три различные структуры: моноклинная *A2/m* и две триклинные $P\bar{1}$. Ромбоэдрическая фаза в этом интервале составов не обнаружена. Для составов, более богатых KBr, в ходе рентгеновских исследований [14] в малой окрестности ФП между кубической и моноклинной фазами обнаружена область существования ромбоэдрической фазы, причём при x = 0,7 ФП между ромбоэдрической и моноклинной

фазами близок к непрерывному, тогда как при x = 0,65 отмечается сосуществование ромбоэдрической и моноклинной фаз. В [15] структура ромбоэдрической фазы охарактеризована как $R\bar{3}m$, однако вместо области сосуществования фаз *A2/m* и $P\bar{1}$ указывается на область моноклинной фазы *Cc*. Это противоречие аналогично тому, которое существует для чистого KCN: термическое циклирование кристаллов цианида калия вблизи температуры ФП и последующее их охлаждение приводит к образованию промежуточной метастабильной фазы [16], структура которой в ранних работах [17] была охарактеризована как моноклинная *Aa*. Однако по данным [18, 19] эта фаза имеет мультидоменную гибридную структуру, состоящую из моноклинной [*A2/m* (или *C2/m* в другой кристаллографической установке)] и триклинной ($P\bar{1}$) форм. Мы полагаем, что развиваемая нами теория, указывая на правильность гибридной структуры $A2/m + P\bar{1}$, позволяет разрешить это противоречие. Экспериментальная ФД этой системы в координатах «температура»-«состав» топологически идентична теоретической ФД на рис. 1. Для наглядности на рис. 3 приведена схема возможных фазовых превращений, соответствующая теоретической ФД (над соединительными линиями указан род ФП).

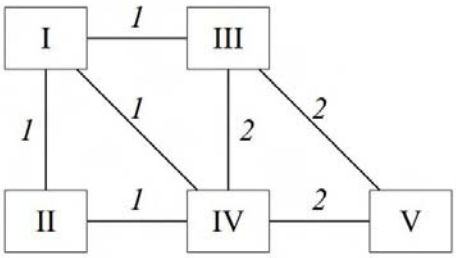


Рис. 3.

Все эти превращения происходят в системе $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$. Как следует из экспериментальной ФД, возможно образование тройной точки между фазами 1, 2, 4, что также находится в соответствии с теоретической ФД на рис. 1. Вопрос о роде ФП, однако, не может быть однозначно решён на основе теоретических ФД из [9], ибо там строились только ФД, соответствующие малым по модулю коэффициентам модельного ТП.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. М.: Физматлит, 2004. 616 с.
2. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
3. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
4. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 8. С. 153.
5. Муковнин А.А., Таланов В.М. // ЖФХ. 2012. Т. 86. Вып. 12. С. 1920.
6. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Solid State Commun. 2012. V. 152. N. 22. P. 2013.
7. Talanov V.M., Mukovnin A.A. // Eur. Phys. J. 2013. V. B86. N. 11. P. 448.
8. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 3. С. 785.
9. Муковнин А.А., Таланов В.М. // ЖФХ. 2014. Т. 88. Вып. 9. С. 1315.
10. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Solid State Commun. 2014. V. 182. N. 1. P. 1.
11. Mukovnin A.A., Talanov V.M. // Eur. Phys. J. 2014. V. B87. N. 2. P. 34.
12. Ortiz-Lopez J. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N. 10. P. 5461.
13. Yoshimura Y. et al. // J. of the phys. soc. of Japan. 1999. V. 68. N. 10. P. 3292.
14. Knorr K., Loidl A. // Phys. rev. 1985. V. B31. N. 8. P. 5387.
15. Loidl A. et al. // Zeitschrift fur physic. 1989. V. B75. N. 1. P. 81.
16. Cimino A. et al. // Proceedings of the royal society. 1959. V. A252. N. 1271. P. 445.
17. Parry G.S. // Acta cryst. 1962. V. 15. N. 6. P. 601.
18. Yoshimura Y. // J. of the phys. soc. of Japan. 1988. V. 57. N. 9. P. 3052.
19. Yoshimura Y. // J. of the phys. soc. of Japan. 1989. V. 58. N. 11. P. 3993.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕКСКОЙ КЕРАМИКИ

А.В. Нагаенко
Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор»Южного федерального университета
344090, г.Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова 10
nagalexandr@gmail.com

Исследованы материалы на основе системы ЦТС , где в качестве одного из компонентов использовалась фаза с размытым фазовым переходом. Исследуемые составы получены по обычной керамической технологии. Построена фазовая диаграмма и установлены зависимости состав-структура-свойства изучаемой системы. Выделены наиболее эффективные составы материалов с целью их применения в устройствах гидроакустики.

METHODS TO IMPROVE EFFICIENCY PEZOELEKTRICHEKSKOY CERAMICS

A.V. Nagaenko
Scientific Design and Technological Bureau "Piezopribor" Southern Federal University
344090, Rostov-on-Don,st. Milchakova 10

Researched materials based on PZT system, where as one of the components used phase with diffuse phase transition. The test compounds were obtained by conventional ceramic technology. The phase diagram and installed according to the composition-structure-properties of the system under study. We select the most effective formulations of materials for the purpose of their use in hydroacoustic devices.

Введение

Разработанные в конце 70-х начале 80-х годов 20 века, приёмы совершенствования отдельных технологических операций процесса изготовления пьезоматериалов в значительной степени исчерпали свои возможности. В частности, в [1, 2, 3] установлено, что это связано не только с достижением (с помощью современного технологического оборудования) предельных величин интенсивности процессов активации порошков, но и с изменением строения и составов сегнетофаз на различных этапах традиционного технологического процесса изготовления пьезоматериалов.

Кроме этого, продолжает бытовать мнение, что большинство проблем ПКМ, изготавливаемых в рамках традиционных технологий, могут быть решены путём увеличения числа катионов (реже анионов) в однофазных системах. Однако такой подход сталкивается с непреодолимыми технологическими препятствиями, связанными с неравномерным распределением катионов (анионов) в объёме, вновь создаваемых систем.

Именно эти факты стимулировали поиск новых путей повышения электрофизических параметров (ЭФП) пьезоматериалов. Основным способом решения поставленной задачи было создание керамических композиционных пьезоматериалов на основе сложных (в том числе и релаксорных) сегнетофаз, образующих условно равновесные морфотропные области (МО).

Экспериментальная часть

В рамках поставленной задачи с целью создания новых типов материалов была выбрана одна из тетрагональных фаз системы ЦТС ($PbTiO_3$ - $PbZrO_3$), к которой, в качестве второго компонента добавлялась фаза с размытым фазовым переходом состава $PbZnNbO_3$ - $PbNiNbO_3$.

Образцы для исследования были получены следующими методами:

- смешение и помол порошков прекурсоров (оксидов или карбонатов) в барабанной мельнице в присутствии жидкойфазы;
- смешение и помол порошков прекурсоров в вибрационной мельнице.

Синтез целевой фазы (1-x)[$PbTiO_3$-$PbZrO_3$] - x[$PbZnNbO_3$-$PbNiNbO_3$] (ЦТС – ЦНН)проводился при 850ºС по режиму одностадийного технологического процесса. Увеличение циклов обжига или повышение температуры процесса приводило к деструкции

целевых фаз (или смещению равновесий в сторону исходных компонентов). На этапе синтеза не удалось изготовить однофазные продукты реакций (рис. 1). Это по видимому связанно с протеканием в системах, состоящих из оксидов (карбонатов), параллельных процессов, способных изменить состав целевых фаз. Однако считалось, что в этих системах конкурирующий процесс, преимущественно, связан с образованием фаз типа пирохлора (ниобатов свинца). Эксперимент же показывает, что при выбранной температуре синтеза процесс лимитируется равномерностью распределения прекурсоров в смесях, поэтому часть их, расположенных вдали от реакционных зон остаются не востребованными.

Параметры элементарной ячейки целевой фазы, в большей или меньшей степени, уменьшаются при переходе: метод 1 – метод 2, что ведёт за собой к уменьшению её объёма. Такие изменения в строении фазы, как правило, связаны с ростом концентрации дефектов нестехиометрии [4 -10], что подтверждается изменением концентрационных областей сосуществования Т, Рэ фаз и МО при изменении способа формирования базовых фаз рассматриваемой системы (рис. 2).

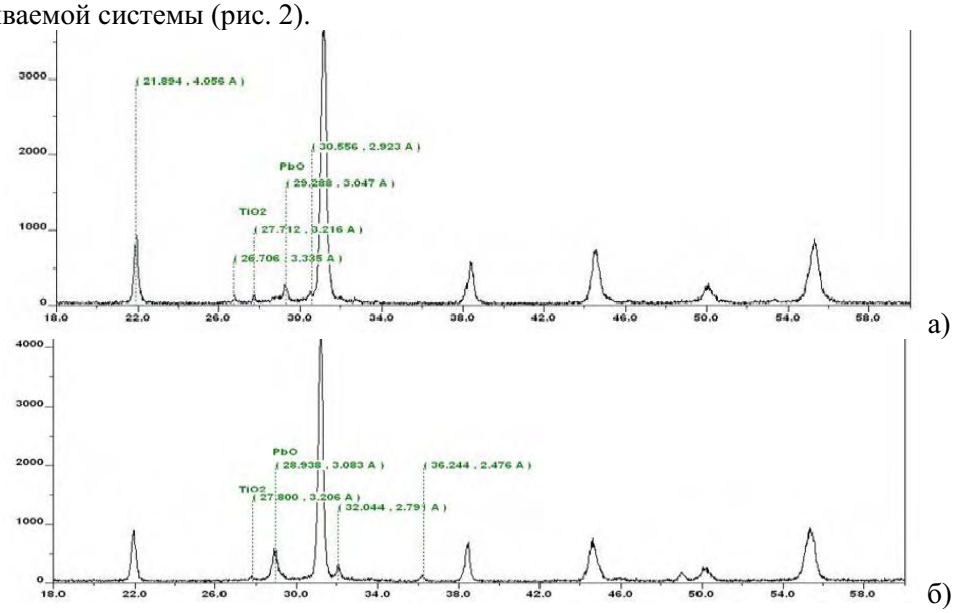


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошка полученные в рамках методов: (а) -1, (б) – 2.
*Зелёным цветом отмечены линии прекурсоров и примесных фаз.

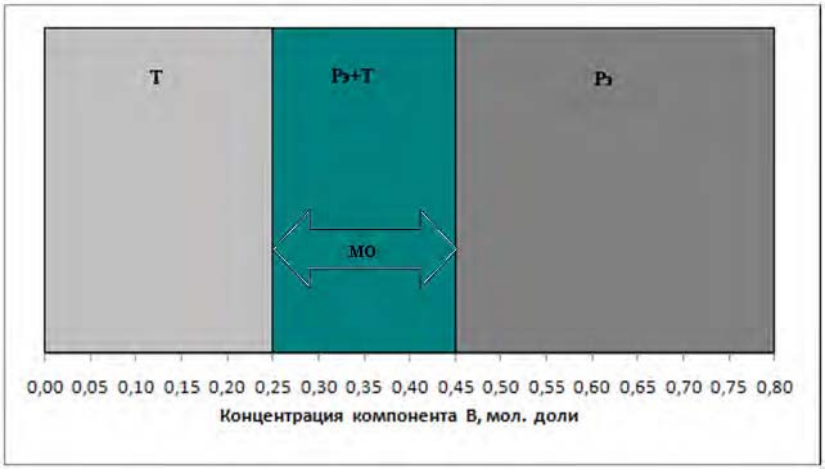
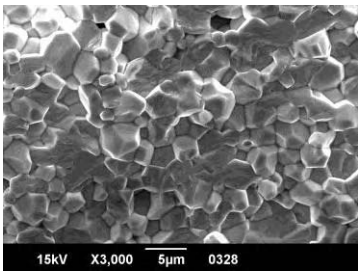
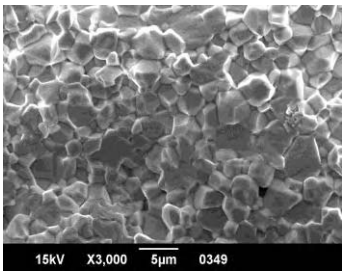


Рисунок 2 – Концентрационные пределы фаз различных типов, синтезированных в рамках метода 1

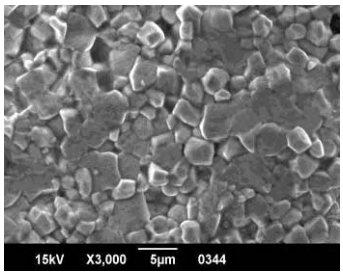
Согласно данным растровой микроскопии средний размер частиц пьезокерамики получаемой первым методом изготовления пресспорошка изменялся (в зависимости от состава) в пределах от 2 до 6 мкм (рис. 3).



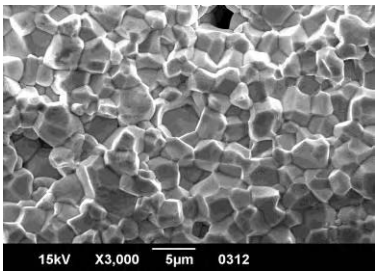
x=0,8 (область **I**)



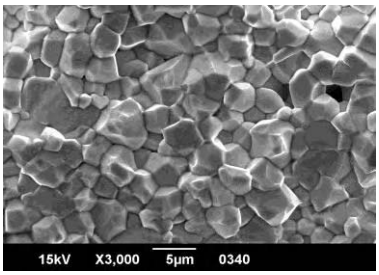
x=0,65 (область **II)**



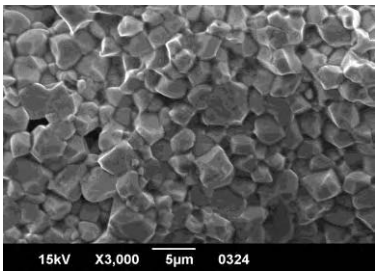
x=0,6 (область **II)**



x=0,7 (область **III)**



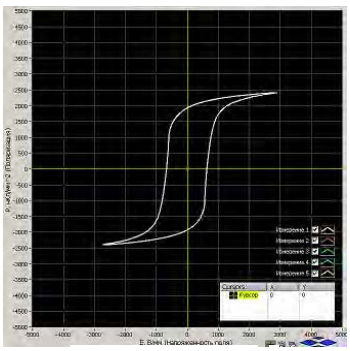
x=0,8 (область **III)**



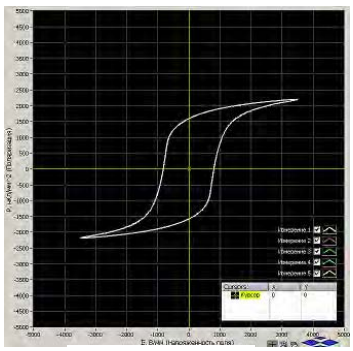
x=0,9 (область **III)**

Рисунок 3 – Микроструктура спеченных керамических образцов полученных первым методом с различным содержанием компонента В.

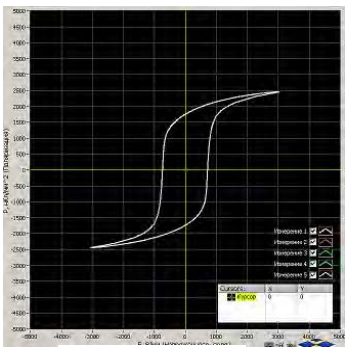
Для образцов полученных первым методом видно, что при увеличении в системе мольной доли компонента (В) до 0,45 скорость вторичной рекристаллизации в ней снижается, а затем вновь возрастает. Для полученных образцов рост доли стеклофазы в системе увеличивает значения коэрцитивных полей материалов вследствие, чего снижается величина спонтанной поляризации (рис. 4).



x=0,3 (область **I**)



x=0,5 (область **II)**



x=0,7 (область **III)**

Рисунок 4 – Петли диэлектрического гистерезиса образцов полученных первым способом при различном содержании компонента (В) в системе.

На рисунке 5 показаны концентрационные зависимости ЭФП пьезоматериалов на основе ТР системы ЦТС-ЦНН, полученных с использованием ТО помола (вариант 1). Как видно из представленных данных, экстремальные значения основных параметров пьезокерамических образцов ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, K_p, d_{31}) соответствуют составам 0,45 – 0,55 мольных долей компонента В. В связи с возможным изменением мольных соотношения Т и Рэ фаз, вызванных технологическими факторами (составы с мольной долей компонента (В) от 0,3 до 0,5), изменение электрофизических параметров пьезоматериалов, принадлежащих к указанному интервалу, носят не регулярный характер, а их значения (для одного и того же состава) варьируются при изменении типа и параметров поляризации. Это связано с тем, что присутствующие в материале фазы имеют близкие значения ΔG образования и могут изменять своё строение под действием поляризующего поля.

Переход к образцам, получаемых методом 2 (при неизменном режиме синтеза сегнетофаз) показывает, что по характеру изменению их ЭФП от состава, они подобны образцам, полученным в рамках варианта метода 1. Отличие (от варианта 1), заключается только в том, что «дрейф» составов, с максимальными значениями ЭФП, продолжается в сторону меньших величин *(x)* (рис. 6).

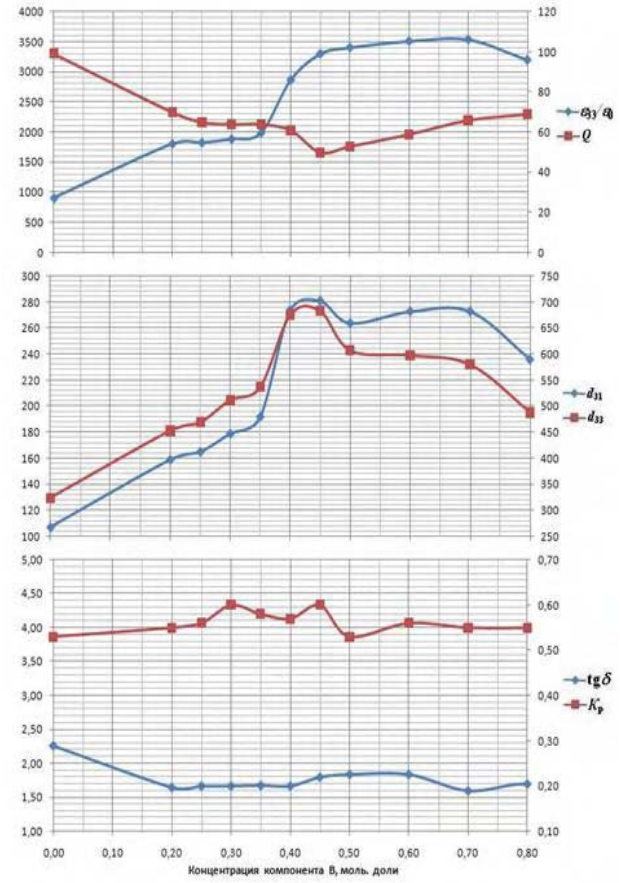


Рисунок 5 - Концентрационные зависимости электрофизических характеристик пьезокерамики на основе фаз принадлежащих исследованному разрезу системы ЦТС-ЦНН: ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$) - относительная диэлектрическая проницаемость; (tgδ) - тангенс угла диэлектрических потерь; (K_p) - коэффициент электромеханической связи; (d_{31}) поперечный пьезомодуль; (d_{33}) продольный пьезомодуль; (Q) - добротность (метод получения 1).

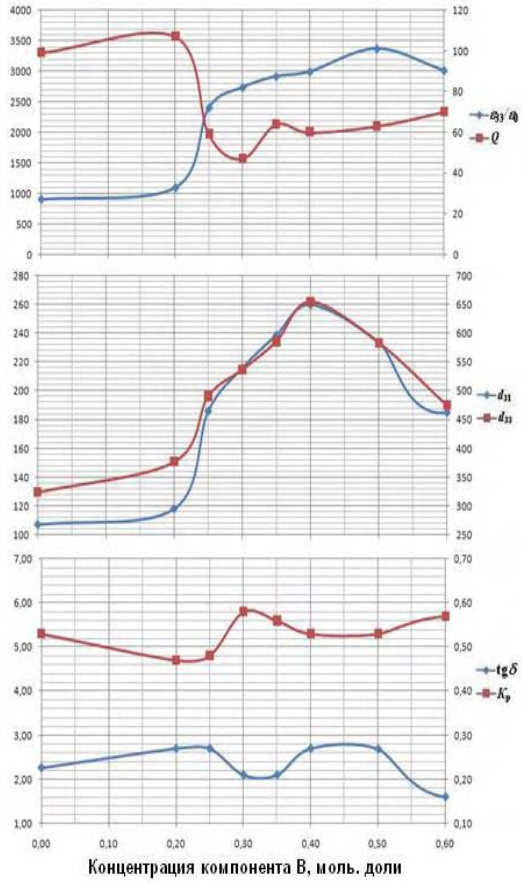
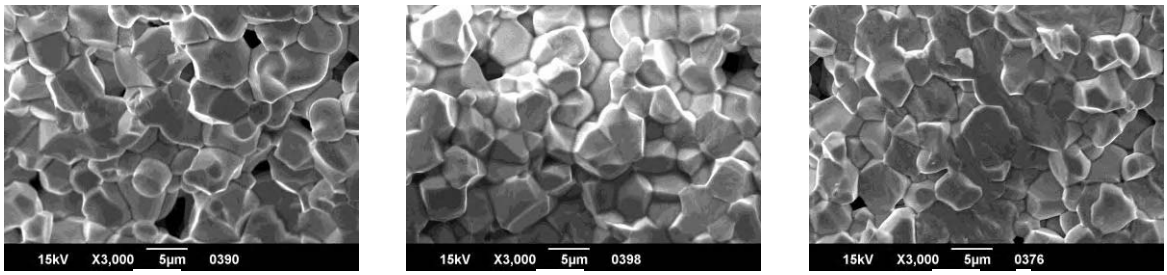


Рисунок 6 - Концентрационные зависимости электрофизических характеристик пьезокерамики на основе фаз принадлежащих исследованному разрезу системы ЦТС-ЦНН: ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$) - относительная диэлектрическая проницаемость; (tgδ) - тангенс угла диэлектрических потерь; (K_p) - коэффициент электромеханической связи; (d_{31}) поперечный пьезомодуль; (d_{33}) продольный пьезомодуль; (Q) - добротность (метод получения 2).

Кроме этого, значения tgδ образцов, состав которых находится в пределах x от 0,4 до 0,55, аномально высок, что свидетельствует о значительной концентрации термически стабильных неравновесных дефектов. Это также подтверждается высокой скоростью рекристаллизации керамики этого типа (рис. 7).



x = 0,4 x = 0,5 x = 0,55

Рисунок 7 – Микроструктура сколов спеченных керамических образцов полученных методом 2 с различным содержанием компонента В.

Заключение и выводы.

Показано, что изменение способа синтеза сегнетофаз одной и той же системы изменяет состав образцов, что варьированием характеристиками процесса синтеза, позволяет в широких пределах изменять значения их ЭФП (вплоть до максимальных при минимальных диэлектрических потерях).

Доказано, что введение в фазы системы ЦТС релаксорных фаз позволяет значительно повысить ЭФП материалов, формируемых на основе фаз, получаемых ТР, сохранив при этом приемлемое для эксплуатации пьезоматериала значение точки Кюри.

Выявлены новые морфотропные области в исследованных системах. Определены составы фаз, на основе которых, могут быть созданы материалы, с разнообразным сочетанием ЭФП.

Литература

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

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

[3] *Нестеров А.А.* Влияние характеристик шихты на электрофизические параметры сегнетоэлектрической керамики на основе фаз системы ЦТС-ЦННС. А.А. Нестеров, Е.В. Карюков, Л.Е. Пустовая, А.В. Нагаенко, М.А. Мараховский Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 2. С. 39-44.

[4] *Мандельkорн Л.* Нестехиометрические соединения. Под редакцией Л. Мандельkорна. М. Из. «Химия» 1971. 608 с.

[5] *Нестеров А.А.* Технологии синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз: учебное пособие / А.А. Нестеров, А.Е. Панич. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2010. – 226 с.

[6] *Ю.Д. Третьяков.* Твёрдофазные реакции. М.: «Химия». 1978. 360 с.

[7] *Кингери У.Д.* Введение в керамику М.: Изд. лит. по строительству, 1967. - 500 с.

[8] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. / Киёси Окадзаки; пер. с яп. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

[9] *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965.- 555 с.

[10] *Третьяков Ю.Д.* Низкотемпературные процессы в химии и технологии. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С.45 – 51.

FINITE ELEMENT MODELING OF PIEZOELECTRIC ELEMENTS AND DEVICES

A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, A.V. Nasedkin, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University, 194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: arybyanets.jr@gmail.com

A novel approach for optimization of finite element modeling (FEM) of lossy piezoceramic elements has been proposed. The procedure of optimization has consisted in sequential and iterative application of FEM and piezoelectric resonance analysis (PRAP) to complex electric impedance spectra of piezoceramic elements. For validation of proposed optimization procedure FEM calculations of standard shape piezoelements (disks, bars and rods) made from dense and porous PZT-type piezoceramics were fulfilled using FEM ANSYS package. Comparison shows a good agreement between initial and calculated complex sets of material constants including losses ($Q = C'/C''$, where C' and C'' real and imaginary parts of related material constants).

КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И УСТРОЙСТВ

А.А. Науменко, С.А. Щербинин, А.В. Наседкин, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: arybyanets.jr@gmail.com

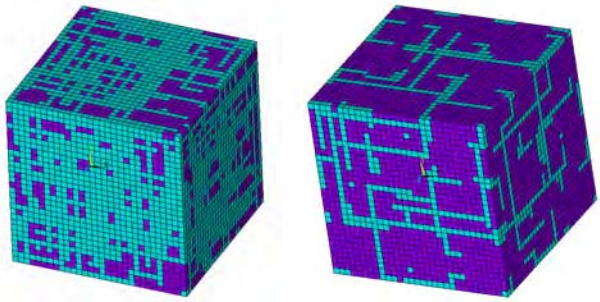
Предложен новый подход к оптимизации метода конечно-элементного моделирования (МКЭ) пьезокерамических элементов с потерями. Процедура оптимизации состояла в последовательном и итерационном применении МКЭ и программы анализа резонансных спектров (PRAP) для анализа комплексных спектров импеданса пьезокерамических элементов. Для проверки предложенной процедуры оптимизации были выполнены МКЭ-расчеты пьезоэлементов стандартных форм (дисков, брусков и стержней) из плотных и пористых пьезокерамик ЦТС с помощью пакета FEM ANSYS. Отмечена хорошая согласованность между начальными и расчетными наборами комплексных материальных констант, в том числе потерь ($Q = C'/C''$, где C' и C'' действительные и мнимые части соответствующих материальных констант).

Introduction

The majority of new advanced ceramics and composite materials are lossy and direct use of IEEE Standards [1] for material constant determination can lead to significant errors. Iterative methods [2-4] provide a means to accurately determine the complex coefficients in the linear range of poled piezoceramics from complex impedance resonance measurements. The piezoelectric resonance analysis method and program (PRAP) has been proposed for the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete complex characterization in a wide range of materials with very high and moderate losses [5–8]. Standard FEM packages that are widely used for modeling of piezoelements and devices don't take into account losses (mechanical losses can be included in calculations by implicit manner). Sets of material constants used for FEM calculations also do not contain losses data, except of Q_M for the radial mode of vibrations. As a result, FEM calculations of real piezoelements and devices can give inadequate results for lossy materials (composites, porous ceramics etc.).

Optimization of finite element models

Procedure of optimization has consisted in sequential and iterative application of FEM and Piezoelectric Resonance Analysis (PRAP) to complex electric impedance spectra of piezoceramic elements. For validation of proposed optimization procedures, FEM calculations of standard shape piezoelements (disks, shear plates, bars, and rods) made from porous PZT-type piezoceramics were fulfilled using FEM ANSYS software package [7]. For modeling porous piezoceramics with 3-0/3-3 connectivity type we used the representative volume with rigid skeleton structure (Figure 1) [7].



a) b)

Figure 1 - Examples of representative volumes used for FEM calculations of porous piezoceramics: (a) 3-3 connectivity, porosity of 20 %; (b) 3-0 connectivity, porosity of 80 %.

Optimization procedures were following:

1. Direct FEM calculations of complex electric impedance spectra using sets of material constants for standard piezoceramic elements.
2. Analysis of the calculated impedance spectra by using the piezoelectric resonance analysis program (PRAP) and by deriving complex sets of material constants related to specific piezoceramic element.
3. Correction of initial material constants, including losses ($Q = c'/c''$, where c' and c'' are the real and imaginary parts of relative material constant).

For the experiments, we applied the PRAP automatic iterative method [2, 4] to the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete a characterization of hard PZT porous piezoceramics with moderate loss factors.

Figures 2 shows measured complex impedance spectra and PRAP approximations for the thickness (TE), radial (RE), modes of "hard" porous piezoceramics with relative porosity of 21 % and average pore size of 50 μm.

Table 1 summarizes the complex constants of the porous ceramics obtained using PRAP analysis for a full set of standard geometries and resonance modes.

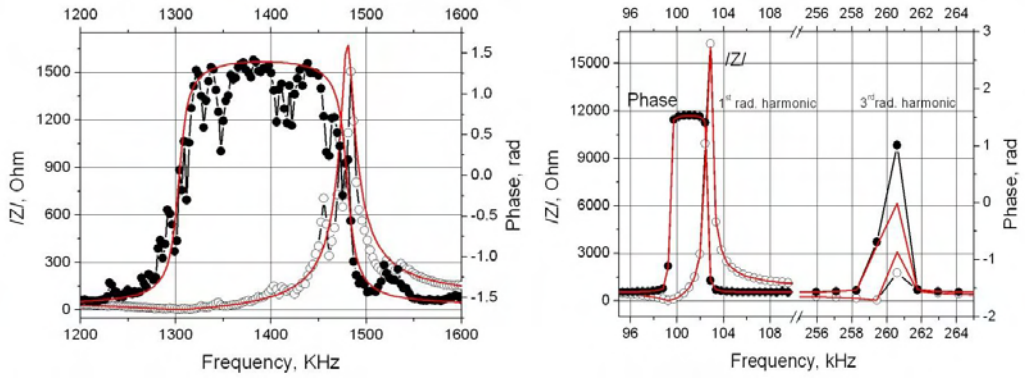


Figure 2 - Measured impedance spectra and PRAP approximations for TE- and RE-modes of porous piezoceramic disk Ø20 × 1 mm^2.

Table 1. Complex constants of "hard" porous ceramics.

Parameter	Real	Imaginary	Parameter	Real	Imaginary
Shear Thickness (ST) Mode			Length Extensional (LE) Mode		
f_p (Hz)	$1.60 \cdot 10^6$	–	f_p (Hz)	$2.30 \cdot 10^5$	–
k_{15}	0.56	– 0.013	k_{33}	0.55	$-8.8 \cdot 10^{-4}$
C^E_{55} (N/m²)	$1.60 \cdot 10^{10}$	$5.80 \cdot 10^8$	S^D_{33} (m²/N)	$2.12 \cdot 10^{-11}$	$-5.92 \cdot 10^{-14}$
C^D_{55} (N/m²)	$2.32 \cdot 10^{10}$	$3.50 \cdot 10^8$	S^E_{33} (m²/N)	$3.03 \cdot 10^{-11}$	$-1.26 \cdot 10^{-14}$

Parameter	Real	Imaginary	Parameter	Real	Imaginary
Shear Thickness (ST) Mode			Length Extensional (LE) Mode		
S^D_{55} (m²/N)	$4.31 \cdot 10^{-11}$	$-6.49 \cdot 10^{-13}$	d_{33} (C/N)	$2.54 \cdot 10^{-10}$	$-1.35 \cdot 10^{-12}$
S^E_{55} (m²/N)	$6.25 \cdot 10^{-11}$	$-2.27 \cdot 10^{-12}$	g_{33} (V·m/N)	0.04	$-7.1 \cdot 10^{-5}$
e_{15} (C/m²)	7.51	– 0.14	ε^T_{33} (F/m)	$6.85 \cdot 10^{-9}$	$-1.5 \cdot 10^{-11}$
h_{15} (V/m)	$9.65 \cdot 10^{8}$	$-1.32 \cdot 10^{7}$	Radial Extensional (RE) Mode		
d_{15} (C/N)	$4.69 \cdot 10^{-10}$	$-2.56 \cdot 10^{-11}$	$f_{p\,1}$(Hz)	$1.03 \cdot 10^{5}$	–
g_{15} (Vm/N)	0.04	– 0.001	S^E_{11} (m²/N)	$1.96 \cdot 10^{-11}$	$-3.10 \cdot 10^{-14}$
ε^T_{11} (F/m)	$1.13 \cdot 10^{-8}$	$-2.92 \cdot 10^{-10}$	S^E_{12} (m²/N)	$-6.37 \cdot 10^{-12}$	$2.30 \cdot 10^{-14}$
ε^S_{11} (F/m)	$7.77 \cdot 10^{-9}$	$-3.60 \cdot 10^{-11}$	d_{31} (C/N)	$5.92 \cdot 10^{-11}$	$-5.19 \cdot 10^{-14}$
Thickness Extensional (TE) Mode			ε^T_{33} (F/m)	$6.44 \cdot 10^{-9}$	$-3.09 \cdot 10^{-12}$
f_p (Hz)	$1.48 \cdot 10^{6}$		k_p	0.29	$-8.84 \cdot 10^{-5}$
k_t	0.52	– 0.04	σ^p	0.33	$-6.3 \cdot 10^{-4}$
C^D_{33} (N/m²)	$5.49 \cdot 10^{10}$	$3.70 \cdot 10^{8}$	S^E_{66} (m²/N)	$5.19 \cdot 10^{-11}$	$-1.08 \cdot 10^{-13}$
C^E_{33} (N/m²)	$4.02 \cdot 10^{10}$	$2.66 \cdot 10^{8}$	C^E_{66} (N/m²)	$1.93 \cdot 10^{10}$	$4.0 \cdot 10^{7}$
e_{33} (C/m²)	10.08	– 1.07	Physical Parameters		
h_{33} (V/m)	$1.47 \cdot 10^{9}$	$-7.10 \cdot 10^{7}$	ρ (kg/m^3)	$6.25 \cdot 10^{3}$	–
ε^S_{33} (F/m)	$6.87 \cdot 10^{-9}$	$-4.00 \cdot 10^{-10}$	Z_A (MRayl)	18.5	–

Figure 3 shows complex impedance spectra generated by FEM using the constants shown in Table 1 and PRAP approximations for TE and RET modes of porous piezoceramics. The complex constants of "hard" porous piezoceramics, obtained using FEM generated spectra are summarized in Table 2. It is readily seen from Tables 1 and 2 that the complex material constants resulting from FEM-generated impedance spectra are very close to measured ones, including imaginary parts (losses).

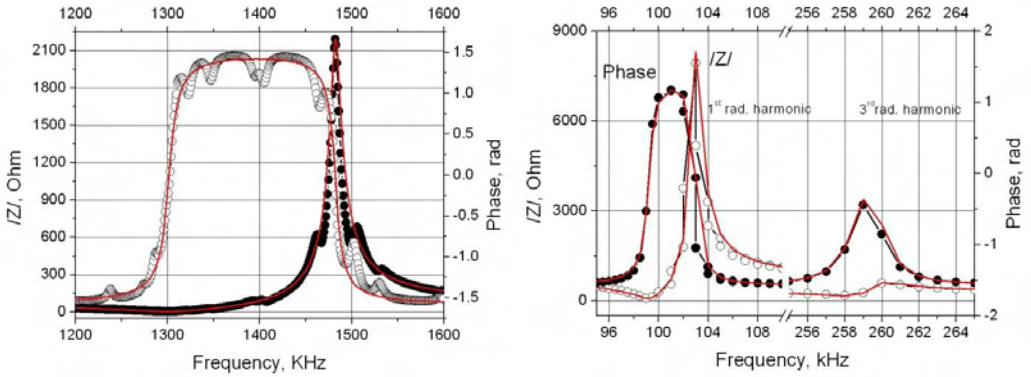


Figure 3 - Impedance spectra calculated by FEM and PRAP approximations for TE- and RE-modes of porous piezoceramic disk Ø20 × 1 mm^2.

Table 2. Complex constants obtained using FEM-generated spectra of "hard" porous piezoceramics.

Parameter	Real	Imaginary	Parameter	Real	Imaginary
Shear Thickness (ST) Mode			Length Extensional (LE) Mode		
f_p (Hz)	$1.66 \cdot 10^{6}$	–	f_p (Hz)	$2.8 \cdot 10^{5}$	–
k_{15}	0.57	– 0.048	k_{33}	0.57	$-7.02 \cdot 10^{-4}$
C^E_{55} (N/m²)	$1.67 \cdot 10^{10}$	$1.48 \cdot 10^{9}$	S^D_{33} (m²/N)	$2.04 \cdot 10^{-11}$	$-1.038 \cdot 10^{-13}$
C^D_{55} (N/m²)	$2.47 \cdot 10^{10}$	$1.77 \cdot 10^{8}$	S^E_{33} (m²/N)	$3.04 \cdot 10^{-11}$	$-1.9 \cdot 10^{-13}$

S^D_{55} (m²/N)	$4.03 \cdot 10^{-11}$	$-2.89 \cdot 10^{-13}$	d_{33} (C/N)	$2.55 \cdot 10^{-10}$	$-1.27 \cdot 10^{-12}$
S^E_{55} (m²/N)	$5.93 \cdot 10^{-11}$	$-5.25 \cdot 10^{-12}$	g_{33} (V·m/N)	0.04	$-1.48 \cdot 10^{-4}$
e_{15} (C/m²)	9.49	– 1.26	ε^T_{33} (F/m)	$6.48 \cdot 10^{-9}$	$-7.9 \cdot 10^{-12}$
h_{15} (V/m)	$8.5 \cdot 10^8$	$-2.4 \cdot 10^7$	Radial Extensional (RE) Mode		
d_{15} (C/N)	$5.56 \cdot 10^{-10}$	$-1.25 \cdot 10^{-11}$	$f_{p\,1}$(Hz)	$1.03 \cdot 10^5$	–
g_{15} (Vm/N)	0.035	– 0.0012	S^E_{11} (m²/N)	$1.99 \cdot 10^{-11}$	$-8.83 \cdot 10^{-14}$
ε^T_{11} (F/m)	$1.63 \cdot 10^{-8}$	$-3.063 \cdot 10^{-9}$	S^E_{12} (m²/N)	$-6.62 \cdot 10^{-12}$	$2.53 \cdot 10^{-14}$
ε^S_{11} (F/m)	$1.12 \cdot 10^{-8}$	$-1.17 \cdot 10^{-9}$	d_{31} (C/N)	$6.37 \cdot 10^{-11}$	$-8.42 \cdot 10^{-13}$
Thickness Extensional (TE) Mode			ε^T_{33} (F/m)	$6.64 \cdot 10^{-9}$	$-2.19 \cdot 10^{-11}$
f_p (Hz)	$1.48 \cdot 10^6$	–	k_p	0.3	– 0.002
k_t	0.52	– 0.006	σ^p	0.33	0.0028
C^D_{33} (N/m²)	$5.49 \cdot 10^{10}$	$3.145 \cdot 10^8$	S^E_{66} (m²/N)	$5.29 \cdot 10^{-11}$	$-1.26 \cdot 10^{-13}$
C^E_{33} (N/m²)	$4.03 \cdot 10^{10}$	$5.92 \cdot 10^8$	C^E_{66} (N/m²)	$1.89 \cdot 10^{10}$	$4.49 \cdot 10^7$
e_{33} (C/m²)	9.26	– 0.35	Physical Parameters		
h_{33} (V/m)	$1.57 \cdot 10^9$	$-2.9 \cdot 10^7$	ρ (kg/m³)	$6.25 \cdot 10^3$	–
ε^S_{33} (F/m)	$6.87 \cdot 10^{-9}$	$-3.29 \cdot 10^{-10}$	Z_A (MRayl)	18.5	–

Conclusion

A novel approach for optimization of finite element modeling (FEM) of lossy piezoceramic elements was considered. Piezoelectric resonance analysis methods for automatic, iterative evaluation of complex material parameters were described. Complex sets of material constants for "hard" porous piezoceramics were obtained by PRAP analysis of electric impedance spectra measured by using standard porous piezoceramic elements. Electric impedance spectra were calculated with help of measured sets of material constants using FEM ANSYS software package. Complex sets of material constants were derived from FEM generated complex impedance spectra using PRAP analysis. Comparison shows a good agreement between initial and calculated complex sets of material constants including losses ($Q = C'/C''$, where C' and C'' are the real and imaginary parts of related material constants).

Work supported by the Ministry of Education and Science of RF 3.1246.2014/K (theme № 213.01-11/2014-66ПЧ).

References

1. IEEE Standard on Piezoelectricity // ANSI/IEEE Std. 1987. P. 176.
2. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
3. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
4. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com
5. Rybjanets A.N., Razumovskaja O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 197-200.
6. Rybianets A.N. // Ferroelectric. 2007. V. 36. P. 84-89.
7. Nasedkin A., Rybjanets A., Kushkuley L., Eshel Y. // Proc. 2005 IEEE Ultrason. Symp. 2005. P. 1648-1651.
8. Rybianets A.N., Nasedkin A.V. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 57-62.

FREQUENCY DEPENDENCES OF COMPLEX ELASTIC CONSTANTS FOR POROUS PIEZOCERAMICS

A.A. Naumenko, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, I.A. Shvetsov, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: arybyanets.jr@gmail.com

In this paper, a frequency dependences of complex dielectric, piezoelectric and elastic constants of porous PZT piezoceramics with the composition of $Pb_{0,45}Ti_{0,45}Zr_{0,53}(W_{½}Cd_{½})_{0,02}O_3$ and relative porosity 15-25% were studied using piezoelectric resonance analysis. Experimental samples were fabricated in the shape of disks and were polarized on thickness. The frequency dependences of the complex constants were determined by analyzing the fundamental and higher resonances (third and fifth harmonics) for the thickness extensional mode of piezoelectric disk vibrations. Strong spatial dispersion of the complex elastic moduli for porous ceramics samples was found. Microstructural and physical mechanisms of elastic, piezoelectric and dielectric losses and spatial dispersion for porous piezoceramics were discussed.

ИЗМЕРЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИБРАЦИОННЫХ МОД

А.А. Науменко, М.А. Луговая, Е.И. Петрова, И.А. Швецов, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: arybyanets.jr@gmail.com

Изучены частотные зависимости комплексных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант пористой пьезокерамики ЦТС состава $Pb_{0,45}Ti_{0,45}Zr_{0,53}(W_{½}Cd_{½})_{0,02}O_3$ с относительной пористостью 15-25% с помощью анализа пьезоэлектрического резонанса. Экспериментальные образцы были изготовлены в форме дисков и поляризованы по толщине. Частотные зависимости сложных констант определены путем анализа резонансов (третья и пятая гармоники) для толщинной продольной моды колебаний пьезоэлектрических дисков. Обнаружена сильная пространственная дисперсия сложных упругих модулей для образцов пористой керамики. Исследованы микроструктурные и физические механизмы упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических потерь и пространственной дисперсии для пористой пьезокерамики.

INTRODUCTION

The change from prevailing industry inclination to manufacture high-density, chemically perfect and structurally flawless ceramic materials to the fabrication and use of “imperfect”, low density and “defective” materials (lead-metaniobate ceramics, porous ceramics and composites) has taken a long time [1, 2]. Commercialization of composite materials has lead also to the development of new concepts of material and ultrasonic transducers designing [3-6]. Low-*Q* piezoceramics and piezocomposite materials are widely used for wide-band NDT ultrasonic transducers with high sensitivity and resolution. Some of these advanced materials are lossy, and direct use of IEEE Standards for material constant determination leads to significant errors.

Porous piezoceramics based on different piezoceramic compositions were proposed as a promising candidate for lead metaniobate replacement in wide-band ultrasonic transducers [7, 8]. Intensive research and technological work, as well as improvements in fabrication methods, have allowed large-scale manufacture of porous piezoelectric ceramics with reproducible and controllable porosity and properties [9, 10].

Experimental scenario

Porous PZT piezoceramics $Pb_{0,45}Ti_{0,45}Zr_{0,53}(W_{½}Cd_{½})_{0,02}O_3$ (PCR-1) with different porosity and pore sizes were chosen as model samples for comparison with piezoelectric resonance analysis (PRAP) and ultrasonic measurements (Figure 1):

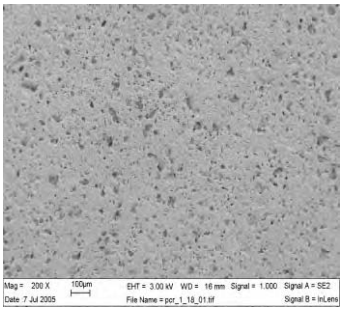


Figure 1 - SEM micrographs of porous PCR-1 piezoceramics (porosity 18%, pore size 30 μm).

Experimental samples of porous piezoceramics in porosity range 15-25% were prepared by burning out of organic powders using specially developed technology [2]. Mixtures of organic crystal powders with different particle shapes, decomposition temperatures and grain-size distribution (from 30 to 50 μm) were used for producing the pore volumes. Specimens for optical microscopy were ground and polished using a specially designed procedure for composites comprising components with different hardness.

Complex elastic, dielectric and piezoelectric coefficients of porous ceramics and ceramic matrix piezocomposite elements were determined by impedance spectroscopy method using Piezoelectric Resonance Analysis (PRAP) software [6, 10].

Results and discussion

Figure 2 shows echo-pulse characteristics for PCR-1 porous ceramics measured at transmitted pulse frequencies 2.25 MHz and 5 MHz.

It is readily seen from Figure 2 that because of ultrasonic wave scattering and spatial dispersion, the received echo-pulses are strongly distorted and shifted down in frequency. Thus, these pulse-echo measurements of elastic properties of ceramic composites as function of frequency are inaccurate and ambiguous.

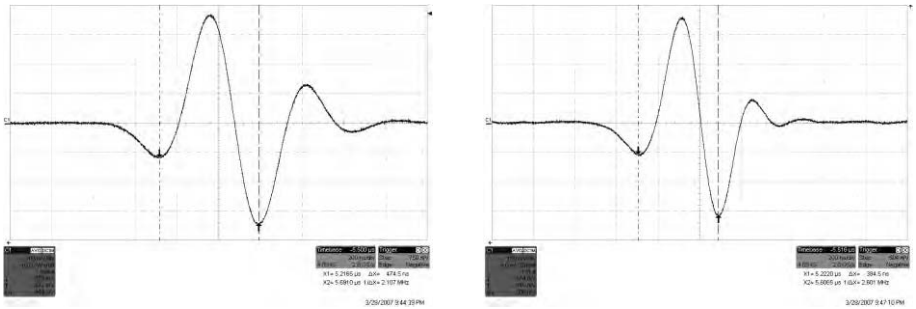


Figure 2 - Echo-pulse characteristics for porous ceramics element: transmitted pulse frequency 2.25 MHz and 5 MHz; received pulse frequency 2.1 MHz and 2.6 MHz respectively.

Table 1 summarizes complex constants for a PCR-1 disk (porosity 18%) obtained using PRAP analysis for thickness and radial resonance modes, along with corresponding IEEEnStandard results. Additional physical parameters of PCR-1 porous ceramics are as follows: Z_A = 25.5 Mrayl, ρ = 6.6 g/cm^3, V_t = 3875 m/c, Q'_M = 25, T_C = 340°.

It is readily observed in Table 1 that for moderately low-Q porous ceramics, the results obtained by PRAP and the IEEE Standard methods are practically similar. However, even here, PRAP gives sets of complex constants, thereby allowing an accounting for and an analysis of the losses. PRAP can be used also to determine material properties of ceramics from higher order harmonics [6].

Table 1. PRAP analysis results for different vibrational modes of PCR-1 disk

Parameter	Real	Imaginary	IEEE Standard	Error, %
Radial Extensional (RE) Mode				

f_p (Hz)	222222	754.256	221340	0.4
s_{11}^E (m²/N)	$1.75 \cdot 10^{-11}$	$-8.91 \cdot 10^{-14}$	$1.74 \cdot 10^{-11}$	0.6
s_{12}^E (m²/N)	$-4.99 \cdot 10^{-12}$	$1.48 \cdot 10^{-13}$	$-4.87 \cdot 10^{-12}$	2.4
$-d_{31}$ (C/N)	$7.92 \cdot 10^{-11}$	$-4.36 \cdot 10^{-12}$	$7.76 \cdot 10^{-11}$	2.0
ε_{33}^T (F/m)	$4.35 \cdot 10^{-9}$	$-1.97 \cdot 10^{-10}$	$4.27 \cdot 10^{-9}$	1.8
k_p	0.479629	−0.01101	0.47302	1.4
σ^P	0.284483	0.009907	0.278866	2.0
e_{31} (C/m²)	6.32055	−0.22792	6.16393	2.5
s_{66}^E (m²/N)	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$1.18 \cdot 10^{-13}$	$4.46 \cdot 10^{-11}$	0.9
c_{66}^E (N/m²)	$2.22 \cdot 10^{10}$	5.841 ·107	$2.24 \cdot 10^{10}$	0.9
Thickness Extensional (TE) Mode				
f_p (Hz)	$3.73 \cdot 10^{6}$	37771.9	$3.73 \cdot 10^{6}$	0.0
k_t	0.566103	−0.00555	0.56646	0.1
c_{33}^D (N/m²)	$9.91 \cdot 10^{10}$	$2.01 \cdot 10^{9}$	$9.93 \cdot 10^{10}$	0.2
c_{33}^E (N/m²)	$6.74 \cdot 10^{10}$	$1.99 \cdot 10^{9}$	$6.75 \cdot 10^{10}$	0.2
e_{33} (C/m²)	8.3419	−0.25107	-	-
h_{33} (V/m)	$3.81 \cdot 10^{9}$	$-1.17 \cdot 10^{8}$	-	-
ε_{33}^S (F/m)	$2.19 \cdot 10^{-9}$	$-1.33 \cdot 10^{-10}$	-	-

Figure 3 shows results of PRAP analysis of material properties along with the simulation results of Wave 3000 Pro program for complex C^D_{33} and C^E_{33} obtained from the higher harmonics of the TE mode of a PCR-1 porous ceramic disk.

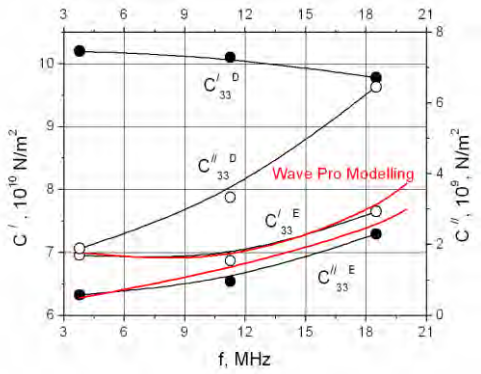


Figure 3 - Frequency dependence of c'^D_{33}, c'^E_{33} (real) and c''^D_{33}, c''^E_{33} (imaginary) obtained by PRAP and Wave 3000 Pro program for higher orders peaks of TE mode of a PC-1 porous ceramic disk.

Figure 4 shows the frequency dependencies of ultrasonic velocities $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{/D}/\rho}$ and $V_t^E = \sqrt{C_{33}^{/E}/\rho}$ and corresponding attenuation coefficients $\alpha(V_t^D) = \frac{C_{33}^{//D}\omega_0}{2C_{33}^{/D}}$ and $\alpha(V_t^E) = \frac{C_{33}^{//E}\omega_0}{2C_{33}^{/E}}$ obtained from PRAP results the higher harmonics of the TE mode of PCR-1 porous ceramic disks with different fundamental resonant frequencies.

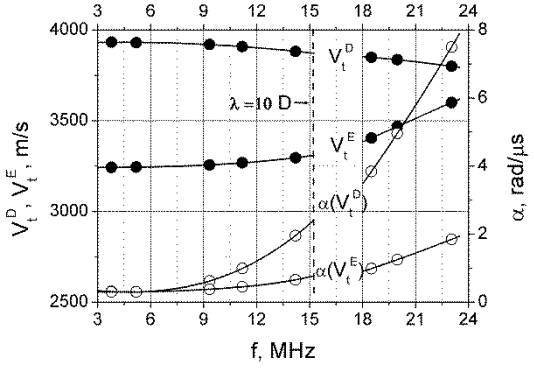


Figure 4 - Frequency dependencies of ultrasonic velocities V_t^D and V_t^E and corresponding attenuation coefficients $\alpha(V_t^D)$ and $\alpha(V_t^E)$ obtained from PRAP results for higher harmonics of the TE mode of PCR-1 porous ceramic disks with different fundamental frequencies. (Vertical dashed line depict boundary between Rayleigh and stochastic scattering regions)

Conclusion

A comprehensive study including finite difference 3D-simulation, impedance spectroscopy, and pulse-echo ultrasonic measurements of porous ceramics with strong spatial dispersion and high losses was carried out. Piezoelectric resonance analysis methods for automatic, iterative evaluation of complex material parameters were presented, along with the sets of complex constants measured for porous ceramics piezoelements.

It was shown that pulse-echo measurements of frequency dependencies of elastic properties for dispersive and lossy porous ceramics are inaccurate and ambiguous. In its turn, piezoelectric resonance measurements give accurate and reproducible results that well agree with the results of 3D finite-difference simulations.

Work supported by the Ministry of Education and Science of RF 3.1246.2014/K (theme № 213.01-11/2014-66ПЧ).

References

1. IEEE Standard on piezoelectricity // ANSI/IEEE Std. 1987. pp. 176.
2. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
3. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A**.** // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
4. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
5. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov, I.A, ed. “Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
6. Rybyanets A.N. // In: Parinov, I.A, ed. “Piezoceramic Materials and Devices”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
7. Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 209-212.
8. Alemany C., Gonzalez A.M., Pardo L., Jimenez B., Carmona F., Mendiola J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 945.
9. Smits J.G. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. SU-23. P. 393-402.
10. Holland R. // IEEE Trans.Sonics Ultrason. 1967. SU-14. P. 18-24.
11. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com.
12. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
13. Rybyanets A.N., Naumenko A.A. // In: Parinov, I.A, Hsiung-Chang S, eds. “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.

НЕЛИНЕЙНЫЙ ТРАНСПОРТ В СВЕРХРЕШЕТКЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ БИХРОМАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Т.А. Носаева[1], Г.А. Сыродоев[2]

[1]Волгоградский государственный медицинский университет, ВолгГМУ, 400131, Россия, г. Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, e-mail: *nosaeva.ta@gmail.com*

[2]Волгоградский государственный социально-педагогический университет, 400066, Россия, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, д.27, e-mail: *sga-823@yandex.ru*

Рассмотрен эффект возникновения постоянного тока при распространении бихроматической электромагнитной волны поперек оси полупроводниковой сверхрешетки. При рациональном отношении частот компонент волны проведен анализ постоянной составляющей тока увлечения. Показано, что постоянная составляющая тока возникает только при отношении частот падающих волн, равном двум и одной второй. С ростом поля он растет, а достигнув максимума уменьшается, осциллируя. Осцилляции тока определяются непараболичностью энергетического спектра носителей вдоль оси сверхрешетки.

NONLINEAR TRANSPORT IN A SUPERLATTICE UNDER THE INFLUENCE OF BICHROMATIC ELECTROMAGNETIC WAVE

T. A. Nosaeva [1], G. A. Syrodoev [2]

[1]*Volgograd State Medical University. 400131, Russia, Volgograd, Pavshikh Bortsov Sq., 1.*

[2]*Volgograd State Socio-Pedagogical University. 400066, Russia, Volgograd, st. V.I. Lenina, 27*

The effect of the direct current component propagation bichromatic electromagnetic wave across the semiconductor superlattice axis is considered. Direct dragging current component is analyzed in the frequency wave. The direct current component is nonzero for the wave frequency ratio equal to two. It increases with the field increasing. When peaking, it decreases oscillating. Electric oscillations are calculated on the base of the nonparabolicity of electron energy spectrum along the superlattice axis.

Воздействие дополнительного периодического потенциала на электроны образца, приводит к непараболичности зонного спектра и, как следствие, к проявлению нелинейности кинетических свойств уже в достаточно слабых электрических и магнитных полях по сравнению с однородными структурами [1]. Учет собственного магнитного поля волны (светоэлектрический эффект [2]) или задействование внешнего магнитного поля (эффект Холла [3]) приводит к возникновению поперечного электрическому полю волны дрейфу носителей заряда. Рассмотрим особенности возникновения постоянного тока при распространении бихроматической электромагнитной волны поперек оси сверхрешетки (СР) [2]. При выполнении условий $\hbar\omega < \Delta_g$, $\hbar/\tau << \Delta$ (Δ_g - ширина запрещенной минизоны, τ ~ среднее время релаксации электронов) можно решать задачу в одноминизонном приближении, энергия электрона в этой зоне

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p_\perp^2}{2m} + \frac{\Delta}{2}(1 - \cos(\frac{p_x d}{\hbar})) . \quad (1)$$

Пусть плоская, бихроматическая ЭМВ распространяется перпендикулярно оси СР

$$A_x = -A_1 \sin(\omega_1 t - \mathbf{ф}_1 y) - A_2 \sin(\omega_2 t - \mathbf{ф}_2 y + \varphi) , \quad (2)$$

где A(t) – вектор – потенциал ЭМВ, $_{1(2)}$ - волновые вектора ЭМВ, $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$, $\mathbf{H} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$.

Плотность тока вдоль осей определяется стандартным образом:

$$j_x = e\sum_p v_x(p) f(\mathbf{p},t) , \; j_y = e\sum_p v_y(p) f(\mathbf{p},t) , \quad (3)$$

где неравновесная функция распределения $f(\mathbf{p},t)$ является решением кинетического уравнения Больцмана, в приближении постоянной частоты столкновений, не зависящей от квазиимпульса. Кинетическое уравнение при этом будет иметь вид

$$\frac{\partial f(p,t)}{\partial t}-[e(\mathbf{E}+\frac{\mathbf{v}}{c}\times\mathbf{H}])\frac{\partial f(p,t)}{\partial \mathbf{p}}=-\frac{f(p,t)-f_0(p)}{\tau}, \tag{4}$$

где $f_0(\mathbf{p})$ - равновесная функция распределения, τ – время релаксации.

Решение кинетического равнения находится методом характеристик и имеет вид:

$$f(\mathbf{p},t)=v\int_{-\infty}^{t}dt_1\exp(-v(t-t_1))f_0(p_1(t_1;\mathbf{p},t)), \tag{5}$$

где компоненты $\mathbf{p}_1(t_1;\mathbf{p},t)$ представляют собой решения классического уравнения движения:

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt_1}=\mathbf{F}(\mathbf{v},t) \tag{6}$$

с начальным условием $t_1=t$, $\mathbf{p}_1=\mathbf{p}$.

Переходя к обозначениям $F_1=eE_1d/\pi\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $F_2=eE_2d/\pi\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{10}=eH_1/cm\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{11}=eH_2/cm\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{20}=eH_1\Delta d^2/c\hbar^2\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{21}=eH_2\Delta d^2/c\hbar^2\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{01}=eH_0/cm\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\beta_{02}=eH_0\Delta d^2/c\hbar^2\sqrt{\omega_1\omega_2}$, $\alpha=\sqrt{\omega_1/\omega_2}$, H_0 - напряженность постоянного магнитного поля, получим для обезразмеренных компонент импульса уравнения

$$\frac{dq_{1x}}{dt_1}=(F_1+\beta_{10}q_y)\cos(\alpha\, t_1)+(F_2+\beta_{11}q_y)\cos(t_1/\alpha+\varphi)+\beta_{01}q_y \tag{7}$$

$$\frac{dq_{1y}}{dt_1}=-(\beta_{20}\cos(\alpha\, t_1)+\beta_{21}\cos(t_1/\alpha+\varphi)+\beta_{02})\sin q_x \tag{8}$$

Полагая $F_1,F_2>>\beta_{ij}$, решаем уравнения движения итерациями по β_{ij}. Выбирая $f_0(\mathbf{p})$ в виде функции распределения Больцмана, в первом неисчезающем приближении по напряжённостям электрических полей F_1, F_2 и магнитного поля β_{ij}. Получаем следующее выражение для поперечной поверхностной плотности тока:

$$j_x=\sum_{q_x,q_y}\int_{-\infty}^{t}dt\frac{d\Delta}{\hbar}\cdot\sin q_x\cdot e^{\frac{-d\Delta}{\hbar T}\cos q_{1x}}\cdot e^{\frac{-\hbar}{dmT}q_{1y}^2}\cdot e^{-v(t_1-t)} \tag{9}$$

$$j_y=\sum_{q_x,q_y}\int_{-\infty}^{t}dt\frac{\hbar}{dmT}\cdot q_y\cdot e^{\frac{-d\Delta}{\hbar T}\cos q_{1x}}\cdot e^{\frac{-\hbar}{dmT}q_{1y}^2}\cdot e^{-v(t_1-t)} \tag{10}$$

Численный анализ компонент плотности тока, проведенный после усреднения по времени показывает, что постоянная составляющая тока в присутствии внешнего магнитного поля возникает, когда отношение частот электромагнитной волны равно двум. Плотность поперечной составляющей плотности тока в зависимости от F_1 (при фиксированных других параметрах) носит немонотонный осциллирующий характер. Одновременное влияние электрического и магнитного полей на возникновение постоянной составляющей плотности тока в графене при отношении частот падающих волн, равном двум, рассмотрено в работе [5]. В случае, когда либо энергия фотона $\hbar\omega$, либо энергия $\hbar\Omega_{st}=\mathrm{eEd}$ (Ω_{st} - штарковская частота, d – постоянная СР, E – амплитуда электрического поля электромагнитной волны (ЭМВ)) становится сравнимой с шириной минизоны проводимости необходим квантовый подход.

При выполнения условия $\frac{eEd}{\hbar\omega} \geq 1$ учет многофотонного характера внутризонного поглощения ЭМВ в полупроводниковой СР можно осуществить, используя метод эффективного гамильтониана и второй порядок теории возмущений для нахождения вероятности электронного перехода в зоне проводимости из состояния k в состояние k′ с поглощением фотонов и поглощением (испусканием) фонона.

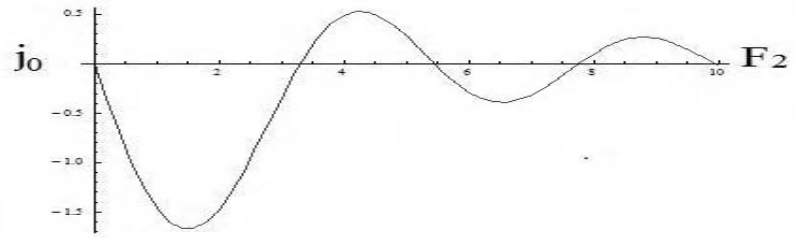


Рисунок 1 - Зависимость составляющей плотности тока от F2

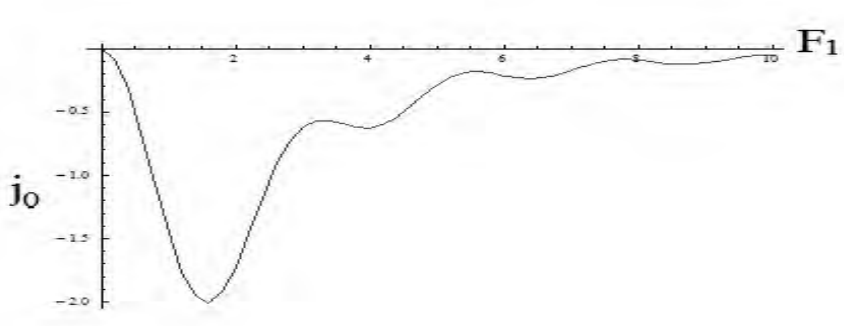


Рисунок 2 - Зависимость составляющей плотности тока от F1

Эффективный гамильтониан взаимодействия ЭМВ с электроном в минизоне проводимости для одномерной СР запишем:

$$\hat{H}_1 = \varepsilon(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(t)) - \varepsilon(\hat{\mathbf{p}}), \tag{11}$$

где спектр энергии электронов $\varepsilon(\hat{\mathbf{p}})$ описывается соотношением (1). $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ квазиимпульс, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Гамильтониан взаимодействия электрона с акустическими колебаниями решетки возьмем в виде

$$\hat{H}_2 = i\sum_{\mathbf{q},\alpha}(B_{\mathbf{q},\alpha}\exp(i(\mathbf{qr} - \omega_q t))b_{\mathbf{q},\alpha} - B^*_{\mathbf{q},\alpha}\exp(-i(\mathbf{qr} - \omega_q t))b^+_{\mathbf{q},\alpha}),$$

где $b_{\mathbf{q}}(b^+_{\mathbf{q}})$ - операторы уничтожения (рождения) фононов, $\mathbf{q}$ – волновой вектор фонона, $B_{\mathbf{q},\alpha} = \left(\hbar/2\rho\omega_{\mathbf{q}}V\right)^{1/2} q\Xi_\alpha$, Ξ_α - константа деформационного потенциала, q - номер ветви колебаний решетки, p - плотность, V – объем кристалла (здесь мы пренебрегаем анизотропностью СР).

Здесь изучен эффект возникновения тока в поперечном направлении под влиянием магнитного поля, появление которого связано с нелинейностью среды. Важно, что эффект выпрямления в сверхрешетке и в объемных полупроводниках является продольным, то есть постоянная плотность тока возникает в направлении поляризации падающих волн.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П.. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. – М.: Наука, 1989.- 288 с.
[2] Vjazovsky M.V., Syrodoev G.A. Radiophysics and Quantum Electronics. 2001.V.44. P. 668.
[3] Завьялов Д.В., Конченков В.И., Крючков С.В. ФТП. 2012. Т. 46. №.1. С. 113.
[4] Шорохов А.В. и др. ЖЭТФ. 2010. Т. 138. С. 930.
[5] Носаева Т.А. Влияние электрического и магнитного полей на электронные свойства графена. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07, Южный федеральный университет. - Ростов-на-Дону, 2014.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 40-500 К

А.В. Павленко[1,2], А.П. Ковтун[1,2], Г.Н. Толмачев[1,2], Л.И. Киселева[1], Б.Я. Севастьянов[1]
[1]Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
[2]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

В диапазоне температур 40-500 К проведены исследования диэлектрических характеристик тонких пленок $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ на предварительно подготовленной подложке (111)Pt/(001)Si. Выделены области с различным характером изменения диэлектрических параметров. Высказаны предположения о связи выявленных аномалий с фазовыми превращениями в материале пленки и особенностями формирования границы раздела материал пленки - платина.

DIELECTRIC PROPERTIES OF THIN FILMS $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ IN THE TEMPERATURE RANGE 40-500 K

A.V. Pavlenko[1,2], A.P. Kovtun[1,2], G.N. Tolmachev[1,2], L.I. Kiseleva[1], B.Ya. Sevastyanov[1]
[1]Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences 344006, Rostov-on-Don, Russia
[2]Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

In the temperature range of 40-500 K studied dielectric characteristics of thin films $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ preformed on the substrate (111)Pt/(001)Si. Areas with different character changes in the dielectric parameters selected. The assumption that the communication anomaly detection with phase transformations in the film material with the features formed during the synthesis of the structure of the interface film- platinum suggested.

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы (ТР) $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (x=0.2-0.7) являются типичными представителями класса материалов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (рис. 1) [1].

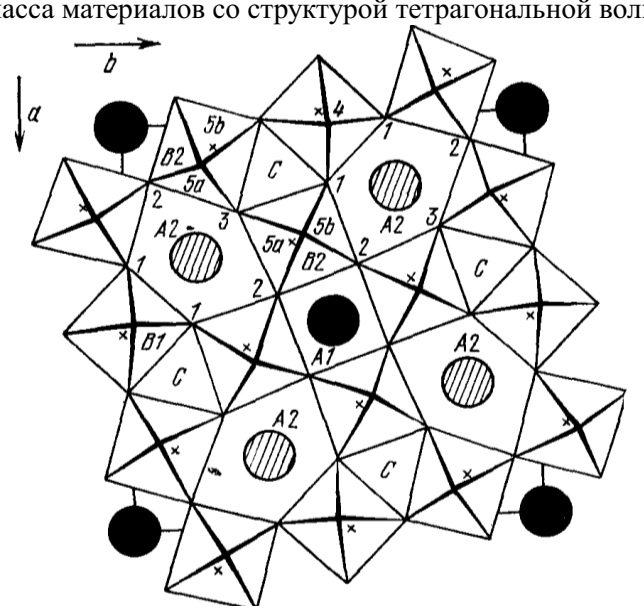


Рис. 1. Вид структуры ТР $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ в плоскости (a, b). Черные кружки – предпочтительное положение ионов Sr, заштрихованные – положения, статистически занимаемые ионами Ba и Sr. Цифрами 1-5 и крестиками обозначены положения ионов кислорода в октаэдрах [1].

Обладая значительными пьезо- и пироэлектрическими эффектами, высоким линейным электрооптическим коэффициентом, они уже долгое время привлекают к себе внимание как материалы для микро- и наноэлектроники, микроэлектро-механических систем (МЭМС) и сенсорной техники. Однако, стремление к миниатюризации и полифункциональности современных устройств способствовало развитию в последние десятилетия методов изготовления данных ТР в виде тонких пленок (ТП) на различных подложках (MgO, Si, $SrTiO_3$). Для получения ТП используют различные способы, однако, как показано в работах [2-3] на примере изготовления ТП титаната бария-стронция, наиболее структурно-совершенные объекты получают методом, основанным на использовании высокочастотного

емкостного разряда с убегающими электронами. При таком способе изготовления сегнетоэлектрические пленки получаются в атмосфере чистого кислорода в одну стадию, без отжига.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрических свойств, изготовленных указанным выше методом ТП $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ (BSN) на подложке (111)Pt/(001)Si в диапазоне температур 40-500 К.

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Газоразрядное напыление BSN-пленок на подложку (111)Pt/(001)Si производилось в атмосфере чистого кислорода согласно методике, подробно описанной в [4]. Перед напылением BSN пленки на грань (001) кремниевой кристаллической пластины предварительно наносился слой Pt по методике, описанной в [5]. Толщина и скорость роста пленки определяли из текущей кривой интенсивности зеркально отраженного поляризованного лазерного оптического излучения (длина волны 650 нм) от поверхности подложки с растущей пленкой по методике, представленной в [6]. Керамическая мишень твердого раствора состава $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ была изготовлена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии НИИ физики ЮФУ [7]. Кристаллическую структуру объектов контролировали при помощи модифицированного дифрактометра ДРОН-3 с рентгеновской Cu-трубкой, снабженного интенсиметром ИР-2 (ООО ИТЦ «Радикон»). Верхние электроды, необходимые для проведения измерений диэлектрических характеристик, наносили через маску методом термического испарения на установке, обеспечивающей вакуум порядка 10^{-5} мм рт. ст. В качестве адгезионного подслоя использовали Cr (толщиной - 20-40 нм), и основного слоя – Al (толщиной - 150-200 нм). Диаметр электродов был равен 200, 300 мкм, удельное сопротивление электродов варьировалось от 0.3 до 0.5 Ом/см^2. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ, при T= (20-500)К в диапазоне частот f=(10^3-10^6)Гц при напряжении U = 0.04В получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора Варта ТП 703. Вольт-фарадные характеристики (C(V)) на частотах 10^3-10^6 Гц изучали с использованием автоматизированного измерительного стенда на базе измерителя иммитанса Е7-20; петли диэлектрического гистерезиса (P(U)) – с помощью измерительного комплекса на базе TF Analyzer 2000.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рентгенограмме исследуемой структуры BSN/(111)Pt/(001)Si присутствовали: рефлекс (111) от слоя платины и два рефлекса (001) и (002) от пленки BSN. Отсутствие других рефлексов, соответствующих BSN мишени, свидетельствует о строгой ориентации (001) атомных плоскостей BSN пленки (111) атомным плоскостям платины. Параметр c элементарной ячейки вдоль нормали к поверхности подложки равен 3.93 Å. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg$\delta(T)$ гетероструктуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si в рассматриваемом температурно-частотном диапазоне, полученные в режиме охлаждения, представлены на рис. 2. С ростом температуры в интервале 20 – 330К наблюдается увеличение $\varepsilon/\varepsilon_0$ с формированием ряда аномалий: в интервале T = 70–150 К ("горбы"), а при T = 320 – 350 К - максимумы, T_m, сдвигающиеся в область более высоких температур по мере увеличения f ($\Delta T = T_m$ (f = 10^3Гц) – T_m(f=10^6Гц)= 15К). При T = 350 ÷ 500 К наблюдается снижение $\varepsilon/\varepsilon_0$, сопровождающееся, сначала уменьшением, а затем - увеличением дисперсии. На кривых tg$\delta(T)$ при повышении температуры от 40К до 400К наблюдается аналогичные закономерности, а при T > 400 К - резкое увеличение, связанное с ростом проводимости в пленке при этих температурах. Из зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ видно, что при $T<T_m$ выделяются два участка с линейным характером изменения: переход от одного к другому достаточно резкий происходит при (T ~ 150-160 К) и один с пологим (230-340 К). Высокотемпературный склон кривой $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) при $T_m < T < T_B$ (T_B – температура Бёрнса, ниже которой появляются полярные нанообласти) хорошо аппроксимируется формулой $1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C_1$ (1), где γ – параметр размытия ФП, ε_m и T_m – соответственно, высота и температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$. Установленное высокое значение γ ~ 2 и выполнение закона Кюри – Вейсса лишь при $T \geq T_B$ (рис. 2) свидетельствуют о высокой степени размытия

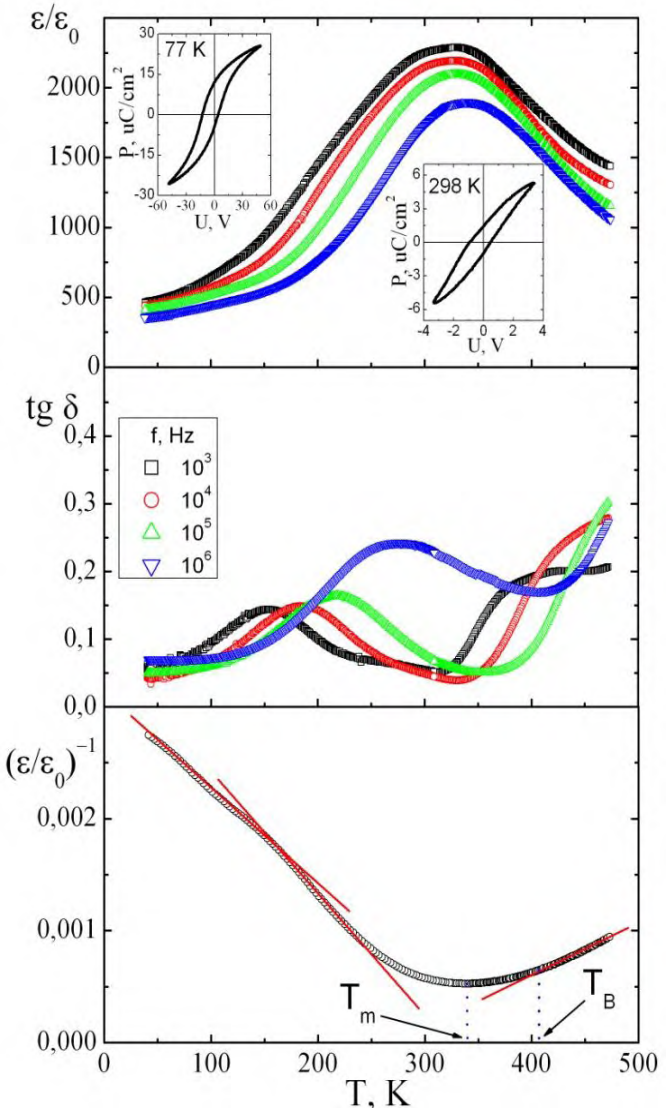


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) и tg δ(T) структуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si при T = (40÷500) K на частотах $f = 10^3$, 10^4, 10^5 и 10^6 Гц.

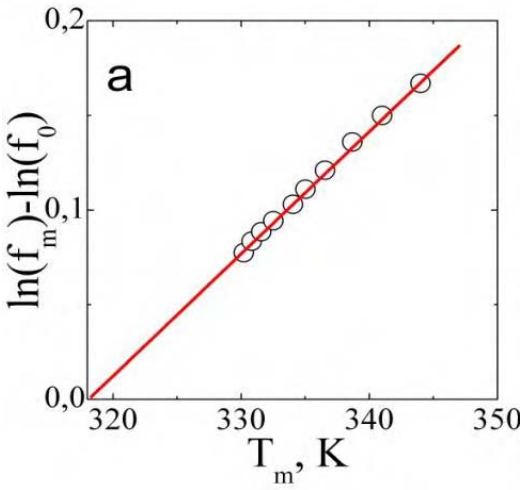


Рис. 3. Зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$ структуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si. Прямая линия – результат расчёта по соотношению Фогеля-Фулчера.

СЭ-ПЭ ФП. При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера $f = f_0 \exp(E_{act}/(k\cdot(T_m - T_f)))$ (3), где f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act}, k – постоянная Больцмана, T_f - температура Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла (рис. 4).

При исследовании пьезоэлектрической активности объекта установлено, что полученные пленки обладают естественной униполярностью (после нанесения электродов в пленках фиксировался пьезомодуль d_{33}=5-7 пКл/Н), которая проявилась при анализе P(U) (рис. 4) и C(U) (рис. 5) зависимостей.

При комнатной температуре достичь насыщения зависимости P(U) не удалось, так как при U > 4 V наблюдалось «округление петли», что связанно с ростом электропроводности пленки при этих U. Для исключения влияния токов утечки использовался режим измерения с учетом компенсации последних. Как видно из рис. 4 при f = 10-10^3 Гц петли имели вытянутую форму и характеризовались асимметрией, уменьшающейся при увеличении f и усиливающейся при понижении T (рис. 2). При f = 10-200 Гц величина $2\cdot P_{max}$ практически не изменялась, а $2\cdot P_R$ и $2\cdot V_C$ – резко снизились, при f= 10-50 Гц и при f = 50-200 Гц не изменялись. При f > 200 Гц величины $2\cdot P_{max}$, $2\cdot P_R$ и $2\cdot V_C$ снижаются. Это говорит о том, что при исследовании P(U) зависимости, характеризующей процессы переключения поляризации в объекте, мы фиксируем отклики различных механизмов, приоритетных в определенных частотных диапазонах: I – f<50 Гц, II –50 Гц <f<200 Гц и III – f>200 Гц. Вольт-

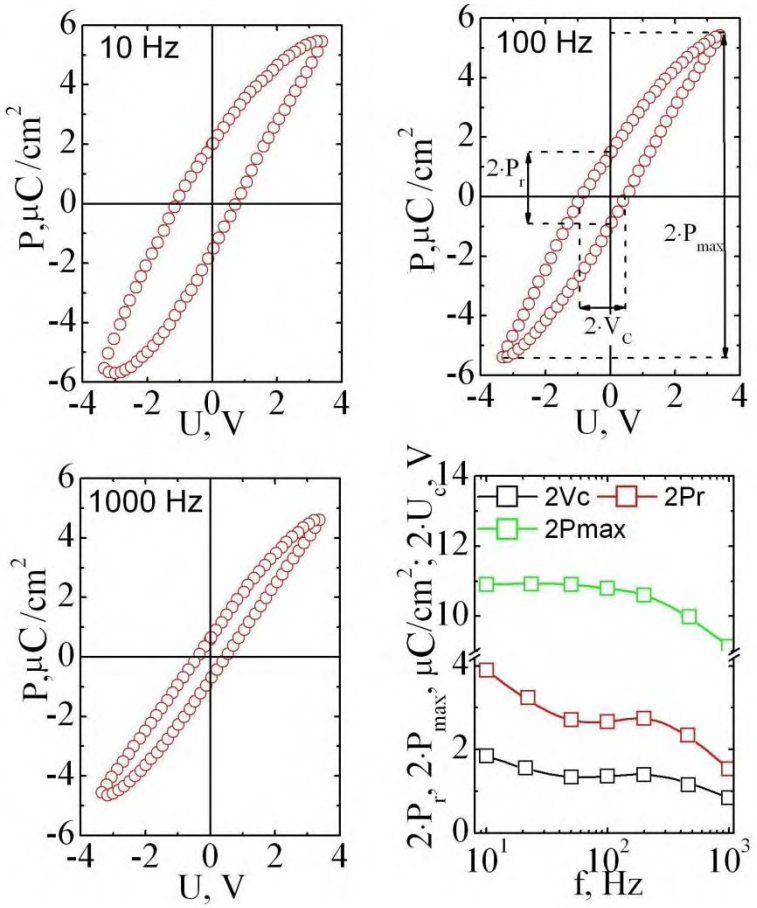


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса структуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si при комнатной температуре на частотах 10 -1000 Гц.

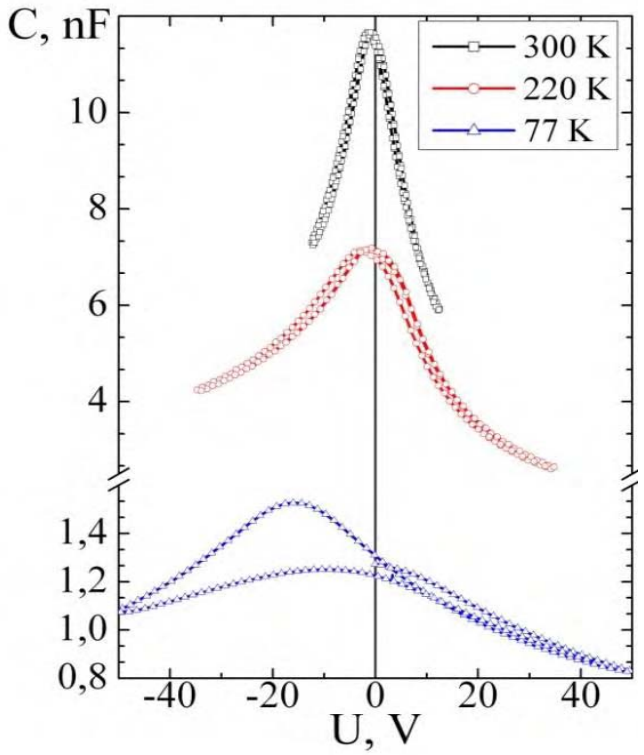


Рис. 5. Зависимости C(*U*) структуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si на частоте 10^5 Гц при различных *T*.

фарадные зависимости структуры Al/Cr/BSN/(111)Pt/(001)Si (рис. 5) при T = 220 К и 300 К (в области пологого характера изменения $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$) характеризуются незначительной асимметрией, увеличивающейся при понижении T, высокой управляемостью ($C(U=0\ В)/C(U=U_{max}) > 2$) и практически отсутствием гистерезиса, а при T = 77 К – появлением выраженной асимметрии и гистерезисных эффектов, проявляющихся в области отрицательных смещений.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в BSN пленке по мере увеличения температуры наблюдается два фазовых превращения: при T = 320 – 385 К имеет место размытый сегнето(СЭ)-параэлектрический фазовый переход (ФП) в состояние релаксорного СЭ (что характерно для монокристаллов [1] и керамики BSN [9]), а при T =150 – 160 К - СЭ→СЭ ФП (тот факт, что при T < 160 К материал находится в полярной фазе проявилось при исследовании P(U) зависимостей (вставка на рис. 2)). Размытие высокотемпературного ФП в BSN пленке связано, с нашей точки зрения, как со свойственными сегнетоэлектрикам-релаксорам флуктуациями химического состава по объему материала (из-за неупорядоченного расположения, прежде всего, атомов Ba и Sr в структуре (рис. 1)), вследствие чего характеристики, определяющие свойства материала, меняются от одного микроучастка к другому, так и с влиянием естественных внутренних электрических полей, связанных с «захватом» свободных носителей в приэлектродных областях (интерфейсах). Именно наличие в структуре последних и приводит к униполярности объекта, асимметрии кривых P(U) и C(U). При сопоставлении характеров изменения $2\cdot P_{max}(f)$, $2\cdot P_R(f)$ и $2\cdot V_C(f)$ видно, что наиболее яркое влияние интерфейса проявляется при f < 50 Гц. Природа его возникновения (особенности метода синтеза пленок, следствие формирования двойного переходного слоя на границе раздела пленка-подложка [10] и пр.) нам пока не ясна. Однако, предварительные исследования оптических характеристик структуры BSN/(111)Pt/(001)Si показали, что определенную информацию о его структуре можно получить, используя метод спектроскопии зеркального отражения поляризованного излучения в оптическом диапазоне длин волн, что будет представлено нами в последующих работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при изготовлении пленочных гетероструктур нелинейных диэлектриков на основе ТР системы $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ на подложках (111)Pt/(001)Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-05711 А) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (надо оформить)

1. *Кузьминов Ю.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
2. *Мухортов В.М., Головко Ю.И., Маматов А.А., Толмачев Г.Н., Бирюков С.В., Масычев С.И.* // Труды ЮНЦ РАН. 2007. Т. **2**. 224 с.
3. *Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачёв Г.Н., Мащенко А.И.* // ЖТФ. 2000. Т. **70**. С. 1235.
4. *Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачёв Г.Н., Мащенко А.И.* // ЖТФ. 1998. Т. **68**. С. 99.
5. *Мухортов В.М.* 2001. *Гетероэпитаксия сложных оксидов.* Диссертация док. физ.-мат. наук. Москва. ИОФ РАН.
6. *Зинченко С.П., Ковтун А.П., Толмачев Г.Н.* // ПЖТФ. 2014. Т. **40**. С. 43.
7. *Зинченко С.П., Ковтун А.П., Толмачев Г.Н.* // ЖТФ. 2009. Т. **79**. С. 128.
8. *Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. и др.* // Сб-к трудов Второго Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). г. Ростов-на-Дону. 2013. Т. 1. С. 97.
9. *Абубакаров А.Г., Вербенко И.А., Павленко А.В., Толмачёв Г.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Алиев И.М., Алихаджиев С.Х.* // Известия РАН. Сер. физ. 2014. Т. **78**. С. 943.
10. Ки Н.Y., Ullman F.G. // J. Appl. Physics. 1964. V. 33. №. 2. P. 265-267.

ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В КЕРАМИКЕ $0.70BiFeO_3$-$0.30PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

А.В. Павленко[1,2], В.А. Сташенко[2], А.В. Назаренко[1], И.А. Вербенко[2]
[1]Южный научный центр Российской академии наук 344006,г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tolik_260686@mail.ru

Проведены комплексные исследования зеренной структуры, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик, эффекта Мёссбауэра в керамике $0.70\,BiFeO_3$ - $0.30\,PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BPFNO - 70). Показано, что кристаллиты материала имеют форму неправильных многогранников размером 5 – 12 мкм с преимущественно плоскими гранями. Установлено, что при комнатной температуре ионы Fe в объекте находятся в валентном состоянии Fe^{3+}, при этом атомы железа в структуре находятся в трех неэквивалентных позициях. Отмечено, что на температурных зависимостях действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости наблюдаются аномалии в окрестностях магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, при этом характер их изменения в окрестности последнего позволяет отнести BPFNO - 70 к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом. Осуществлена поляризация керамики BPFNO - 70.

Введение

В настоящее время в материаловедении пристальное внимание уделяется исследованию структур, сочетающих сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства в широком диапазоне температур [1, 2]. К числу перспективных относится, в частности, система твердых растворов (ТР) $(1-x)BiFeO_3$(BFO)-$xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$(PFN), в которой крайние компоненты – высокотемпературные мультиферроики. Однако, данная система изучена достаточно фрагментарно, что связано, скорее всего, с сложностями изготовления качественных образов. К тому же, первые исследования их структуры, диэлектрических и магнитных характеристик были проведены ещё в шестидесятые-семидесятые годы [3, 4]. В этих работах показано, что составам с $0 \le x \le 0.25$ свойственна ромбоэдрическая (Рэ) структура, с $0.40 \le x \le 1.00$ – псевдокубическая (Пск), а в диапазоне $0.25 < x < 0.40$ - вышеуказанные фазы сосуществуют, при этом температура магнитного фазового перехода (ФП) монотонно уменьшается с увеличением содержания PFN с ~ 640 К до ~ 140 К. В более поздней работе [5] авторами было отмечено наличие спонтанной намагниченности в ТР с x = 0.20, 0.30 и 0.50, связанной, по мнению авторов, с присутствием микрообластей ферромагнитных включений с отличающейся от глобальной локальной симметрией. Нами же в [6] построена фазовая диаграмма данной системы при комнатной температуре, значительно отличающаяся от [3-5], и характеризующаяся более сложным фазовым наполнением (наличием четырех однофазных областей, двух областей сосуществования фазовых состояний (ОСФС) и трех морфотропных областей (МО)), что связано, скорее всего, со сложным элементным составом ТР (из-за гетеровалентных замещений ионов в обеих катионных подрешетках, переменной валентности Fe и Nb, существования в одинаковых позициях разнородных ионов) и их критической зависимостью от термодинамической предыстории (условий приготовления). В связи с тем, что именно в ТР из ОСФС или МО ожидается проявление экстремальных функциональных характеристик, а, к настоящему времени, их характеристики практически не изучены, представляются актуальными исследования, посвященные восполнению этих пробелов.

Объекты. методы получения и исследования образцов

Объектом исследования явились керамики ТР состава $0.70BiFeO_3$-$0.30PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BPFNO-70), локализующийся в ОСФС. Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций с использованием оксидов Bi_2O_3, PbO, Fe_2O_3, Nb_2O_5, спекание - по обычной керамической технологии. В [6] показано, что при комнатной температуре керамика BPFNO-70 беспримесна и представляет собой смесь двух ромбоэдрических (Рэ) фаз с близкими параметрами ячейки.

Исследование зёренного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCE VK-9700. Мессбауэровские спектры изучали с помощью созданного в НИИ физики ЮФУ спектрометра МС1104Ем с источником гамма излучения ^{57}Co в матрице Cr. Модельную расшифровку спектров осуществляли с использованием программы UnivemMS. Изомерные химические сдвиги спектров оценивали относительно металлического α-Fe.

Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) (зависимость поляризованности, P, от напряженности электрического поля, E) на частоте 50 Гц получали с помощью осциллографической установки Сойера – Тауэра.

Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\ \varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 –электрическая постоянная) в интервале температур (30 ÷ 700) °C и диапазоне частот $f = (10^4 \div 10^6)$ Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора Варта ТП 703.

Поляризацию образцов осуществляли следующим образом: их загружали в камеру с полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 при T = 30 °C, затем в течение 0.5 час. плавно поднимали температуру до 160 °C и увеличивали постоянное электрическое поле от 0 кВ/мм до 6 кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали ~ 0.5 час и затем охлаждали под полем до комнатной температуры. Измерения электрофизических параметров ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ - относительной диэлектрической проницаемости неполяризованных и поляризованных образцов, соответственно, tg δ – тангенса угла диэлектрических потерь, $|d_{31}|$ и d_{33} – пьезомодулей, K_p – коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, $Q_м$ – механической добротности, g_{ij} - пьезочувствительности) исследуемых керамик проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 B и измерителя YE2730A d33 METER.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микроснимки зеренной структуры исследуемой керамики.

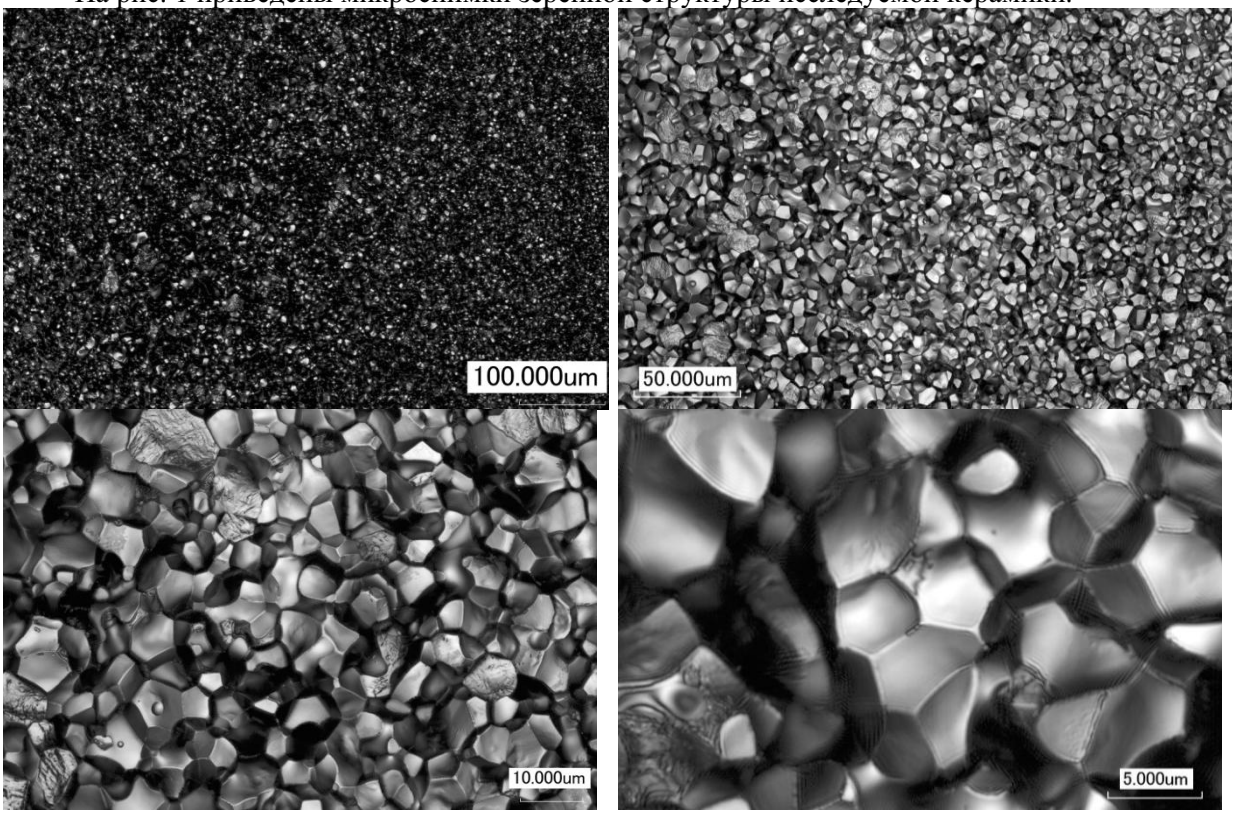


Рис. 1. Фрагменты микроструктуры керамик BPFNO-70.

Видно, что исследуемая керамика плотная и беспримесная. При механическом

разрушении скол прошел преимущественно по границам зерен, что позволило оценить форму и размеры кристаллитов - неправильные многогранники размером 5–12 мкм с преимущественно плоскими гранями.

С целью исследования валентного состояния железа и структуры магнитной подсистемы материала были проведены исследования эффекта Мёссбауэра при комнатной температуре. Несмотря на большую статистику полученного спектра (~ 10^7 импульсов на базисе за 141 час. измерений) из-за большого содержания тяжелых металлов в образце (Bi и Pb) величина резонансного поглощения составила 0.6 % (рис. 2), что не позволило с высокой точностью определить величины резонансного поглощения, и, соответственно, надежно разрешить сверхтонкую структуру спектра.

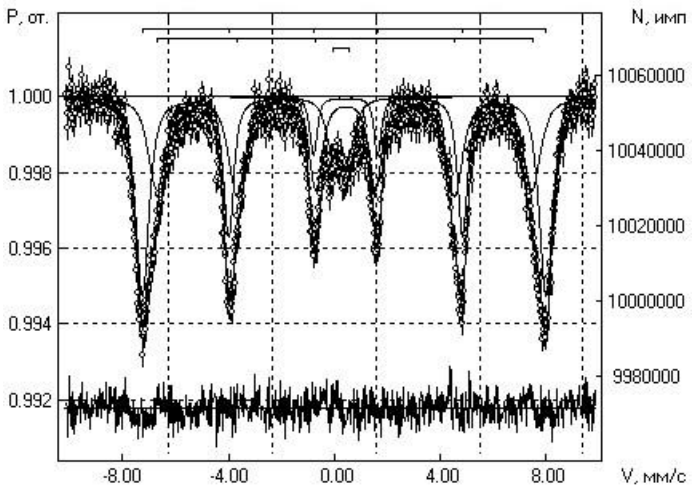


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр керамики BPFNO-70 при комнатной температуре.

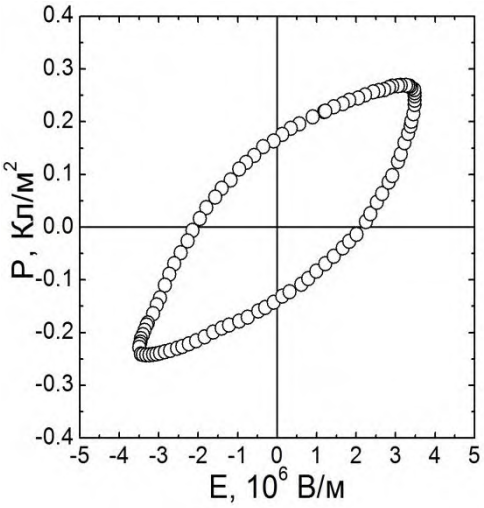


Рис. 3. P(E) зависимость керамики BPFNO-70 при комнатной температуре.

Однако, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что ионы Fe в керамике BPFNO-70 находятся в валентном состоянии Fe^{3+}. Полученный спектр удовлетворительно обрабатывается двумя секстетами и одним дублетом (остаточный член минимизации функционала - $\chi^2 = 1.089$), при этом значение магнитных полей на атомах Fe составили 440±2 кЭ и 474±5 кЭ, соответственно, что меньше, чем в BFO (490 кЭ) при 30 ºС и в PFN при -259 ºС, а ширины линий секстетов составили 0.61±2 мм/с и 0.78±5 мм/с, соответственно. Отметим, что только на основании исследования эффекта Мёссбауэра сделать однозначные выводы о том, находятся ли атомы Fe в образце в двух неэквивалентных магнитных позициях с некоторыми вариациями окружения, обусловливающими уширение линий, или же имеет место распределение полей, присущее одной позиции с вариацией окружения. Однако, учет результатов рентгеноструктурных исследований свидетельствует в пользу первого предположения. Причины же наличия третей компонента спектра (дублета, входящего в состав с содержанием 7.34 %), соответствующей парамагнитной фазе, возможно примесной, в настоящее время нам не совсем понятны. Так как при исследовании структуры и микроструктуры примесных фаз нами не обнаружено, разумно связать её появление с наличием в структуре парамагнитных кластеров.

Результаты исследования петель ДГ в керамике BPFNO-70 приведены на рис. 3. При T = 300 К получить насыщенные петли не удалось, при этом в полях $E = 3.8 \cdot 10^6$ В/м $P_R = 0.18$ Кл/м^2 и $E_C = 2.2 \cdot 10^6$ В/м.

На рис. 4 приведены температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервалах T = (30 ÷ 700) °C и $f = (10^4 \div 10^6)$ Гц. С ростом температуры наблюдается монотонный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в интервале (30 ÷ 400) °C и формирование в окрестности магнитного фазового перехода (ФП) [4] (при T ~ 310 °C) аномалии, обусловленной, магнитодиэлектрическим взаимодействием. При T ~ 470 °C на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ формируются максимумы, сдвигающиеся в область высоких температур при повышении частоты. Учитывая литературные данные [3, 7], можно предположить, что аномалия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при этих температурах связаны с сегнето (СЭ) – параэлектрическим (ПЭ) ФП,

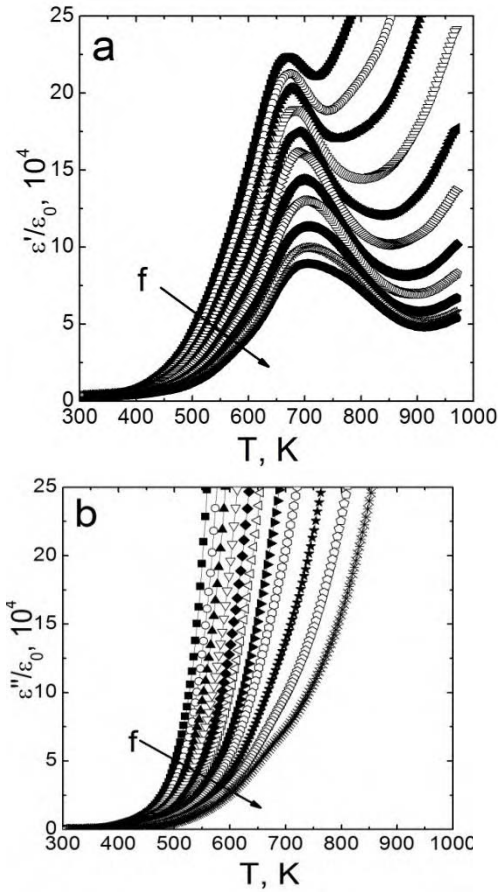


Рис. 4. Зависимости ε'/ε$_0$(T) (a) и ε''/ε$_0$(T) (b) керамики BPFNO-70 при T = (25÷700) °C на частотах f = 10^3- 10^6 Гц

характер которого свойственен СЭ с размытым фазовым переходом [8], в пользу чего свидетельствует и наличие на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) значительного температурного гистерезиса. Аналогичные закономерности прослеживаются и в случае $\varepsilon''/\varepsilon_0$(T), однако достаточно резкий рост $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при T > 300 °C, обусловленный увеличением электропроводности объектов, приводит к возникновению в области СЭ-ПЭ ФП лишь слабовыраженных максимумов. Установленный характер зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) и $\varepsilon''/\varepsilon_0$(T) говорит о том, что по мере повышения температуры в объекте наблюдается сложная последовательность фазовых превращений различной природы, при этом появление размытия СЭ-ПЭ ФП может быть, с одной стороны, обусловлено пространственно-неоднородными флуктуациями химического состава материала по объему, а, с другой, – связано со спецификой его реальной (дефектной) кристаллической структурой за счет формирования доменных, межфазных и свойственных ниобатным материалам межблочных границ.

В результате поляризации керамики BPFNO-70 были зафиксированы следующие параметры: $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$=320, $|d_{31}|$ = 10 пКл/Н, d_{33}= 20 пКл/Н, K_p=0.10, $Q_м$=380, $|g_{31}|$ = 3.52 мВ·м/Н, остававшиеся стабильными в течении полугода. Это позволяет ожидать проявления в объекте магнитоэлектрических и магнитодиэлектрических эффектов.

Заключение

Полученные результаты целесообразно использовать при создании многофункциональных материалов на основе ТР системы (1-x)$BiFeO_3$-x$PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

Работа выполнена в рамках СП 1689.2015.3 и при финансовой поддержке ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Список литературы

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. В. 6. С. 593.
2. Стрюков Д.В., Бунина О.А., Головко Ю.И., Мухортов В.М. // Вестник Южного научного центра. 2014. Т. 10. В. 3. С. 24.
3. Крайник Н.Н., Хучуа Н.П., Бережной А.А., Тутов А.Г. // ФТТ. 1965. Т.7. В.1. С.132.
4. Смоленский Г.А.. Юдин В.М. // ФТТ. 1965. Т. 6. В. 12. С. 3668.
5. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. В. 2. С. 291.
6. Шилкина Л.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. // Сб-к трудов Третьего Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2014»). г. Ростов-на-Дону, изд-во ЮФУ. 2014. Т.1. С. 97.
7. Patel J.P. , Singh A. , Pandey D. // J. Applied Physics. 2010. V.107(10). P.104115.
8. Толмачев Г.Н., Алиев И.М., Ковтун А.П., Павленко А.В. // Вестник Южного научного центра. 2014. Т. 10. В. 4. С. 29.

СТРУКТУРА, ДЕФЕКТНОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, МАГНИТНЫЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ*

А.В. Пащенко[1], В.П. Пащенко[1], Ю.Ф. Ревенко[1], В.К. Прокопенко[1], А.С. Мазур[1], В.А. Турченко[1], А.А Шемяков[1], Н.Е. Письменова[1], Г.Г. Левченко[1], В.В. Бурховецкий[1], В.В. Китаев [2], Ю.М. Гуфан[2], А.В. Телегин[1], Г.Г. Левченко[1], Н.Г. Кисель[1], А.Г. Сильчева[3].

[1] Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк
[2]Институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[3]Луганский университет им. Тараса Шевченко, Луганск

В работе методами рентгенографии, диэлектрической и Мессбауэровской спектроскопии, ЯМР в широком концентрационном интервале внешних воздействий изучены структура и степень её совершенства, фазовые превращения, свойства манганитов лантана – стронция, модифицированных железом, висмутом, никелем и неодимом. Построены фазовые диаграммы систем, характеризующие сильную корреляционную взаимосвязь магнитных, электрических и магниторезистивных свойств в исследуемых объектах. Выделены концентрационные области перехода систем в сегнетоэлектрическое и, возможно, сегнетомагнитное состояния.

STRUCTURE, DEFECTIVE STRUCTURE, PHASE TRANSITIONS, MAGNETIC AND RESISTIVE PROPERTIES OF STRONTIUM LANTHANUM MANGANITE.

A.V. Pashhenko[1], V.P. Pashhenko[1], Ju.F. Revenko[1], V.K. Prokopenko[1], A.S. Mazur[1], V.A. Turchenko[1], A.A Shemjakov[1], N.E. Pis'menova[1], G.G. Levchenko[1], V.V. Burhoveckij[1], V.V. Kitaev [2], Ju.M. Gufan[2], A.V. Telegin[1], G.G. Levchenko[1], N.G. Kisel'[1], A.G. Sil'cheva[3].

[1]Donetsk Physical-Technical Institute. A.A. Galkin National Academy of Sciences
[2]Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
[3]Lugansky University. Taras Shevchenko

In this paper, the structure and its degree of perfection and phase transformation properties of lanthanum manganite - strontium modified by iron oxide, bismuth oxide, nickel oxide and neodymium oxide were studied. For the study of ceramics x-ray diffraction, dielectric spectroscopy, the study of the Mossbauer Effect and nuclear magnetic resonance was used. The phase diagrams of these systems were built. The strong correlation between the magnetoresistance, magnetic and electrical properties were found. The regions of ferroelectric and possibly ferroelectromagnetic trancitions were found.

Повышенный интерес к многофункциональным редкоземельным (РЗ) манганатам связан с дискуссионностью природы колоссального магниторезистивного *(MR)* эффекта и его практическим применениям. Заслуживают внимания манганит -лантан- стронциевые перовскиты с уникальными магнитными и электрическими свойствами, в которых сверхстехиометрический марганец замещён ионами 3d–металлов [1-7].

Из температурных зависимостей $\rho(T)$, $MR(T)$, $4\pi M\chi_{ac}(T)$ и параметра ромбоэдрической (Rc) перовскитовой структуры $a(T)$ керамики $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1-x}Fe_xO_3$ с ростом x установлено (рис. 1) понижение температур фазовых переходов металл-изолятор (T_{MI}) и ферро- парамагнетик (T_C), а также понижение температур пика *MR* эффекта (T_P) и аномалий на зависимостях $a(T)$ при T_a. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о неоднородности магнитных и валентных состояний ионов $Mn^{3+}\leftrightarrow Mn^{4+}$, основная резонансная частота F_0 которых понижается с увеличением x вследствие ослабления высокочастотного электронного сверхобмена ионами Fe^{3+}, замещающими Mn^{3+} (в основном) и Mn^{4+} (частично) в *B*-позициях. Возможно, небольшое количество Fe^{2+} замещает кластеризованный Mn^{2+} в *A*-позициях. Повышается степень

локализации Mn^{4+} (F=340 MHz), в окружении которого (из принципа локальной электронейтральности) преобладают ионы Sr^{2+}. Mn^{2+} и катионные вакансии.

Из анализа Мессбауэровских спектров ^{57}Fe (T=4.2-400 K) дублетного *($T>T_C$)* и секстиплетного *($T<T_C$)* видов сделан вывод о локальной неоднородности состояний Fe^{3+}, замещающих Mn^{3+} и Mn^{4+} (~10%) в B-позициях и о возможном нахождении Fe^{2+} в *A*-позициях.

Обнаруженный аномальный гистерезис на зависимостях χ_{ac} *(H)* вызван влиянием эффективного поля однонаправленной обменной анизотропии со стороны ферромагнитной перовскитовой матрицы на антиферромагнитный плоскостной наноструктурный кластер с ионами Mn^{2+} в *A*-позициях. Наблюдаются два вида *MR*-эффекта. Один, вблизи температур T_{MI} T_C и T_a, вызванный рассеянием спинового транспорта на наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой решетки, повышается с ростом *x*. Другой, в низкотемпературной области, обусловленный туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, коррелирует с микроструктурой образцов. Фазовая диаграмма (рис.1) характеризует сильную корреляционную взаимосвязь магнитных и электрических свойств, а также существенное влияние на них ионов Fe^{3+}в РЗ манганитах.

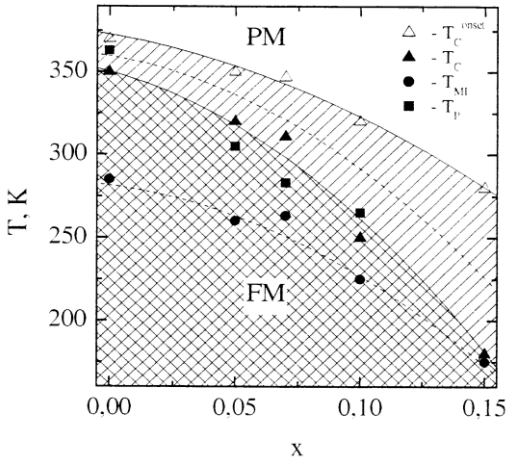


Рис.1. Фазовая диаграмма $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1-x}Fe_xO_3$.

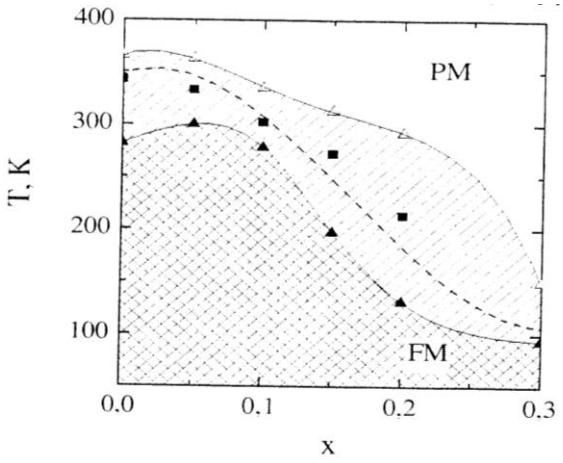


Рис.2. Фазовая диаграмма $La_{0.6}Sr_{0.3-x}Bi_xMn_{1.1}O_3$

Были получены и исследованы керамические образцы $La_{0.6}Sr_{0.3-x}Bi_xMn_{1.1}O_3$ (x=0-0.3). Согласование увеличивающего параметра ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуры от a=7.774 Å (x=0) до 7.760 Å (x=0.15) и 7.793 Å (x=0.3) с усредненным ионным радиусом r получено, если уменьшение $\bar{r}$ за счет замещения в {A}-позициях больших ионов Sr^{2+} (r=1.58 Å) меньшими Bi^{3+} (r=1.31 Å) с Δr=-0.27 Å компенсируется не только переходом Mn^{4+} (r=0.67 Å) $\rightarrow Mn^{3+}$ в (r=0.785 Å) с Δr=+0.125 Å, но и замещением ионами Bi^{5+} (r=0.90 Å) части (~10%) ионов Mn^{4+} в [B]-позициях при изменении дефектности перовскитовой решетки.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости свидетельствуют о понижении температур фазовых переходов «металл-полупроводник» T_{ms} и «ферро-парамагнетик» T_C по мере замещения Bi (x). С ростом x увеличивается ширина фазовых переходов ΔT_{ms} и ΔT_C, что свидетельствует о сильной электронной и магнитной неоднородности, обусловленной высокой дефектностью перовскитовой структуры, содержащей анионные и катионные вакансии.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn (F_0=370 MHz) и их компьютерное разложение свидетельствуют о высокочастотном электронном сверхобмене $Mn^{3+}\leftrightarrow Mn^{4+}$ и высокой магнитной неоднородности. С ростом x ширина спектров на их полувысоте увеличивается от ΔF=22.3 MHz (x=0.05) до 26.2 MHz (x=0.15) и 29.7 MHz (x=0.2). На полевых зависимостях χ_{ac}(H) для x=0.2 и 0.3 обнаружен аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между ферромагнитной матрицей и антиферромагнитным плоскостным кластером. Из анализа зависимостей MR(T) керамики $La_{0.6}Sr_{0.3-x}Bi_xMn_{1.1}O_3$ установлено 2 вида MR эффекта. Первый вблизи T_{ms} и T_C (меньший по величине и сильно размыт по температуре) связан с рассеянием носителей заряда на наноструктурных внутрикристаллитных неоднородностях перовскитовой структуры. Второй в низкотемпературной области ~77 K (больший по величине) обусловлен туннелированием на

мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Уменьшение этого MR эффекта от 20% (x=0.05) до 17.5% (x=0.1) и 15% (x=0.2) коррелирует с увеличением размера кристаллитов, т.е. уменьшением ширины межкристаллитных границ.

Фазовая диаграмма (рис.2) характеризует сильную корреляционную взаимосвязь магнитных, электрических и магниторезистивных свойств в дотированных Bi редкоземельных манганитах. Примечательно то. что для x=0.3 резко возрастает ρ и падает MR эффект, что способствует переходу системы в СЭ. а возможно и в СМ состояние.

В работе получены и исследованы керамические образцы $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_{3-\delta}$ с x=0-0.3. Замещение ионами Ni приводит к уменьшению параметра ромбоэдрической *(R3c)* перовскитовой структуры, понижению температур фазовых переходов «металл-полупроводник» (T_{ms}), «ферро -парамагнетик» *(T_C)* и температуры пика магниторезистивного эффекта (T_P) вследствие ослабления высокочастотного электронного сверхобмена $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn (рис.3) подтверждают ослабление этого обмена и свидетельствуют о локальной валентной и магнитной неоднородности состояний ионов Mn вследствие ослабления электронного сверхобмена ионами Ni^{3+}. На частоте F=330 MHz наблюдается сателлитный спектр, обусловленный локализацией ионов Mn^{4+}, в окружении которых преобладают ионы Sr^{2+} и катионные вакансии. С ростом *x* увеличивается магниторезистивный эффект, наблюдаемый вблизи фазовых переходов T_{ms} и T_C. Сильную корреляционную взаимосвязь магнитных и электрических свойств характеризует фазовая диаграмма (рис.4).

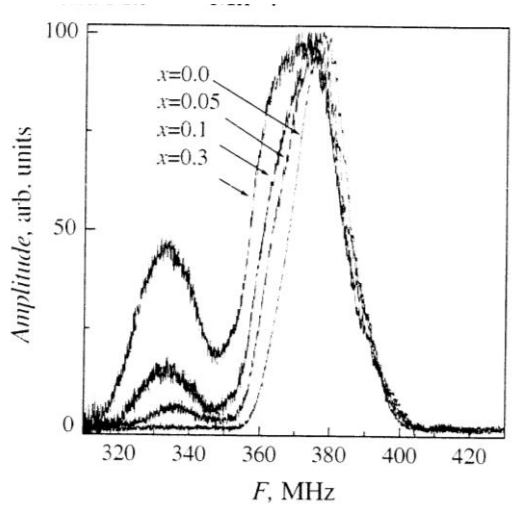


Рис.3. ЯМР ^{55}Mn керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_3$

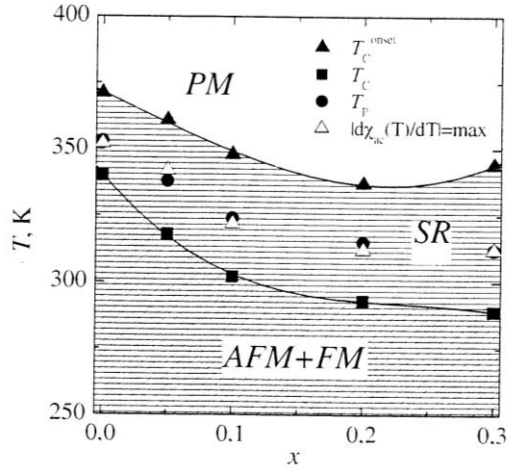


Рис.4. Фазовая диаграмма магнитных и электрических свойств $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_3$ (*PM, FM, APM* - парамагнитное, ферромагнитное и антиферромагнитное состояния, *SR* - область установления ближнего магнитного порядка).

Исследованы керамические образцы $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$ (x=0-0.4), синтезированные при 1000°C (20ч) и спеченные при 1200 и 1430°C. Согласно рентгеноструктурным данным параметр *a* ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) (x=0-0.2) и псевдокубической (x=0.3-0.4) перовскитовой структуры уменьшался. Из температурных зависимостей удельного сопротивления ρ(T) и абсолютной дифференциальной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$. установлено понижение температуры фазовых переходов T_{ms} и T_C и их размытие (ΔT_{ms} и ΔT_C), что свидетельствует о высокой неоднородности транспортных и магнитных свойств.

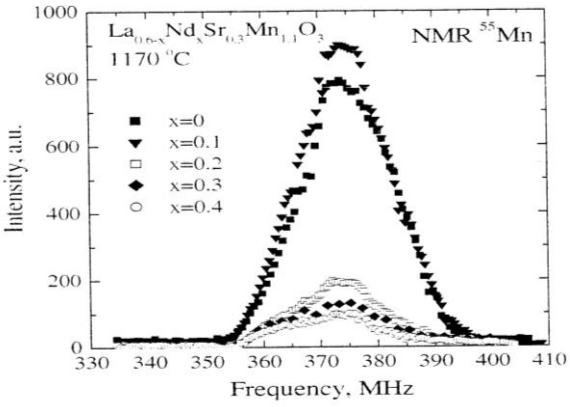


Рис.5. ЯМР ^{55}Mn керамик $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$

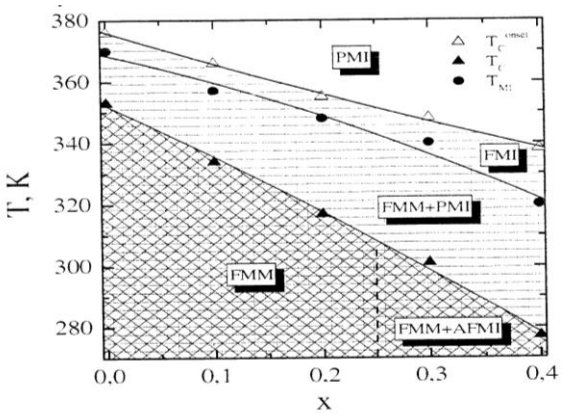


Рис.6. Фазовая диаграмма $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$
PMI - парамагнитный диэлектрик,
FMI - ферромагнитный диэлектрик,
FMM - ферромагнитный металл,
AFMI - антиферромагнитный диэлектрик

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn (рис.5), резонансная частота которых понижается от 375.0 MHz (x=0) до 373.2 MHz (x=0.2) и 372.0 MHz (x=0.3), подтверждают высокочастотный электронный сверхобмен ионов $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ и неоднородность их локальных магнитных и валентных состояний вследствие неравномерности распределения ионов и дефектов. Наблюдаются два вида MR эффекта. Пик MR эффекта вблизи T_{ms} и T_C, который с ростом x увеличивается, связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой решетки. Другой вид MR эффекта, в низкотемпературной области ~77K, связан с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Фазовая диаграмма (рис.6) характеризует сильную корреляционную взаимосвязь магнитных электрических свойств в редкоземельных манганитах.

**По материалам докладов на Первом, Втором, Третьем Международных молодежных симпозиумах «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2012», «LFPM-2013», («LFPM-2014») (2012–2014 г.г.).*

Список цитируемой литературы

1. Syed AH K.S. Saravanan R., Pashchenko A.V. Pashchenko V.P. Local distortion in Co-doped LSMO from entropy-maximized charge density distribution //J. Alloys Compel. 2010. V.501. P.307-312.
2. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // Physics Reports. 2001. V. 344, P. 1-153.
3. Веневцев Ю.И., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетоэлектрики //М.: Наука. 1982. 224с.
4. Nagaev E.L. Colossal- magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors// Physics Reports. 2001. V. 346. P.387-531.
5. Пащенко А.В., Пащенко В.П., Сильчева А.Г., Прокопенко В.К., Шемяков А.А., Ревенко Ю.Ф., Комаров В.П., Горбань С.В. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-y}Cr_yO_{3\pm delta}$// ФТТ. 2011, Т 53. В. 2. С. 289-294.
6. Salamon M. B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport //Rev. Mod. Phys. 2001. V.73. P. 583-628.
7. Lisauskas Alvyadas. Khartzev S.I., Grishin A. Tailoring the colossal magnetoresistivity: La0.7(Pb0.63Sr0.37)0.3MnO3thin-film uncooled bolometer// Appl. Phys. Lett. 2000. V.77. P. 756-758.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ InAs

А.С. Пащенко, **В.А. Гамидов**[2]
Южный Научный Центр Российской Академии Наук344006, г. Ростов-на-Дону, Россия
as.pashchenko@gmail.com
Technische Universitat Ilmenau 98693, Ilmenau, Germany
vadimgamidov@tuilmenau.de

Исследована фотолюминесценция гетероструктур i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs с квантовыми точками InAs, полученных методом ионно-лучевого осаждения. Спектр фотолюминесценции таких гетероструктур содержит три характерных пика. Уширенный пик PL1 (hν=1,1 eV) соответствует излучению массива разно-размерных квантовых точек InAs, стохастически расположенных на поверхности слоя i-$Ga_xIn_{1-x}As$. По пику фотолюминесценции PL2 (hν=0,94 eV) определен состав твердого раствора i-$Ga_xIn_{1-x}As$, соответствующий x=0.64. Пик фотолюминесценции PL3 соответствует краю собственного поглощения подложки n-GaAs. Обсуждаются особенности фотовозбуждения люминесценции в полученных структурах. Показано, что в квантовой яме $Ga_{0.64}In_{0.36}As$ помимо фотоиндуцированных электронов могут накапливаться электроны, перешедшие из тонкого приграничного слоя GaAs в квантовую яму, за счет баллистического переноса.

THE PHOTOLUMINESCENCE OF i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs HETEROSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS InAs

A.S. Pashchenko[1], **V.A. Gamidov**[2]
Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia
344006, Rostov-on-Don, Russia
as.pashchenko@gmail.com
Technische Universitat Ilmenau
98693, Ilmenau, Germany
vadimgamidov@tuilmenau.de

Photoluminescence heterostructure i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs with quantum dots InAs grown by ion-beam deposition has been investigated. A photoluminescence spectrum of heterostructures contained three characteristics peaks. The peak broadening PL1 (hν=1,1 eV) suitability radiation of array quantum dots InAs with various sizes and stochastic locations on surface layer i-$Ga_xIn_{1-x}As$. For the peak photoluminescence PL2 (hν=0,94 eV) determined solid solution composition contained x=0.64. The peak photoluminescence PL3 contained characteristic absorption wafer n-GaAs. Particularity photoexcited luminescence in grown structures has been discussion. Quantum well $Ga_{0.64}In_{0.36}As$ can accumulate photo-induced electrons and electrons turned from thin boundary layer GaAs by ballistic transitions has been shown.

Создание каскадных фотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур $A^{III}B^{V}$ с концентрированием солнечного излучения позволило получить большие значения КПД по сравнению с однопереходными солнечными элементами. Новым альтернативным направлением повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей является создание наногетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) и квантовыми точками (КТ) на основе Ge-Si и соединений $A^{III}B^{V}$. В настоящее время наибольший интерес представляют гетероструктуры с КТ InAs в матрице GaAs. Во-первых, арсенид галлия является наилучшим материалом для создания однопереходных фотоэлектрических преобразователей с максимальным КПД. Во-вторых, использование InAs позволяет добиться большого рассогласования параметров кристаллической решетки для облегчения роста КТ. Использование квантово-размерных структур в фотоэлектрических преобразователях открывает возможности управлять спектральной полосой фотоотклика путем предварительного

заселения дискретных уровней с требуемой энергией переходов, а наличие латерального квантования позволяет реализовать поглощение света при нормальном падении фотонов [1].

Наличие квантово-размерных объектов на поверхности эпитаксиального слоя может быть выявлено фотолюминесцентными методами. Показано, что трехмерные квантово-размерные кристаллические образования дают узкую полосу фотолюминесценции [2; 3, 4]. Находясь в массиве такие квантово-размерные трехмерные структуры, коллективно образуют широкую полосу фотолюминесценции ~ 30 meV, форма которой соответствует распределению Гаусса. Уширение пика фотолюминесценции обусловлено большим количеством и разбросом по размерам КТ. Поэтому спектр фотолюминесценции структуры GaAs с выращенным напряженным слоем GaInAs и массивом КТ InAs будет сильно зависеть от параметров структуры: количества InAs, размеров и формы КТ, толщины и состава переходного слоя $Ga_xIn_{1-x}As$.

Ранее сообщалось о фотолюминесценции структур с КТ, полученных методами молекулярной пучковой эпитаксии [5], методом эпитаксии из металлоорганических соединений [6] и методом жидкофазной эпитаксии [7] в системе InAs/GaAs при комнатных температурах. В работе [8] авторами предложена теория излучения света в полупроводниковых структурах с квантовой ямой InGaAs и массивом квантовых точек InAs в матрице GaAs, где приведена методика расчета дискретных энергетических уровней электронов и дырок в квантовой точке.

Целью настоящей работы является исследование фотолюминесценции гетероструктур i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs с массивом квантовых точек InAs, выращенных методом ионно-лучевого осаждения.

Гетероструктуры i-GaInAs/n-GaAs с массивом квантовых точек InAs формировались ионно-лучевым осаждением в технологических условиях, описанных в работе [9]. АСМ-исследования выращенных структур показали, что планарные размеры КТ изменялись от 20 до 100 nm, а их высота от 5 до 80 nm. Для идентификации области исследования образцов использовались специальные метки, выращенные электронно-лучевой стимуляцией по методу [10]. Средняя поверхностная плотность квантово-размерных объектов InAs размером до 35 nm составила 10^5 unit/mm^2. Фотолюминесценция возбуждалась полупроводниковым инжекционным лазером мощностью P=5 Wt/cm^2·c с длиною волны излучения 402 nm. Возбуждение проводилось со стороны выращенного нелегированного слоя i-$Ga_xIn_{1-x}As$.

На рис. 1 представлен характерный спектр фотолюминесценции (T=300K), гетероструктуры i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs с массивом квантовых точек InAs, полученных методом ионно-лучевого осаждения.

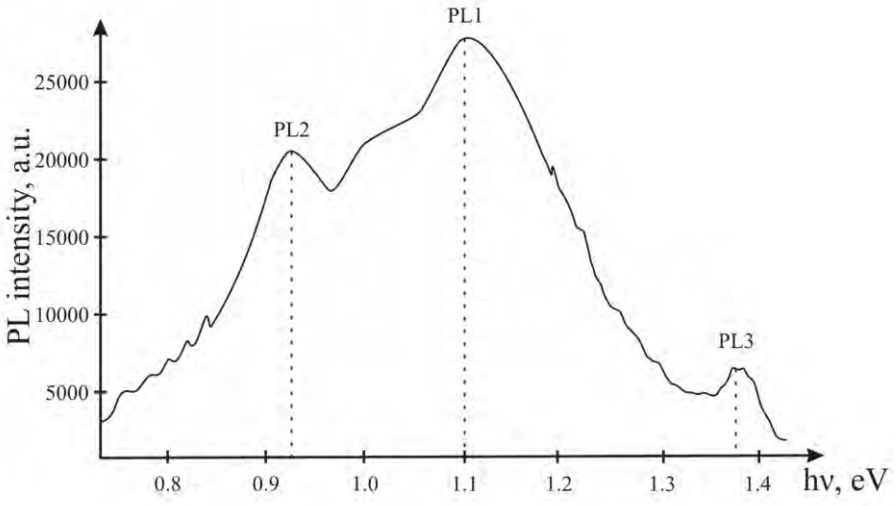


Рисунок 1 - Характерный спектр фотолюминесценции гетероструктур i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs с массивом квантовых точек InAs

Полоса спектра фотолюминесценции образована тремя пиками с максимумами PL1, PL2, PL3. Пик PL3 соответствует краю собственного поглощения арсенида галлия, что указывает на проникновение возбуждающего излучения в подложку GaAs и возбуждении в нем

межзонной фотолюминесценции. Малая величина интенсивности пика PL3 по сравнению с интенсивностями пиков PL1 и PL2, по-видимому, объясняется двумя причинами. Во-первых, только малая часть возбуждающего излучения достигает области n-GaAs. Во-вторых, это может обуславливаться высокой скоростью процесса безызлучательной рекомбинации на границе слоя $Ga_xIn_{1-x}As$ и подложки GaAs.

Пик PL2 образован в результате излучательной рекомбинации в слое $Ga_xIn_{1-x}As$. В соответствие с [11] ширина запрещенной зоны нелегированного слоя твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$ при T=300K определяется как $E_g=0.36+0.63x+0.43x^2$ eV. При x=0.64 ширина запрещенной зоны E_g становится равной 0.94 eV, что хорошо согласуется с энергией излучения фотолюминесценции для пика PL2.

Пик фотолюминесценции PL1 имеет большую интенсивность, а также смещение в коротковолновую область спектра относительно пика PL2 на $\Delta E \approx 200$ meV. По нашему мнению, это связано с наличием дискретных уровней в квантовой яме $Ga_xIn_{1-x}As$ образованных квантовыми точками InAs. Большая полуширина PL1 обусловлена наличием квантовых точек, имеющих дисперсию по размерам.

Рассмотрим энергетическую зонную диаграмму структуры $i\text{-}Ga_xIn_{1-x}As/n\text{-}GaAs$ представленную на рис. 2 в термодинамическом равновесии.

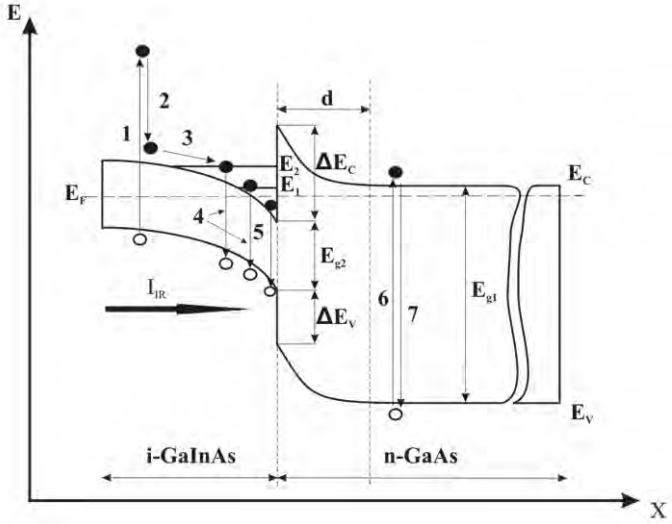


Рисунок 2 - Энергетическая зонная диаграмма структуры i-GaInAs/n-GaAs с КТ InAs. I_{IR}-поток падающего монохроматического излучения λ=402 nm; E_c – дно зоны проводимости; E_v – потолок валентной зоны; E_F – уровень Ферми; E_{g1} – ширина запрещенной зоны GaAs; E_{g2} – ширина запрещенной зоны твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$; ΔE_c, ΔE_v – разрыв в зоне проводимости и валентной зоне соответственно; E_1, E_2 – дискретные уровни, образованные КТ InAs в зоне проводимости КЯ $Ga_xIn_{1-x}As$; d – ширина области пространственного заряда в GaAs.

При фотовозбуждении высокоэнергетическим монохроматическим светом $I_{IR\text{-(Incident radiation)}}$ с энергией фотона большей ширины запрещенной зоны материала в два и более раз могут образовываться новые пары носителей заряда. Такие носители заряда с избыточной энергией создают дополнительные пары неравновесных носителей e^-- h^+ в результате ударной ионизации [12]. При поглощении высокоэнергетического фотона hν = 3 eV (см. рис. 2) из валентной зоны твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$ генерируется пара носителей заряда e^-- h^+ - (процесс – 1). Избыток энергии может быть израсходован либо на образование новой пары носителей заряда, либо на передачу энергии кристаллической решетки в виде тепла (процесс – 2). Если длина свободного пробега L_d носителей заряда меньше толщины фронтальной области, то носители рекомбинируют безызлучательно не достигнув квантовой ямы. В случае, если L_d сопоставима с размерами фронтальной области либо больше нее, то носители вследствие диффузии (процесс – 3), а затем дрейфа достигают квантовой ямы. Та часть носителей заряда, энергия которых совпадает со значениями дискретных уровней, образованных КТ в квантовой яме захватывается КТ и по истечении времени жизни они рекомбинируют с излучением (процесс – 4). В результате этого процесса наблюдается фотолюминесценция одиночной

квантовой точки с определенными размерами, которая вносит вклад в общий пик фотолюминесценции PL1, образованный суммарной фотолюминесценцией массива разно-размерных квантовых точек.

Мы предполагаем, что в квантовой яме накапливаются два типа электронов: 1) фотогенерированные 2) электроны, перешедшие из широкозонной области по баллистическому механизму. До выравнивания уровня Ферми широкозонного полупроводника с уровнем Ферми узкозонного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$ часть электронов из тонкого приграничного слоя n-GaAs переходит в квантовую яму образованную твердым раствором $Ga_xIn_{1-x}As$ по баллистическому механизму. На месте выбывших электронов остаются истощенные примесные уровни, в приграничной зоне гетероперехода возникает область пространственного заряда d. В результате концентрация электронов в квантовой яме N_{QW} становится больше на величину равную концентрации перешедших электронов n_{bal} по баллистическому механизму и может быть оценена как: $N_{QW} = n_{ph} + n_{bal}$, где n_{ph} – концентрация фотогенерированных электронов, n_{bal} – концентрация электронов перешедших из широкозонной области по баллистическому механизму. Такие электроны образуют в квантовой яме электронный газ, концентрация которого будет определяться положением уровня Ферми. Наличие потенциальных барьеров создает сильное двухстороннее ограничение носителей заряда. По истечении времени жизни, носители рекомбинируют с излучением по межзонному механизму (процесс – 5).

Как отмечалось выше, часть монохроматического излучения проникает в область широкозонного полупроводника и генерирует пары носителей заряда (процесс – 6) (см. рис. 2), которые по истечении времени жизни рекомбинируют с излучением (процесс – 7). Однако в данном случае наблюдается одна особенность. На измеренном спектре фотолюминесценции нами не обнаружена примесная люминесценция, которая могла осуществляться через мелко лежащие донорные уровни. Это, вероятно, обусловлено тем, что процесс фотовозбуждения люминесценции структур проводился при комнатной температуре и рекомбинация проходила по межзонному механизму.

Анализ спектров фотолюминесценции выращенной структуры $i\text{-}Ga_xIn_{1-x}As/n\text{-}GaAs$ методом ионно-лучевой эпитаксии подтверждает наличие в структуре квантовых точек InAs – пик PL1. Полученные квантово-размерные кристаллические структуры имеют стохастическое расположение по поверхности нелегированного слоя $Ga_xIn_{1-x}As$. Большая полуширина полосы фотолюминесценции PL1 указывает на разброс по размерам выращенных квантовых точек InAs. По положению пика PL2 проведена оценка состава твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As$, который соответствует x=0.64. Малая полуширина пика PL2 выращенного нелегированного слоя $Ga_{0.64}In_{0.36}As$ свидетельствует о достаточно высоком кристаллическом совершенстве. Показано, что в квантовой яме накапливаются фотоиндуцированные электроны и электроны, перешедшие в квантовую яму из широкозонного полупроводника по баллистическому механизму.

Список литературы

1. О.П. Пчеляков, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров Н.А. Паханов, Л.В. Соколов, С.И. Чикичев, А.И. Якимов. // ФТТ, 2005, Том 47, Вып , с. 63-66.
2. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Иванов С.В., Мельцер Б.Я., Максимов М.В., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. // УФН, 1996, Том 166, № 4, с. 423-428.
3. Zhiya Zhao. Dopant incorporation in InAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors: Dissertation of Doctoral of Philosophy. Durham: Duke University (USA), 2009. 136 p.
4. C.-K. Sun, G. Wang, J.E. Bowers, H.-R. Blank, H. Kroemer // Appl. Phys. Lett., 1996, 68(11), p.1543-1545.
5. Г. Э. Цырлин, Н.К. Поляков, В.А. Егоров, В.Н. Петров, Б.В. Воловик, Д.С. Сизов, А.Ф. Цацульников, В.М. Устинов // Письма в ЖТФ, 2000, Том 26, Вып. 10, с. 46-52.
6. Б.Н. Звонков, Е.Р. Линькова, И.Г. Малкина, Д.О. Филатов, А.Л. Чернов // Письма в ЖЭТФ, Том 63, Вып. 6, с. 418-422.
7. Л.С. Лунин, А.В. Благин, А.А. Баранник, М.Л. Лунина, И.Е. Марончук, Т.Ф. Кулюкина // Неорганические материалы, 2009, Том 45, №12, с.1418-1421.
8. В.П. Евтихеев, О.В. Константинов, А.В. Матвеенцев, А.Е. Романов // ФТП, 2002, Том 36, Вып. 1, с. 79-86.

9. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко // Вестник Южного научного центра РАН», 2010, Том 4, с. 46-49.
10. В.Н. Лозовский, С.Н. Чеботарев, В.А. Ирха, Г.В. Валов // Письма в ЖТФ, 2010, Том 36, Вып.16, С.12-17.
11. S. Adachi. Physical properties of III-V Semiconductor compounds, Department of Electronic Engineering, Gunma University, Kiruy-shi, Japan, 1992
12. Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Куценко В.Н. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. – К.: Техника, 1986. – 152 с.

INTERRELATION BETWEEN ULTRASONIC ATTENUATION AND DISPERSION FOR STRONGLY ATTENUATING COMPOSITES

E.I. Petrova, A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: harigamypeople@gmail.com

The paper presents a verification of the generalized relationships between the ultrasonic attenuation and dispersion for materials with high scattering losses. The basic techniques for characterization of lossy piezoelectric materials comprising impedance spectroscopy and iterative methods are considered.Experimental frequency dependencies of attenuation and ultrasonic velocities for different ceramic matrix composites with high scattering losses (porous piezoceramics, composites ceramics/crystals) are compared with the theoretical results obtained using approximate forms of general Kramers-Kronig relations.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА И ДИСПЕРСИИ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМ АКУСТИЧЕСКИМ ЗАТУХАНИЕМ

Е.И. Петрова, А.А. Науменко, С.А. Щербинин, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: harigamypeople@gmail.com

В статье представлено исследование обобщенных соотношений между затуханиями ультразвука и дисперсией для материалов с большими потерями рассеяния. Рассматриваются основные методы характеризации пьезоэлектрических материалов с потерями, включающие методимпедансной спектроскопии и итерационные методы. Экспериментальные частотные зависимости затухания и ультразвуковых скоростей для различных керамоматричных композитов с высокими потерями рассеяния (пористой пьезокерамики, композитов керамика/кристаллы) сравниваются с теоретическими результатами, полученными с использованием приближенных форм общих отношений Крамерса-Кронига.

INTRODUCTION

Quantitative relationships between attenuation and the frequency dependence of the phase velocity (dispersion), the validity of which depend only upon the properties of linearity and causality of the system under investigation, have proven useful in a number of settings. Examples include the Kramers-Kronig relationships [1-4] connecting the in-phase and out-of-phase components of the appropriate susceptibility in electromagnetic and acoustic phenomena and the Bode relationship [5] connecting the gain and phase shift in amplifier circuits.

As pointed out in [6, 7] one grey area lies within a general discussion of acoustic loss mechanisms, particularly in relation to speed dispersion. Discussion of the general causal attenuation–dispersion relationships is considerably extended in [8], where various theories for a variety of attenuating media were compared.

The chapter presents a verification of the generalized relationships between the ultrasonic attenuation and dispersion for materials with high scattering losses. The basic techniques of attenuation and dispersion estimation for lossy piezoelectric materials comprising impedance spectroscopy and iterative methods exploring complex material constants [9, 10] are considered. Experimental frequency dependencies of attenuation and ultrasonic velocities for different ceramic matrix composites with high scattering losses are measured and compared with the theoretical results obtained using approximate forms of general Kramers-Kronig relations.

Kramers-kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity

Detailed derivation of the the general Kramers-Kronig relations linking the attenuation and dispersion for a linear acoustic system was proposed in [6, 7]. The use of these approximate relationships for a wide range of acoustic systems exhibiting substantially different physical properties

was illustrated and the implications of the existence of these relations concerning investigation of the physical mechanisms responsible for the observed attenuation were examined in [6, 7].

The dispersion $d\ C(\omega)$ and the attenuation coefficient $\alpha\ (\omega)$ are connected by the following nearly local generalized ultrasonic attenuation-dispersion relations [6]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{2C^2(\omega)}\frac{dC(\omega)}{d\omega}. \tag{1}$$

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C(\omega)} = \frac{2}{\pi}\int_{\omega_0}^{\omega}\frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2}d\omega', \tag{2}$$

where C_0 is the sound velocity at fixed frequency ω_0. The magnitude of the dispersion is usually small, so that these Kramers-Kronig relations expressions can be further simplified to approximate forms:

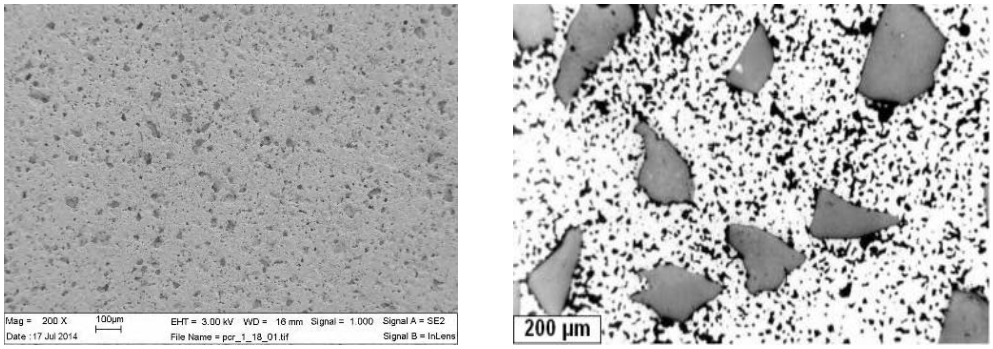
$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{2C_0^2}\frac{dC(\omega)}{d\omega}, \tag{3a}$$

$$\Delta C = C(\omega) - C_0 = \frac{2C_0^2}{\pi}\int_{\omega_0}^{\omega}\frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2}d\omega' , \tag{3b}$$

where $C(\omega)$ is written as $C_0 + \Delta C(\omega)$ with $\Delta C(\omega) \ll C_0$, and only terms of order $\Delta C(\omega)$ are retained. In the next section, the validity of Eq. (3) in several different acoustic systems is discussed.

Verification of the nearly local relationships for acoustic systems with high scattering losses

The multiphase ceramic matrix composites are very complex objects for theoretical modeling, NDT (non-destructive testing), and ultrasonic measurements [11]. The accurate description of piezocomposites must include the evaluation of the dielectric, piezoelectric and mechanical losses, accounting for the out-of-phase material response to the input signal [12, 13]. It was shown [14] that pulse-echo measurements of frequency dependencies of elastic properties for dispersive and lossy ceramic composites are inaccurate and ambiguous. Different methods were proposed for theoretical modeling and evaluation of ceramic composites properties [15-20]. Complex elastic, dielectric and piezoelectric coefficients of porous ceramics and ceramic matrix piezocomposite elements were determined by impedance spectroscopy method using PRAP software [9, 19]. Measurements were made using Agilent 4291A Impedance Analyser. The microstructure of polished and chipped surfaces of composite samples was observed with optical (NeoPhot-21) and scanning electron microscopes (SEM, Karl Zeiss).



a) b)

Figure 1 - Optical and SEM micrographs of porous PCR-1 piezoceramics (a) and A850L composites (b) samples.

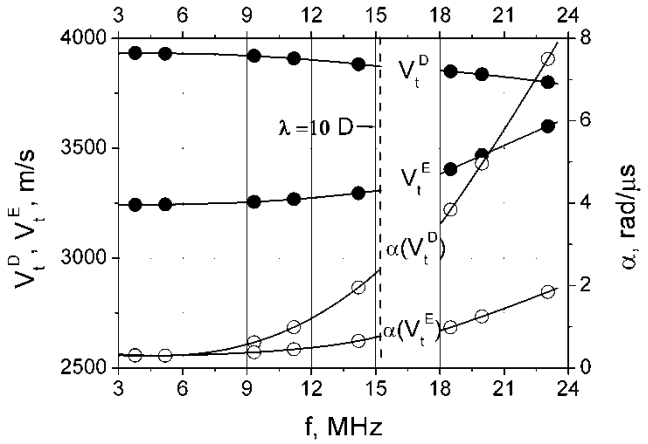


Figure 2 - Frequency dependencies of ultrasonic velocities V_t^D and V_t^E and corresponding attenuation coefficients $\alpha(V_t^D)$ and $\alpha(V_t^E)$ obtained from PRAP results for higher harmonics of the TE mode of PCR-1 porous ceramic disks with different fundamental frequencies.

Discussions

The validity of the nearly local, approximate Kramers-Kronig relations was tested in a number of acoustic systems possessing a range of loss and dispersion mechanisms. One of the most important results of this work is verification of the approximate relationships for different ceramic matrix composites with strong spatial dispersion and high scattering losses. It was shown that depending on the frequency range and scattering particles size the scattering mechanism for ceramic matrics composites and porous ceramics can changes from Rayleigh (λ>>D) to stochastic type (λ ~ D) that leads to corresponding changes in the dispersion character, however for all frequency range attenuation and dispersion are well described by the approximate relations. The results of theoretical analysis and experiments presented clearly shown that the approximate relations represent an accurate description of acoustic propagation in several systems which do not exhibit rapid variations with frequency over the range of interest.

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Kronig R. // J. Opt. Soc. Am. 1926. V. 12. P. 547-551.
2. Kronig R., Kramers H.A. // Zeits f. Phys. 1928. V. 48. P. 174-178.
3. Landau L. D., Lifshitz E.M. // In : Addison-Wesley: Reading, MA. 1958. pp. 392.
4. Mangulis V. // Acoust. Soc. Am. 1964. V. 36. P. 221-222.
5. Bode W. // Bell Syst. Tech. J. 1940. V. 19. P. 421-425.
6. O'Donnell M., Jaynes E.T., Miller J.G. // J. Acoust. Soc. Am. 1978. V. 63. P. 1935-1938.
7. O'Donnell M., Jaynes E.T., Miller J.G. // J. Acoust. Soc. Am. 1981. V. 69. P. 696-701.
8. Szabo T.L. // J. Acoust. Soc. Am. 1995. V. 97. P. 14-24.
9. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
10. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
11. Rybyanets A.N. // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
12. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
13. Rybyanets A.N, Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
14. Rybyanets A.N. // Feroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
15. Rybianets A.N., Nasedkin A.V., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 179-182.
16. Rybianets A.N. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 84-89.

17. Rybyanets A. // Proc. 2007 IEEE Ultrason. Symp. 2007. P. 1909-1912.
18. Rybianets A.N., Nasedkin A.V. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
19. Rybianets A.N., Razumovskaya O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63 P. 197-200.
20. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.

CERAMIC MATRIX PIEZOCOMPOSITES FOR BROAD BAND ULTRASONIC TRANSDUCERS

E.I. Petrova, A.A. Naumenko, M.A. Lugovaya, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: harigamypeople@gmail.com

A new family of polymer-free ceramic matrix piezocomposites with properties combining better parameters of PZT, PN type ceramics and 1-3 composites for wide-band underwater ultrasonic transducers is presented. New "damped by scattering" ceramic matrix piezocomposites are characterized by previously unachievable low mechanical quality factor (Q^t_M = 2-5) combined with high piezoelectric (d_{33} = 250-350) and electromechanical (k_t = 0.45-0.5) parameters, high Curie temperature (T_c = 340°C), low acoustic impedance (Z_A = 15-20 MRayl) in a wide working frequency range (0.2-12 MHz). Complex sets of elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of the new piezocomposites were systematically studied using impedance spectroscopy approach and ultrasonic method. A line of wide-band underwater ultrasonic transducers with high sensitivity and resolution was manufactured and tested. Additional advantages of the developed ceramic matrix piezocomposites are the possibility of controllable change of main properties in a wide range.

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ШИРОКОПОЛОСНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Е.И. Петрова, А.А. Науменко, М.А. Луговая, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: harigamypeople@gmail.com

Представляется новое семейство безполимерных керамоматричных пьезокомпозитов со свойствами, сочетающих лучшие параметры ЦТС, PN керамик и 1-3 композитов для широкополосных подводных ультразвуковых преобразователей. Новые "демпфированные рассеиванием" керамоматричные пьезокомпозиты характеризуются ранее недостижимой низкой механической добротностью (Q^t_M = 2-5) в сочетании с высокими пьезоэлектрическими (d_{33} = 250-350) и электромеханическими (k_t = 0.45-0.5) параметрами, высокой температурой Кюри (T_c = 340°C), низким акустическим импедансом (Z_A = 15-20 MRayl) в широком рабочем диапазоне частот (0.2-12 МГц). Комплексные наборы упругих, диэлектрических, и пьезоэлектрических параметров новых пьезокомпозитов систематически изучены с помощью метода спектроскопии импеданса и ультразвукового метода. Изготовлена и испытана серия широкополосных подводных ультразвуковых преобразователей с высокой чувствительностью и разрешением. Дополнительными преимуществами разрабатываемых керамоматричных пьезокомпозитов являются возможность изменения основных функциональных характеристик контролируемым образом в широких пределах.

INTRODUCTION

Limited transducer materials are currently available for use in ultrasonic transducer design in Non Destructive Testing (NDT) inspection and medical diagnostics systems, considering combinations of high sensitivity (efficiency), resolution (bandwidth) and operational requirements (working temperature). There are currently no commercially available piezoceramic materials that offer high piezoelectric properties together with low *Q*, low acoustic impedance, electromechanical anisotropy and high operating temperatures (>250°C) [1]. Those that are available offer either high piezoelectric properties (lead zirconate titanate - PZT, lead magnesium and zinc niobates - PMN, PZN) or high electromechanical anisotropy (lead titanate - PT) and low *Q*, low acoustic impedance (lead metaniobate - PN) [2].

Therefore, efforts have been made to replace lead metaniobate by 1-3 piezocomposite materials. However, to date the production costs of these components well exceeds the common price of a

complete standard transducer. Moreover, there are considerable technical limitations with this type of transducer, in particular, with respect to the maximum allowable ambient temperature and pressure [3]. Over the past years, considerable advances have been made to improve the mechanical properties of ceramics using ceramic composite approaches. Numerous technologies based on incorporation of functional ceramics into structural ones and vice-versa have been developed, and a novel design ideas have applied in the field of functional ferroelectric ceramics [4, 5]. However, the problem of property trade-off, i.e., the deterioration of electromechanical properties, remains unsolved. Commercialization of composite materials has lead also to the development of new concepts of material and ultrasonic transducers designing [6]. This chapter presents a new family of polymer-free ceramic matrix piezocomposites with properties combining better parameters of PZT, PN type ceramics and 1-3 composites for wide-band underwater ultrasonic transducers.

Ceramic piezocomposites PZT/α-Al_2O_3

First, a line of chemically, thermally, and technologically compatible ceramic matrix and scattering phase materials were chosen. Different kinds of PZT type piezoceramic powders and various refractory crystals (including stabilized α-Al_2O_3 powders) were used as initial components for ceramic composite preparation. The size and shape of the scattering particles were chosen as a compromise between maximal scattering and minimal interfacial area to minimize chemical interaction between these two phases.

Mixing of the powders was carried out using a specially developed method to ensure homogeneous mixture of the components and to prevent destruction and disintegration of powders particles [2]. Powders mixed in different proportions were granulated and cold pressed into cylinders of Ø23×20 mm^2. Special pressing and firing regimes as well as porosity agents were used for the formation of microporous piezoceramic matrices. Sintering of the green bodies was carried out at special thermal profiles to prevent cracking because of shrinkage and thermal expansion of the composite components. Methods of powder preparation, composite sintering and piezocomposite sample fabrication, as well as technological regimes are described in detail in [6, 7].

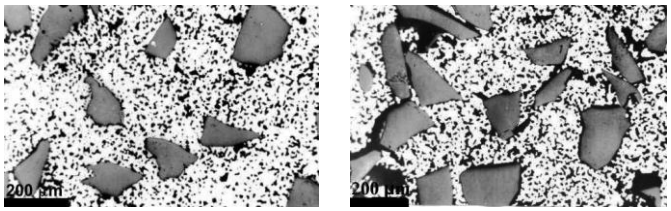
Density and shrinkage coefficients of the sintered composite bodies were measured by weighing and measuring the volume, as well as by the hydrostatic weighing method. Theoretical density and porosity of the composites were calculated from theoretical densities and volume fractions of the components and the measured density.

For electrical measurements, Ag-paste was printed on both sides of grinded elements and then fired at 700^{o}C for 5 min. Poling treatment was carried out in silicone oil at the same temperature and electrical field as for the corresponding dense piezoceramics. Specimens for optical microscopy were ground and polished using a specially designed procedure for composites comprising components with different hardness.

The complex electrical coefficients of the piezocomposite elements were determined by an impedance spectroscopy method using Piezoelectric Resonance Analysis (PRAP) software [8, 9]. Measurements were made on Solartron Impedance/Gain-Phase Analyzer SL 1260. Pulse-echo and through-transmit measurements of ultrasonic transducers were made using LeCroy digital oscilloscope and Olympus pulser/receiver. The microstructure of polished, chemically etched, and chipped surfaces of composite samples was observed with optical (NeoPphot-21) and scanning electron microscopes (SEM, Karl Zeiss).

Results and discussion

The composite samples composed of the "soft" PZT matrix and randomly distributed α-Al_2O_3 particles with a mean size ~ 200 μm and volume fraction from 9 up to 26 vol. % were chosen for detailed measurements. Optical micrographs of polished surface of PZT/α-Al_2O_3 sample with 10% and 20% volume fraction of α-Al_2O_3 particles are shown in Figure 1.



a) b)

Figure 1 - Optical micrographs of polished surface of composite sample with 10 vol. % (a) and 20 vol. % (b) of α-Al_2O_3 particles.

Figures 2 shows impedance spectra and PRAP approximations for thickness modes of PZT/α-Al_2O_3 composite disks at 10% and 20% volume fraction of α-Al_2O_3 particles, respectively.

Figures 2 demonstrates clearly that at low concentrations of scattering particles, the measured impedance spectrum is modulated by individual scattering events with the period corresponding to the average diameter of scattering particles. An increase in scattering particles fraction up to 20 vol. % leads to smoothing of impedance spectra as a result of multiple scattering averaging.

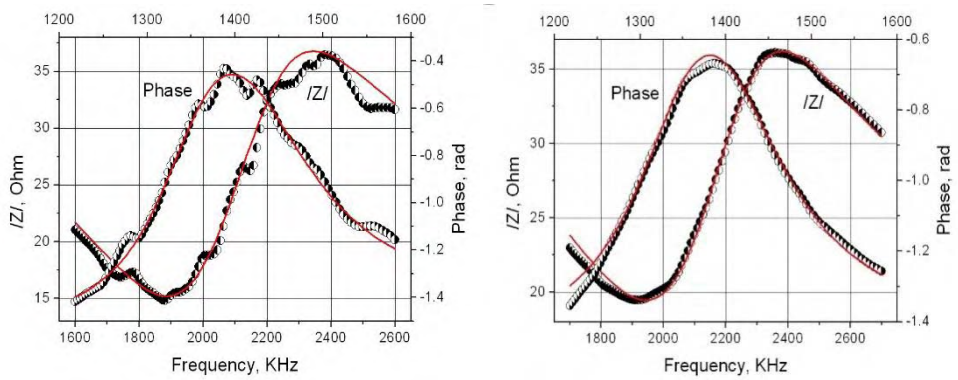


Figure 2 - Impedance spectra and PRAP approximations for thickness extensional mode of A850L-10 vol.% and A850L-20 vol.% disks (Ø19,95 × 0.8 mm^2).

Complex constants of A850L-20 vol.% disk (Ø19,95 × 0.8 mm^2) obtained using PRAP analysis for thickness extensional and radial modes as well as corresponding IEEE Standard results, are summarized in Tables 1 and 2. Additional physical parameters of A850L-20 are as follows: Z_A = 22.8 MRayl, ρ = 6.4 g/cm^3, V_t = 3568 m/s, d_{33}^{quasi} = 300 pC/N, T_C = 340ºC.

Table 1 - PRAP Analysis Results for TE Mode of A850L-20 disk.

PRAP Parameter	Real	Imaginary	IEEE Standard	% Error
f_p (Hz)	$2.26 \cdot 10^6$	340289	$2.29 \cdot 10^6$	1.3
f_s (Hz)	$2.01 \cdot 10^6$	304601	$2.01 \cdot 10^6$	0.0
k_t	0.492734	– 0.00138	0.513653	4.3
c_{33}^D (N/m²)	$8.15 \cdot 10^{10}$	$2.52 \cdot 10^{10}$	$8.58 \cdot 10^{10}$	5.3
c_{33}^E (N/m²)	$6.17 \cdot 10^{10}$	$1.92 \cdot 10^{10}$	$6.31 \cdot 10^{10}$	2.3
e_{33} (C/m²)	10.6185	1.31335	-	
h_{33} (V/m)	$1.91 \cdot 10^9$	$3.29 \cdot 10^8$	-	
ε_{33}^S (F/m)	$5.52 \cdot 10^{-9}$	$– 2.64 \cdot 10^{-10}$	-	

Table 2 - PRAP Analysis Results for Radial Mode A850L-20 disk.

PRAP Parameter	Real	Imaginary	IEEE Standard	% Error
f_s^1 (Hz)	105834	1737.27	106037	0.2
f_p^1 (Hz)	110947	1623.38	111192	0.2
f_s^2 (Hz)	275536	4522.35	275194	0.1
S_{11}^E (m²/N)	$1.72 \cdot 10^{-11}$	$-5.66 \cdot 10^{-13}$	$1.75 \cdot 10^{-11}$	1.7
S_{12}^E (m²/N)	$-5.84 \cdot 10^{-12}$	$1.92 \cdot 10^{-13}$	$-6.14 \cdot 10^{-12}$	5.1
$-d_{31}$ (C/N)	$7.35 \cdot 10^{-11}$	$-3.59 \cdot 10^{-12}$	$7.38 \cdot 10^{-11}$	0.4
ε_{33}^T (F/m)	$8.27 \cdot 10^{-9}$	$-2.38 \cdot 10^{-10}$	$8.29 \cdot 10^{-9}$	0.2
k_p	0.339052	– 0.00613	0.340468	0.4
σ^P	0.339174	$8.34 \cdot 10^{-6}$	0.351532	3.6
e_{31} (C/m²)	6.46184	– 0.10351	6.51219	0.8
S_{66}^E (m²/N)	$4.61 \cdot 10^{-11}$	$-1.51 \cdot 10^{-12}$	$4.72 \cdot 10^{-11}$	2.4
C_{66}^E (N/m²)	$2.16 \cdot 10^{10}$	$7.10 \cdot 10^{8}$	$2.12 \cdot 10^{10}$	1.9

We can summarize the preceding frequency and volume fraction dependencies of the main composite parameters as follows: optimal materials for extreme damping at reasonable electromechanical parameters are ceramic composites with 15 ÷ 25 vol.% of α-Al_2O_3 particles in soft PZT matrix at λ/D ratio ~ 10.

In conclusion, the advantages of ceramic composites were demonstrated with reference to implemented ultrasonic transducers. It was shown that a low-Q and low-Z_A composite element demonstrates high-damped and high amplitude signals even without matching and damper. Notice also that the transducer made of new ceramic composites exhibits a smaller ripple, a larger bandwidth and is free of harmonics, i.e., the spatial resolution is higher and its dynamic range broader. Keeping the optimal scatterers size-to-wavelength ratio, we manufactured and tested a line of wide-band underwater acoustics and NDT ultrasonic transducers made from new ceramic composites with high sensitivity and resolution in frequency range 0.1 ÷ 10 MHz.

Conclusions

A new family of low-Q ceramic piezocomposites was developed using “damping by scattering” approach. The main advantages of the new PZT/α-Al_2O_3 piezocomposites are the result of high acoustic efficiency, low crosstalk, and low mechanical Q. The gain will be especially in high sensitivity combined with well-damped signals. Additional advantages of the developed piezocomposites possible with controllable changes of main properties in a wide range, compatibility with standard fabrication technologies and processing flexibility.

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
2. Rybyanets A.N. // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
3. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
4. Rybyanets A.N. // Feroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
5. Rybianets A.N., Nasedkin A.V., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 179-182.
6. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
7. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
8. Rybianets A.N., Nasedkin A.V. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
9. Rybianets A.N., Razumovskaya O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 197-200.

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко
Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, пр. Стачки д.194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия.
E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Методом рентгеновской спектроскопии из анализа температурно-зависимых EXAFS Pd *K*-краев поглощения определены параметры ангармоничности межатомного потенциала в наночастицах палладия, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы. На основе полученных параметров межатомного потенциала рассчитаны температура Дебая и температура плавления наночастиц палладия, которые значительно меньше, чем в металлическом палладии.

ATOMIC STRUCTURE AND EVALUATION OF THE MELTING POINT OF PALLADIUM NANOPARTICLES BY EXAFS SPECTROSCOPY

S.S. Podsuhina, A.V. Kozinkin, V.G. Vlasenko
Southern Federal University, Research Institute of Physics, pr.Stachki 194, Rostov-on-Don, 344090, Russia.

X-ray spectroscopy analysis of the temperature-dependent EXAFS Pd K-absorption edges of the parameters of anharmonicity of the interatomic potential in palladium nanoparticles deposited on the poly (tetra) ftoretilenovye microgranules. On the basis of the interatomic potential parameters calculated Debye temperature and the melting point of palladium nanoparticles that are significantly smaller than in the metal palladium.

Экспериментальная часть

Наночастицы палладия были синтезированы путем термического разложения в автоклаве молекулярного палладий содержащего прекурсора на поверхности поли(тетра)фторэтиленовых микрогранул со средним размером 0.2-0.5 мкм. Оценка размеров наночастиц палладия проведена методами просвечивающей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции.

Рентгеновские Pd *K*-края поглощения наночастиц палладия получены в режиме поглощения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск) в интервале температур 297-530 K. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2 Гэв при среднем токе 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами, наполненными аргоном.

Результаты и обсуждение.

Порошковая рентгеновская дифракция позволила оценить размер наночастиц палладия, исходя из рассмотрения уширения дифракционных линий по методу Дебая-Шеррера и путем прямого расчета дифрактограммы для конечного размера частиц [1] (рисунок 1). Было обнаружено, что наночастицы палладия имеют гранецентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки a=3.92 Å, что близко к значению для металлического палладия a=3.889 Å. Размер частиц (диаметр), полученный из анализа уширения (111) пика экспериментальной дифрактограммы и последующего расчета теоретической дифрактограммы, составил d~4 нм, что соответствует оценкам размеров наночастиц палладия из данных просвечивающей электронной микроскопии.

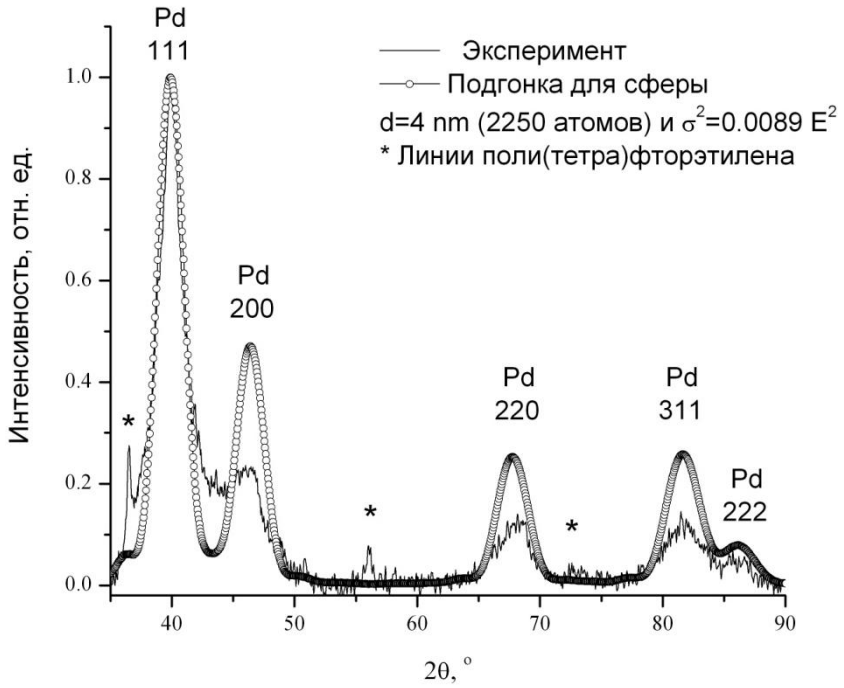


Рисунок 1. Рентгеновская порошковая дифракция наночастиц палладия на поверхности поли(тетра)фторэтиленовых наногранул (сплошная линия) и рассчитанная дифрактограмма для размера наночастиц 4 нм (кружки).

Определение термодинамических характеристик наночастиц палладия на основе анализа параметров ангармонического парного потенциала проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения путем анализа температурных EXAFS, включающего разложение колебаний атомов в ряд по кумулянтам ангармоничности.

На рисунке 2 приведены модули Фурье-преобразования (МФП) EXAFS Pd *K*-края для палладиевых наночастиц при некоторых температурах в сопоставлении с МФП металлического палладия. Хорошо видно значительное уменьшение амплитуды пика МФП, соответствующего первой координационной сфере, в случае наночастиц палладия по сравнению с металлом, а также при повышении температуры съемки. Анализ МФП с учетом кумулянтного разложения позволил определить параметры ангармоничного межатомного потенциала, которые были: ***a***= 3.73 eV/Å^2, ***b***= -1.43 eV/Å^3 и ***a***= 4.37 eV/Å^2, ***b***= -1.69 eV/Å^3 для наночастиц и палладиевой фольги, соответственно (Таблица 1).

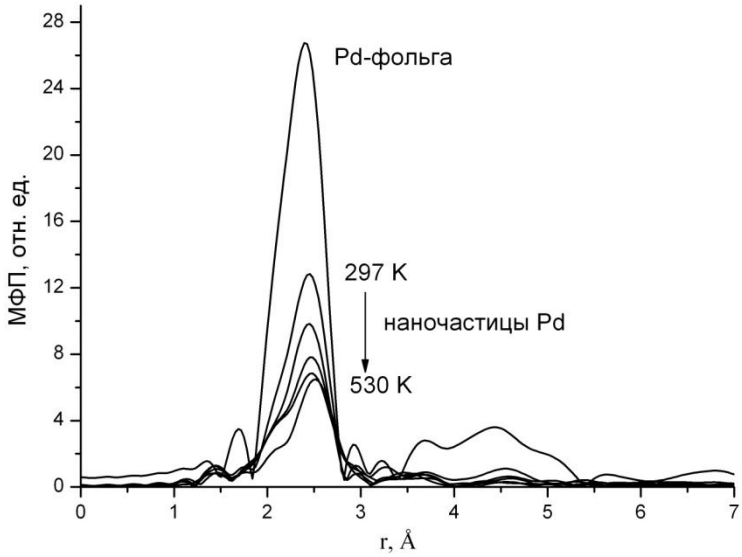


Рисунок 2. МФП EXAFS Pd *K*-края для наночастиц при температурах от 297 K до 530 K и металлической фольги палладия (297 K).

Таблица 1. Параметры локального атомного окружения в наночастицах палладия при различных температурах: R –радиус первой координационной сферы, N- координационное число, σ^2- фактор Дебая-Валлера, $\sigma^{(3)}$ и $\sigma^{(4)}$ –кумулянты.

образец	T, K	N	R, Å	σ^2, Å^2	$\sigma^{(3)}$, 10^{-5} Å^3	$\sigma^{(4)}$, 10^{-6}Å^4	Q, %
Pd- фольга	297	12	2.75	0.0058	7.8	2	0.20
Наночастицы Pd	297	10	2.75	0.0074	16.6	9	0.27
Наночастицы Pd	380	10	2.75	0.0089	18.3	10	0.33
Наночастицы Pd	435	10	2.76	0.0100	25.0	18	0.35

Исходя из полученных значений кумулянтов $\sigma^{(3)}$ и $\sigma^{(4)}$ и параметров ангармоничности межатомного потенциала *a, b* рассчитаны такие термодинамические характеристики как температура Дебая Θ_D и температура плавления T_{melt} (Таблица 2) для наночастиц и фольги палладия.

Таблица 2. Параметры ангармоничности межатомного потенциала a, b и термодинамические характеристики: *D* - энергия диссоциации, Θ_D -температура Дебая и T_{melt} - температура плавления.

	a, eV/Å^2	b, eV/Å^3	*D*, эВ	Θ_D, K	T_{melt}, K
Pd- фольга	4.37	-1.69	0.48	277	1825
Наночастицы Pd	3.73	-1.43	0.35	257	1591

Как видно из данных таблицы 2, температура плавления T_{melt} наночастиц палладия размера d≈4 нм значительно меньше (на 234 K) чем в металлическом палладии. Температура Дебая для наночастиц палладия также уменьшается. Полученные данные Θ_D и *D* для палладиевой фольги получились в хорошем согласии с значениями Θ_D= 275 K и *D* = 0.49±0.05 эВ, полученными из анализа температурных EXAFS [2].

Модельные потенциалы Морзе для наночастиц (сплошная линия) и металлической фольги (пунктир) палладия, построенные на основе вычисленных параметров по формуле (1) приведены на рисунке 3.

$$V_E(x) \cong D(\frac{5}{2}\beta^2 x^2 - 1.25\beta^3 x^3 + ...) \qquad (1)$$

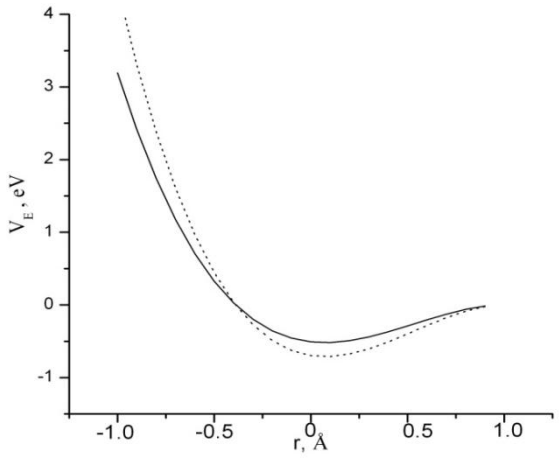


Рисунок 3. Модельный потенциал Морзе для наночастиц (сплошная линия) и металлической фольги (пунктир) палладия.

Как видно из рисунка 3, для наночастиц палладия межатомный потенциал является более асимметричным и менее глубоким по сравнению с таковым для Pd фольги.

Существует несколько методов оценки температуры плавления T_{melt} для наночастиц, основные из которых описаны в [3]. Один из методов основывается на полученном универсальном соотношении между размерами наночастиц и T_{melt} (2), основанном на капельно-жидкостной модели [4].

$$\frac{T_{melt}^{nano}}{T_{melt}^{\infty}} = 1 - \frac{4\pi(\frac{h}{2})^2\gamma_1}{E_{c,\infty}}\frac{h}{d} \approx 1 - 5.72\frac{h}{d} \quad (2)$$

где d- диаметр наночастиц, h- атомный диаметр, $E_{c,\infty}$- энергия когезии, γ_1- коэффициент поверхностного натяжения.

При радиусе Pd h= 0.1 нм [5] и d= 4 нм получаем из (2) температуру плавления наночастиц $T_{melt}^{nano} = 1564$ К, что очень близко к значению, найденному из наших EXAFS данных (табл. 2).

Также можно оценить температуру плавления наночастиц исходя из соотношения координационных чисел для наночастиц и металла (3) [6].

$$\frac{T_{melt}^{nano}}{T_{melt}^{\infty}} = \frac{N^{nano}}{N^{\infty}} \quad (3)$$

Среднее координационное число наночастиц Pd, найденное для ближайшей КС, составило 10 (табл.1), тогда из (3) получаем $T_{melt}^{nano} = 1521$ К, что несколько занижено по сравнению с значением 1591 К (табл. 2) из EXAFS данных с учетом ангармонизма колебаний атомов.

Выводы

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа температурно-зависимых EXAFS Pd *K*-краев поглощения определены параметры ангармоничности межатомного потенциала в наночастицах палладия с размерами около 4 нм, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы (0.2-0.5 мкм). Рассчитанный ангармоничный межатомный потенциал являлся более асимметричным и менее глубоким по сравнению с таковым для Pd фольги. На основе полученных параметров межатомного потенциала рассчитаны температура Дебая Θ_D 257 K и температура плавления T_{melt} 1591 K, которые оказались значительно меньше, чем в металлическом палладии 277 K и 1825 K, соответственно.

Список литературы

1. O.A. Belyakova, Y.V. Zubavichus, I.S. Neretin et al. Atomic structure of nanomaterials: combined X-ray diffraction and EXAFS studies, J. Alloy Compd., 2004, 382, 1-2, 46-53.
2. I.V. Pirog and T.I. Nedoseikina. Study of effective pair potentials in cubic metals. Physica B, 2003, 334 1-2, pp. 123-129.
3. G. Guisbiers, Review on the analytical models describing melting at the nanoscale J. Nanosci. Lett. 2012, 2: 8 p.1-10
4. S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda // Phys. Lett. A 372 (2008) 6930
5. R. D. Shannon. Acta Crystallographica. (1976). A32, Pages 751-767.
6. M.Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber //Solid State Comm. 145 (2008) 432

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».

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Б.С. Половинкин[1,2], Л.А. Шилкина[1], И.А. Вербенко[1]

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону)
[2]Химический факультет Южного федерального университета (344090, ул. Зорге 7 г. Ростов-на-Дону)

Установлено влияние режимов механоактивации на фазообразование нестехиометрического феррита висмута состава Bi_xFeO_3 (x=0.8 – 1.2). Показаны интенсивности примесных фаз по сравнению с интенсивностью сильных линий основной фазы. Установлено что метод механоактивации позволяет снизить содержание примесных фаз на этапе первичного синтеза.

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON PHASE FORMATION AND PROPERTIES OF NON-STOICHIOMETRIC BISMUTH FERRITE

B.S. Polovinkin[1,2], L.A. Shilkina[1], I.A. Verbenko[1]

[1]Research Institute of Physics of Southern Federal University (344090, Rostov-on-Don, Russia)
[2]Chemistry Department, Southern Federal University (344090, st. Zorge 7, Rostov-on-Don)

The influence of mechanical activation on phase formation of non-stoichiometric bismuth ferrite composition Bi_xFeO_3 (x=0.8 – 1.2). Shows the intensity of the impurity phase in comparison with the intensity of the strong lines of the main phase. It was found that the method of mechanical activation allows to reduce the content of impurity phases on the primary stage of the synthesis.

Введение

В последнее время усилился интерес к сегнетомагнетикам – классу материалов, в которых сосуществует магнитное и электрическое упорядочение [1]. Удобным объектом для создания магнитоэлектрических материалов является феррит висмута, $BiFeO_3$, благодаря высоким значениям температур сегнетоэлектрического (СЭ) (Tc ~ 1083 К) и магнитного (T_N ~ 643 К) упорядочений [2]. Однако его широкому практическому применению препятствует структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением в структурном типе перовскита [3]; высокая проводимость и термическая нестабильность, а также наличие спин-модулированной структуры, препятствующей, по мнению некоторых авторов [4], магнитоэлектрическому взаимодействию. Критична зависимость структуры $BiFeO_3$ и от термодинамической предыстории (условий получения) [6]. Это связано с узким концентрационным интервалом существования фазы $BiFeO_3$ и весьма широкими областями кристаллизации промежуточных соединений $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$; летучестью Bi_2O_3 [7]; сложностью реакции в эквимолярной смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3; зависимостью свойств феррита висмута от физико-химического состояния исходных реагентов. Перечисленные выше факторы приводят к образованию в процессе синтеза и спекания $BiFeO_3$ заметного (~10%) количества трудноустранимых «балластных» фаз [8]. Для устранения указанных негативных явлений в ряде случаев эффективным оказывается искусственное создание нестехиометрии. Кроме того, одним из методов, позволяющих сообщить дополнительную энергию реагентам и, за счет этого, активизировть процессы синтеза и спекания, воспрепятствовав формированию примесных фаз и за счёт исключения негативного влияния термического разложения, является механоактивация. Однако применение подобных методов к труднополучаемым соединениям, к которым, безусловно, относится $BiFeO_3$, предполагает критическую зависимость их свойств от термодинамической предыстории и требует тщательного подбора внешних условий на всех

стадиях формирования поликристаллического материала, что и стало целью представленной работы.

Объекты, методы их получения

Объектами исследования стали керамики с общей формулой Bi_xFeO_3, x=0,92; 1; 1,04. В качестве исходных веществ использовались оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 квалификации «ч.д.а».

Механоактивацию шихты, в состав которой входят Bi_2O_3 и Fe_2O_3, осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), частота вращения барабанов 1800 об/мин, время активации составило: 5, 10, 15 и 20 мин.

Синтез Bi_xFeO_3, приготовленного из механоактивированной шихты, проводили при T_1=790°C, τ_1=10ч.

Методы исследования образцов

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН 3 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано) с использованием Co_{K_α} – излучения.

Экспериментальные результаты, обсуждение

При проведении рентгенофазового анализа Bi_xFeO_3 содержание примесных фаз $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$ оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих им сильных линий, I/I_1, где I-интенсивность линии примесной фазы, I_1-интенсивность сильной линии Bi_xFeO_3.

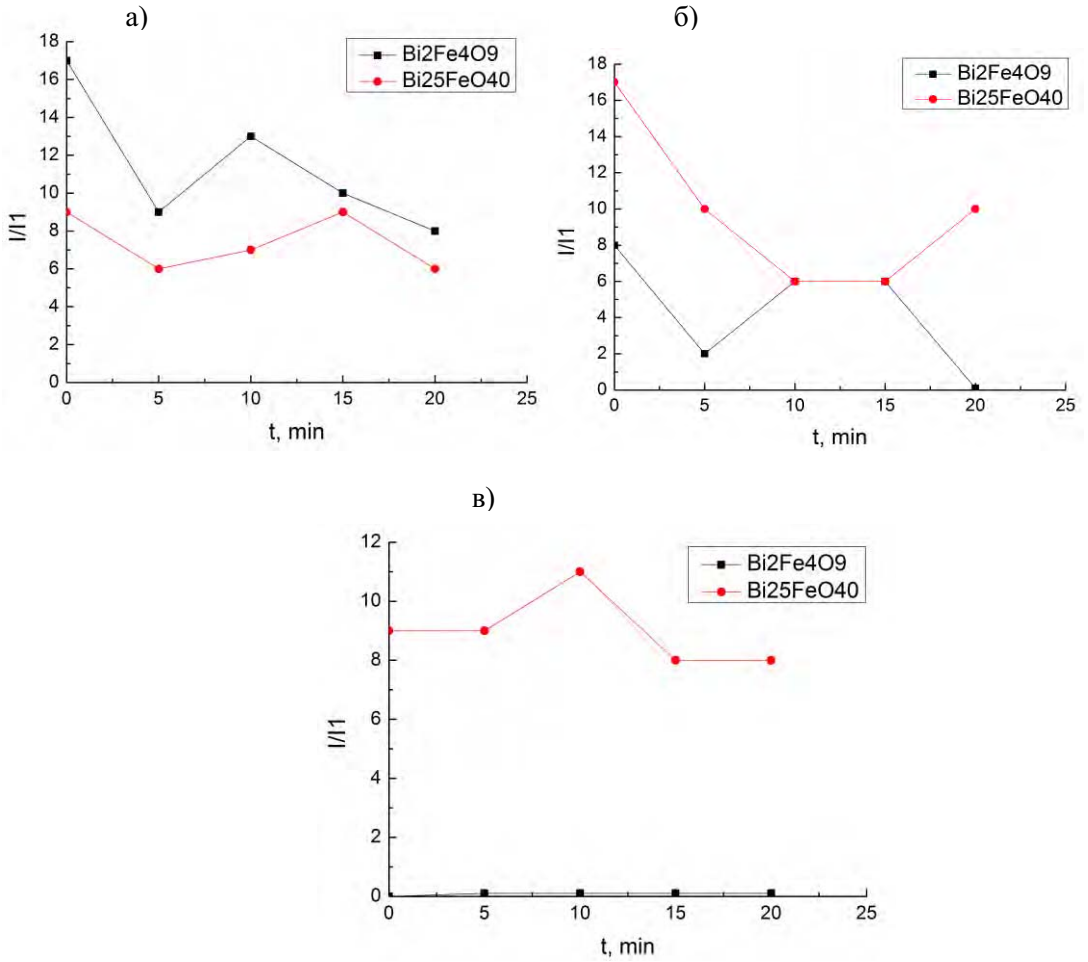


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей сильных линий $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_2Fe_4O_9$ от *x* после первого синтеза при T=790 °C, 10 ч. (а: x=1, б: x =0.92, в: x=1.04)

Видно, что при увеличении времени механоактивации, керамики различных составов ведут себя совершенно по-разному. Так, при механоактивации шихты соответствующей стехиометрии $Bi_{0,92}FeO_3$ (рис. 1а), содержание примесных фаз снижается при τ = 5 мин., затем увеличивается при τ = 10 мин, после чего содержание $Bi_2Fe_4O_9$ вновь начинает уменьшаться при τ = 15 мин, концентрация же второй примеси достигает при τ = 15 мин. своего максимума. При τ = 20 мин содержание обеих примесей минимально. Влияние времени механоактивации на синтез стехиометрического $BiFeO_3$ проявляется следующим образом: содержание $Bi_{25}FeO_{40}$ (рис. 1б) уменьшается до τ = 10 мин., затем количество данной примеси не изменяется (при τ = 15 мин.) и наблюдается рост при τ = 20 мин. Содержание второй примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ снижается при τ = 5 мин., потом виден рост при τ = 10 мин. и остаётся неизменным при τ = 15 мин., минимум примеси соответствует τ = 20 мин. При механоактивации состава $Bi_{1,04}FeO_3$ содержание $Bi_{25}FeO_{40}$ (рис 1в.) носит периодический характер: её количество не меняется до τ = 5 мин., затем при τ = 10 мин. наблюдается максимум, после чего концентрация $Bi_{25}FeO_{40}$ снижается при τ = 15 мин. и остаётся неизменным при τ = 20 мин. Содержание второй примесной фазы минимально.

Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на существенное влияние механоактивации на содержание примесей, во всех случаях сохраняется качественное соотношение примесных фаз, которое, по-видимому, в большей степени, связано со стехиометрией $BiFeO_3$.

Таким образом использование метода механоактивации уже на стадии первого синтеза позволяет существенно (в 1,5 – 2) раза снизить содержание обеих примесных фаз, по сравнению с не активированными объектами.

Представленная работа является фрагментом бакалаврской выпускной работы Половинкина Б.С. 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)

Литература

1. А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьёв. Нарушенная чётность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. С.705-716.
2. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. Сегнетомагнетики. // УФН. 1982. Т. 137. С. 415-444.
3. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. // М.: Атомиздат. 1972. 248 с.
4. Г.А. Жданов, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Т.Б. Косых, D. Viehland. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоразмерная-соразмерная фаза» в мультиферроике типа $BiFeO_3$. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 1. С.83-89.
5. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Мультиферроики: взгляд технолога. // Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). 2013. Выпуск 2. Том I. С. 65-76.
6. Г. А. Командин, В.И. Торгашёв, А.А. Волков, О.Е. Породинков, А.А. Пронин, Л.Д. Исхакова, А.А. Буш. Оптические свойства керамики $BiFeO_3$ в диапазоне частот 0.3 – 30 THz. // ФТТ. 2010. Т. 54. с. 1120-1130.
7. М.С. Картавцева, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, С.А. Савинов. Исследование тонких плёнок мультиферроика $BiFeO_3$, полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. Т. 1. № 3. С.3-14.
8. А. И. Миллер, А. А. Гусев, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина, Л. А. Резниченко. Свойства механоактивированного феррита висмута. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2012. Т. 76. № 7. с. 888.

РЕТРОЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Е.Е.Привалов, Т.Ю.Привалова, А.С.Богатин
Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru

В последнее время создано несколько видов импедансметров и других приборов, позволяющих изучать диэлектрические свойства вещества на инфранизких частотах. Это громоздкое, сложное и дорогое оборудование. Между тем на заре исследования релаксационной поляризации на ифранизких частотах диэлектрические исследования проводились по изучению временного спадания тока. Сделана попытка провести подобные исследования на современных диэлектрических материалах.

In recent years, several types impedancemeters and other devices, allowing the study of the dielectric properties of the substance in the infra-low frequencies, were created. It is cumbersome, complex and expensive equipment. Meanwhile, at the dawn of the research on the infra-low frequency relaxation polarization, dielectric studies were conducted to study the temporal decay of the current. An attempt to conduct similar studies on modern insulating materials was carried out.

После эвакуации в годы первой мировой войны Варшавского университета в Ростов-на-Дону заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики А.Р.Колли воссоздал научную лабораторию, в которой вместе с коллективом из Варшавы приступил к дальнейшим диэлектрическим исследованиям. Таким образом, физика диэлектриков - исторически первое физическое направление в Ростовском государственном университете. Исследование диэлектрических спектров диэлектриков сейчас проводят, изучая частотные зависимости действительных и мнимых частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$, а затем по данным эксперимента определяют времена релаксации релаксационной поляризации, вид распределения релаксаторов, энергию их активации. Подобные радиочастотные исследования физики начали с 40-х годов XX века, а во времена А.Р. Колли и Е.В.Богословского единственным методом исследования диэлектрических спектров был метод изучения спадания тока со временем. Образец вещества подключался к источнику постоянного напряжения, микроамперметром, измерялся ток, текущий через образец. Из-за развития релаксационной поляризации этот ток с течением времени уменьшался. Причиной спадания тока могло быть накопление заряда на неоднородностях или, что в жидкостях является более вероятным, запаздывающая по отношению к моменту включения электрического поля ориентация диполей по направлению электрического поля. В первом приближении этот спад экспоненциален, поэтому график зависимости логарифма тока от времени является прямой, по наклону которой нетрудно определить время релаксации, а затем и иные характеристики релаксационного процесса. С точки зрения импедансной спектроскопии простейшая релаксационная поляризация (при, так называемом, распределении Дебая) может быть промоделирована последовательной R- C цепочкой. При подаче постоянного напряжения на цепочку конденсатор начинает заряжаться. Ток зарядки, как и при подаче постоянного напряжения на образец диэлектрика, меняется экспоненциально. Обработка временных зависимостей тока позволяет определить емкость и сопротивление модельной цепочки, а далее вычислить характеристики релаксационной поляризации.

Мы воссоздали лабораторную установку, позволяющую изучать спадание тока со временем как в модельной R- C цепочке, так и в диэлектрическом образце. При зарядке конденсатора C от источника постоянного напряжения U через резистор R (рис. 1) в цепи конденсатора протекает ток

$$I = \frac{dq}{dt} = C\frac{dU_c}{dt}, \qquad (1)$$

пропорциональный скорости изменения напряжения на его обкладках.
Используя второе правило Кирхгофа для цепи рис. 1 можно записать

$$U = U_R + U_C\ ;\ \ U_R = I \cdot R = R\frac{dq}{dt} = R\frac{d(CU_c)}{dt} = RC\frac{dU_c}{dt}\ . \tag{2}$$

Таким образом,

$$U = RC\frac{dU_c}{dt} + U_c\ . \tag{3}$$

Разделив переменные, получаем

$$\frac{dU_c}{U-U_c} = \frac{dt}{RC} \tag{4}$$

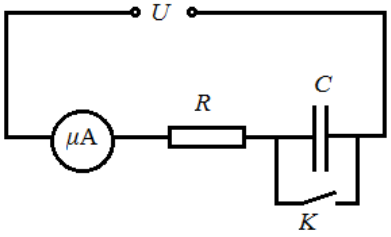


Рисунок 1. Электрическая схема подключения R-C цепочки к источнику тока

Произведение сопротивления и емкости называют постоянной времени τ цепи, т.е. $RC = \tau$. Таким образом,

$$\frac{dU_c}{E-U_c} = \frac{dt}{\tau} \tag{5}$$

$$dU_C = -d(U - U_C) \quad \text{и} \quad -\frac{d(U-U_c)}{U-U_c} = \frac{dt}{\tau} \tag{6}$$

$$\text{или} \qquad \frac{d(U-U_c)}{U-U_c} = -\frac{dt}{\tau} \tag{7}$$

После интегрирования левой и правой частей равенства получим

$$\ln(U - U_C) = -{}^{t}/_{\tau} + K\ , \tag{8}$$

где K – постоянная интегрирования. Её можно найти из начальных условий. В момент подключения конденсатора напряжение между его обкладками равно нулю $(U_C = 0)$, откуда $K = \ln U$. С учетом этого

$$\ln(U - U_C) = -\frac{t}{\tau} + \ln U\ ,\ \text{или}\ \ln\frac{U-U_c}{U} = -{}^{t}/_{\tau}\ . \tag{9}$$

Пропотенцировав и решив уравнение относительно U_c , получаем

$$U_C = U\left(1 - e^{-{}^{t}/_{\tau}}\right). \tag{10}$$

Таким образом, напряжение на C изменяется по экспоненциальному закону. Формулы для временных законов изменения заряда конденсатора и тока его зарядки легко получить

$$q = CU_C\ ;\ \ U_R = U - U_C\ ;\ \ I = \frac{dq}{dt} = \frac{U_R}{R} \tag{11}$$

$$q = q_0\left(1 - exp\left(-{}^{t}/_{\tau}\right)\right),\ \text{где}\ \ q_0 = CU \tag{12}$$

$$U_R = Ue^{-{}^{t}/_{\tau}}\ ; \tag{13}$$

$$I = I_0 e^{-{}^{t}/_{\tau}}\ ,\ \text{где}\ \ I_0 = \frac{U}{R} \tag{14}$$

Процесс заряда практически заканчивается через $(4-5)\tau$. Чем больше R и C, тем больше τ и тем медленнее идет процесс зарядки конденсатора.

Результаты проведенного эксперимента по зарядке конденсатора приведены на рис.2. Поскольку кривая спадания тока является экспонентой компьютерными математическими методами удаеся определять начальное значение тока I_0. В эксперименте I_0 зафиксировать

нельзя, т.к. из-за инерции микроамперметр начинает уверенные измерение через 3-4 с после начала протекания тока через него. На втором из рис.2 представлено отношение натурального логарифма отношения начального ока к текущему току от отношения текущего времени к времени релаксации. И эта зависимость действительно описывается прямой линией, проходящей через начало координат. В нашем измерении I_0=2,5 mA.Время релаксации τ по результатам эксперимента 10 с. При эксперименте на R-C цепочку подавалось напряжение 5 В.

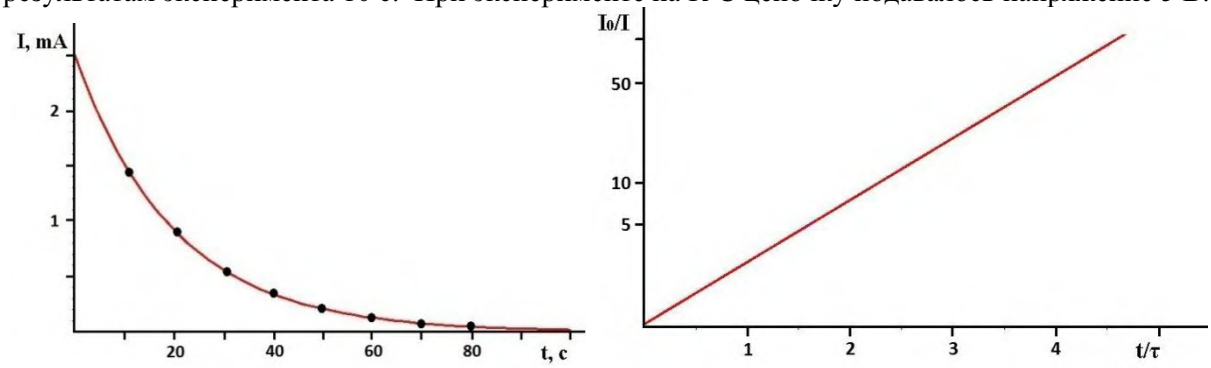


Рисунок 2 – Спадание тока со временем в R-C цепочке

Поэтому расчитанные параметры R-C цеочки оказались равны: R=2000 Ом; C=0,005 Ф. Если бы в эксперименте использовался реальный конденсатор, у которого пространство между обкладками было бы заполнено диэлектриком, в котором могла бы развиваться релаксационная поляризация, то такой диэлектрик при площади обкладок S=10см^2 и при толщине d=0,1мм обладал бы низкочастотной диэлектрической проницаемостью ε' =5,6 ·10^7; а мнимая часть диэлектрической проницаемости такого диэлектрика в ее частотном максимуме была бы равна ε″=2,8 ·10^7. Частотные зависимости ε' и ε″ такого диэлектрика, полученные на современном радиотехническом оборудовании (мосты переменного тока, импедансметры) имели бы вид, приведенный на рис.3. С помощью современного оборудования величины ε' определяются прямыми измерениями, а τ находится как величина обратная частоте ω, на которую приходится максимум частотной зависимости ε″.

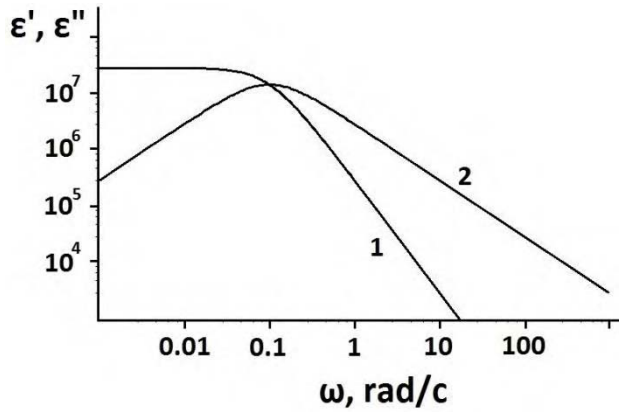


Рисунок 3 - Частотные зависимости ε' (кривая 1) и ε″ (кривая 2)

При исследовании спадания тока со временем в реальных диэлектриках приходится учитывать наличие сквозной электропроводности. В связи с этим спадание тока закнчивается участком уже не изменяющегося тока, величина которого и определена сквозной электропроводностью. Для получения информации о релаксационной поляризации этот ток вычитается из кривой спадания. По оставшейся зависимости силы тока от времени, как и для R-C цепочки определяются I_0, R, τ и C, а затем и частотные зависимости ε' и ε″. Результаты такого исследования керамического образца диэлектрика и его обработки приведены на рис.4 и 5.

Таким образом, изучение спадания со временем тока, протекающего через диэлектрик позволяет определять параметры релаксационной поляризации в диэлектриках. Этот метод может оказаться значительно удобней радиотехнических методов, когда приходится иметь дело

с инфранизкочастотными релаксационными поляризациями. Для этих частот мосты и импедансметры имеют весьма сложное устройство. И еще одно обстоятельство. Последнее время появилась большое количество публикаций, посвященных обнаружению в ряде диэлектрических материалов отрицательной диэлектрической проницаемости. Многие исследовали считают, что обнаружение отрицательной диэлектрической проницаемости ошбка эксперимента, проводимого на инфранизких частотах на пределе возможностей измерительных приборов. В этих случаях при включении конденсатора с диэлектриком из подобного материала в цепь постоянного тока наблюдался бы не спад, а возрастание тока со временем, что и явилось бы прямым доказательством отрицательной величины диэлектрической проницаемости.

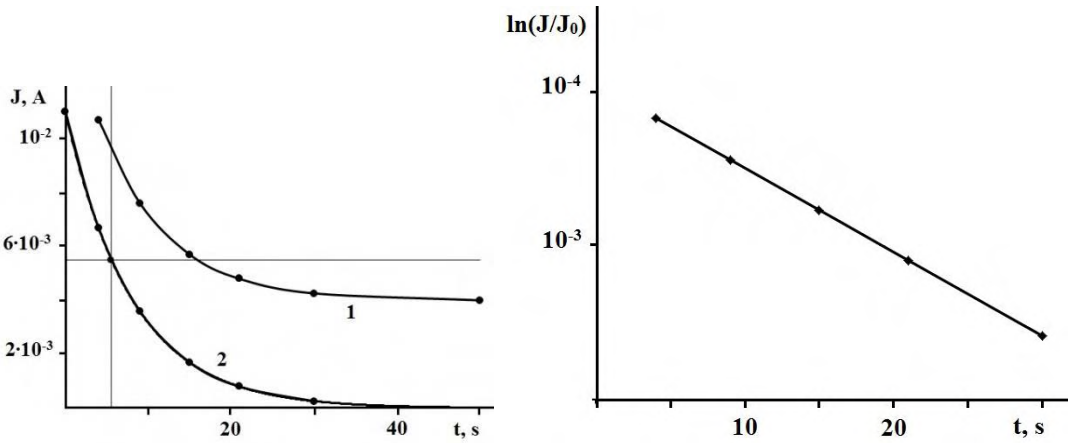


Рисунок 4. Спадание тока со временем в курамическом образце диэлектрика. 1-при наличии сквозной электропроводности. 2 – вклад сквозной электропроводности вычтен. На правой части графика данные кривой 2 представлены в логарифмическом масштабе.

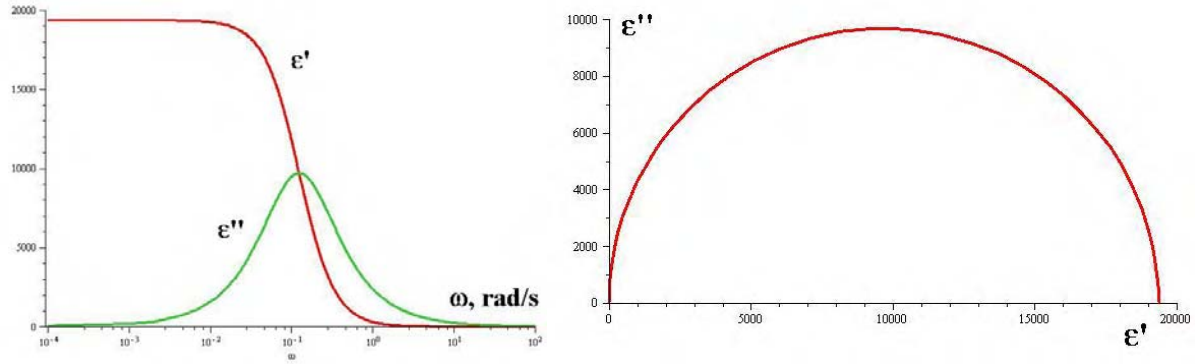


*Рисунок 5.*Частотные зависимости ε' и ε'' , а также диаграмма Коула-Коула для исследованного керамического образца диэлектрика

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОСТОЯНИЯ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТА НАТРИЯ

[1]И.П. Раевский, [1]Л.А. Резниченко, [1]Л.А. Шилкина, [1]С.В. Титов, [1]В.В. Титов, [1]И.Н. Андрюшина, [1]К.П. Андрюшин, [1]А.А. Боков

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

[2]Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, Burnaby, Canada.

futur6@mail.ru

Разработан способ формирования полупроводникового состояния в ниобатных материалах, изготавливаемых методом горячего прессования, путём создания восстановительной атмосферы в засыпке из стабилизированной окиси алюминия.

FORMING THE SEMICONDUCTOR STATE IN MATERIALS BASED ON SODIUM NIOBATE.

I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.V. Titov, V.V. Titov, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, A.A. Bokov

[1]Research Institute of Physics, Southern Federal University(344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don).

[2]Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, Burnaby, Canada.

Developed a method for forming a semiconductor state in niobate materials, manufactured by hot pressing, by creating a reducing atmosphere in the filling from the stabilized aluminum oxide.

Для некоторых применений ниобатных материалов, в частности, для изготовления на их основе термоэлектрических преобразователей энергии, полупроводниковых (ПП) элементов, конденсаторов с барьерными слоями, используемых в эмиттерных цепях транзисторных схем, системах частотного уплотнения каналов связи и т.д., необходимо наличие у материалов значительно сниженного электрического сопротивления (вплоть до значений ~ 10 Ом·м). Отсутствие же достаточно простых и надежных, способов формирования у ниобатных материалов ПП свойств тормозит их промышленное использование.

Известные способы получения ПП керамических материалов с величиной удельного электрического сопротивления $\rho_v \sim 10^{-1} \div 10^3$ Ом·м заключаются либо: I) в переводе предварительно спеченных диэлектрических керамик в ПП состояние посредством термообработки в восстановительных или нейтральных газовых средах (N_2, H_2, CO или их смесях), либо: 2) в спекании заготовок по обычной керамической технологии в перечисленных газовых средах (методы принудительного восстановления [1]), либо 3) в модифицировании керамик некоторыми элементами, приводящими к резкому снижению ρ_v (метод управления валентностью [1]).

Такими способами успешно получают ПП - керамики титанатов щелочноземельных металлов. Так, например, ПП - титанаты бария и кальция описанными методами изготавливают следующим образом: по способу I-а) $BaTiO_3$ обжигают либо в N_2 (при 800÷1300°С) [2], либо в CO (при 1000÷1480°С) [3, 4], либо в вакууме выше 10^{-3} мм рт. ст. (при Т > 1000°С или же при 700÷800°С, но с одновременным приложением постоянного электрического поля) [5]; б) $CaTiO_3$ - также, как в последнем случае $BaTiO_3$; по способу 2-а) $BaTiO_3$ обжигают либо в H_2 или смеси H_2 и N_2 (при 1400 ÷1450°С) [6], либо в вакууме ниже 10^{-3} мм рт.ст. (при 1400°С) [7]; б) $CaTiO_3$ - в смеси N_2 и H_2 (при 1400°С) [8]; по способу 3-а) $BaTiO_3$ -модифицированием редкоземельными элементами, в частности, лантаном или церием [1], введением стекол определенного состава [9].

Сведения об изменениях ρ_v материалов на основе ниобата натрия при термообработке в указанных или иных восстановительных средах в литературе отсутствуют, хотя известно, что обжиг в H_2 и вакууме способствует созданию в них дефектности по кислороду [10, 11]. Как

показано в [9], обжиг в вакууме не позволяет получать ПП - керамику ниобатов натрия и калия, т.к. при температурах ниже 800°С диффузионная способность кислорода еще мала, и восстановление протекает медленно и недостаточно однородно, а при более высоких температурах начинается разложение соединений. Попытки интенсифицировать процесс вакуумного восстановления ниобатных материалов путем приложения постоянного электрического поля также не приводят к успеху, поскольку происходит их разложение. В [9] предложен метод создания ПП - состояния в $KNbO_3$ путем введения в него стекол определенного состава. Но полученная таким образом стеклокерамика является недостаточно плотной, что ухудшает ее характеристики, к тому же процессы определения оптимального состава стекол и их приготовления значительно осложняют технологию получения конечного продукта. Известен также способ получения ПП материалов на основе монокристаллов $BaTiO_3$ и $KNbO_3$, по которому восстановление достигается их термообработкой при температурах повышенной диффузионной способности кислорода в атмосфере паров металлов, для которых свободная энергия образования окисла металла при этих температурах превышает аналогичную энергию кристалла [12]. Этот способ позволяет эффективно получать только тонкие восстановленные поверхностные слои (толщиной 50÷100 мм). Восстановление же объемных керамических образцов таким способом затруднительно.

Недостатками практически всех перечисленных способов являются: I) достаточно высокие температуры восстановления; 2) сложность технологического оборудования, связанная с использованием нейтральных или восстановительных газовых сред и, в связи с этим, с необходимостью обеспечения осушения и определенной скорости прокачки используемого, газа через рабочий объем печи, а также применение трудоемких, трудно поддающихся автоматизации методов контроля состава газовой атмосферы (особенно при необходимости варьирования ρ_v получаемых материалов); 3) взрывоопасность газовых смесей, содержащих, водород; многостадийность технологического процесса большинства методов, связанная с необходимостью последовательного (во времени) производства операций получения диэлектрической керамики и ее восстановления; 5) значительные пористость, крупно - зернистость, неоднородность микроструктуры и обусловленные этим низкие значения механической и электрической прочности ПП - керамик, полученных обычным обжигом, в том числе в восстановительной атмосфере [13], что препятствует многим применениям ПП - керамических материалов, особенно обладающих сегнетоэлектрическими (СЭ) свойствами; 6) несовпадение во многих случаях температурного интервала восстановления с оптимальными температурами спекания ПП - керамик; 7) ограниченная возможность управления величиной ρ_v технологическими параметрами.

Целью настоящего исследования является разработка технологически несложного способа получения ПП - керамических материалов на основе ниобата натрия (НН), который был бы свободен от перечисленных выше недостатков. Поиск условий, необходимых для формирования у ниобатных материалов ПП - свойств, проводился в рамках метода горячего прессования (ГП), как наиболее оптимального метода их получения.

Поставленная цель была достигнута спеканием заготовок из пресспорошка и, одновременным их восстановлением в газовой атмосфере, для чего заготовки подвергали ГП в присутствии засыпки из окиси алюминия с добавкой определенного количества порошкообразного графита, создающего восстановительную атмосферу. (Отметим, что введение графита в засыпку из PbO и ZrO_2 , используемую при получении свинецсодержащих образцов по обычной керамической технологии, приводит к уменьшению электропроводности материалов [14], что прямо противоположно цели предлагаемого способа). Применение засыпки при спекании сегнетоматериалов методом ГП диктуется, прежде всего, необходимостью исключения непосредственного контакта образца с материалом матрицы и пуансонов, а также, нормальной передачи к нему давления [15- 17]. В связи с этим, основными требованиями, предъявляемыми к засыпке, являются: химическая инертность по отношению к материалам заготовки и прессформы, неслеживаемость при высоких температурах, отсутствие спекания в процессе обжига заготовки, недопустимость разложения при высоких температурах с выделением побочных продуктов или с существенным изменением объема, однородность, т.е. отсутствие фракций с различной плотностью или различным размером частиц [15- 17]. При использовании засыпок, удовлетворяющих указанным требованиям, получают ГП - образцы с

заданной совокупностью параметров. Так, ниобатные материалы, спеченные с использованием засыпки из стабилизированной окиси алюминия, чаще всего применяемой в практике ГП [17], сохраняют характерные для них свойства, в том числе, высокие электрические сопротивления ($\rho_V \sim 10^{10} \div 10^{11}$ Ом·м) и температуры спекания (≥1100°С) [17]. В предлагаемом способе засыпка должна одновременно выполнять две функции - среды, передающей давление на керамическую заготовку, и атмосферообразователя. В связи с этим, к ней, кроме указанных выше, предъявляется дополнительное требование обеспечения в объеме прессформы восстановительной атмосферы, необходимой для получения ПП материала с заданной величиной ρ_V.

Очевидно, что состав и результат использования подобных многофункциональных засыпок не могут быть предсказаны без экспериментальных исследований. Кроме того, совмещение операций спекания и восстановления в процессе получения ПП - керамики в рамках известных способов не всегда возможно, поскольку термообработки в восстановительных атмосферах при температурах, необходимых для спекания, часто приводят к нежелательным эффектам. Так, например, спекание $BaTiO_3$ в H_2 при T > 1330°С приводит к его переходу в несегнетоэлектрическую гексагональную модификацию [13], а обжиг KNbO и $NaNbO_3$ в H_2 или вакууме при высоких температурах, необходимых для образования керамики, приводит к их разложению с образованием побочных соединений [10, 11]. В случае использования ГП предсказать результат совмещения этих двух операций еще более трудно.

Описанным способом получали ПП -керамики состава $NaNbO_3$, $(Na, K)_{0.5}NbO_3$, $Na_{0.86625}Li_{0.12375}Sr_{0.01}Nb_{0.998}O_3$. В качестве засыпки использовали стабилизированную окись алюминия (марки "Электрокорунд-Э9А") с размером частиц 100÷200 мкм, к которой добавляли 2,5÷12,5 (в случае $NaNbO_3$ и $(Na,K)_{0.5}NbO_3$) и 2,5÷20 (в случае $Na_{0.86625}$ $Li_{0.12375}Sr_{0.01}Nb_{0.998}O_3$.) вес. % порошкообразного графита той же дисперсности. Значения ρ_V полученных ГП - образцов (с электродами из амальгамы индия) определяли при комнатной температуре двухзондовым методом. Полученные данные представлены на рис.1.

Во всем исследуемом интервале концентраций графита (*C)* НН и ТР на его основе сохраняют исходную кристаллическую структуру с практически неизменяющимися (при C> 5 вес.%) параметрами ячейки. Заметные изменения структуры наблюдаются только в области с малым содержанием графита (*C* < 5 вес.%) (рис.1 *а*). В этой же области образуются ТР с существенно сниженным (на 8÷12 порядков) удельным электрическим сопротивлением (рис.1 *б*). При этом минимальные значения ρ_v ($\sim 10^2$ Ом·м - для $NaNbO_3$, 10^{-1} Ом·м - для (Na, Li, Sr) NbO_3 и 10^{-2}Ом·м - для $(Na, K)_{0.5}NbO_3$) достигаются при ~ 7,5 вес. %. Дальнейшее увеличение содержания графита приводит к уменьшению плотности керамик, небольшому возрастанию (практически линейному) ρ_V , увеличению $\overline{D}$, а также в некоторых случаях ($NaNbO_3$ и $(Na,K)_{0.5}NbO_3$) увеличению $T_{сп}$. (табл., рис.1 *б*).

Может быть дано следующее объяснение полученным результатам.

Для сложных окислов, в том числе оксиды со структурой перовскита (ОСП), характерно легкое нарушение стехиометрии по компоненту АО и кислороду. Состав не - стехиометрического бинарного оксида типа перовскита в общем случае можно представить формулой $A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma-\delta}$ где индекс γ отражает отклонение от стехиометрии по содержанию компонента АО , а δ- дополнительную независимую нестехиометрию по кислороду при фиксированной величине γ, варьируемую при фиксированном соотношении катионов А и В в твердой фазе [18, 19]. Каждой температуре соответствует состояние равновесия

$$ABO_3 \leftrightarrow A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma-\delta} + \gamma AO + (\delta/2)O_2 \qquad (1)$$

которому отвечает определенная нестехиометрия. При этом, как отмечалось в [18, 19], для ОСП характерна значительная протяженностьγ- нестехиометрии в сторону дефицита компонента АО,в то время как величина δ- нестехиометрии намного меньше. Развивающаяся в результате нестехиометрии дефектность оказывает значительное влияние на свойства материалов [20]. Так, известно, что определяющую роль в процессах проводимости в ОСП играют кислородные вакансии (точечные дефекты) [21]. Таким образом, изменения ρ_V коррелируют с изменениями нестехиометрии по δ. Последняя, в свою очередь, связана с равновесным парциальным давлением кислорода, зависящим, в конечном итоге, от условий получения материалов, вида и количества вводимых модифицирующих добавок. Основные диэлектрические и пьезоэлектрические свойства в большей степени коррелируют с γ -

нестехиометрией, обусловливающей, как показано в [18], образование протяженных дефектов. Взаимодействие последних с движущимися стенками СЭ доменов определяет конкретный характер изменения электрических параметров.

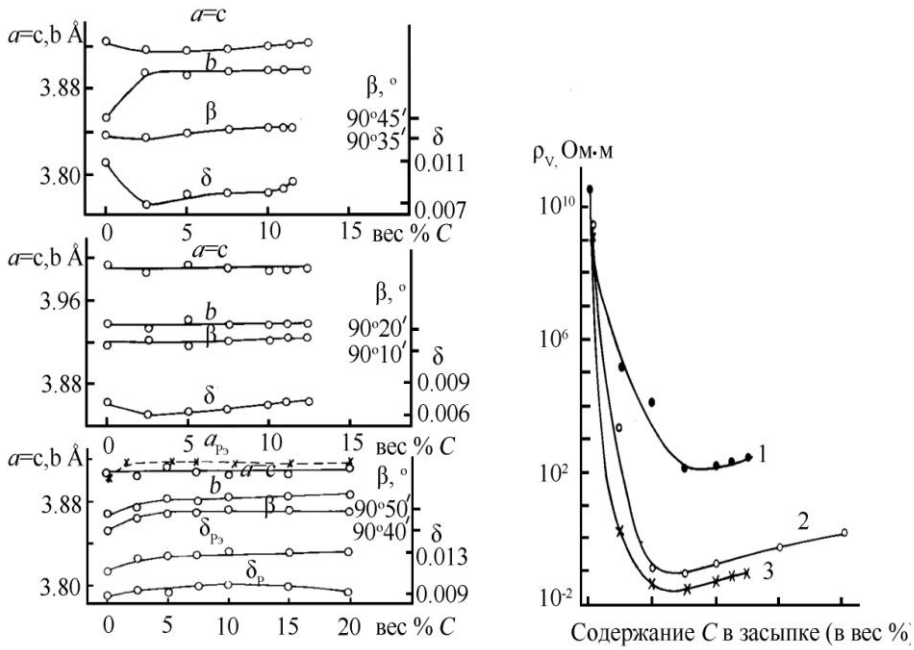


Рис.1. Зависимости параметров Элементарных ячеек $NaNbO_3$, $(Na,K)_{0.5}NbO_3$, $Na_{0.86625}Li_{0.12375}Sr_{0.01}Nb_{0.998}O_3$ (*а*) (сверху вниз) и величины удельного электрического сопротивления ρ_V керамик состава 1- $NaNbO_3$, 2- $Na_{0.86625}Li_{0.12375}Sr_{0.01}Nb_{0.998}O_3$, 3-$(Na,K)_{0.5}NbO_3$ (*б*) от содержания графита (*С*) в засыпке.

К увеличению δ - нестехиометрии приводит смещение равновесия вправо, что достигается уменьшением равновесного парциального давления кислорода. В предлагаемом способе это реализуется введением в засыпку графита, сгорание которого при 800°С способствует связыванию имеющегося в рабочем объеме, окружающем образец, кислорода и образованию в матрице восстановительной атмосферы. Спекание заготовок в такой атмосфере приводит к получению керамик с резко повышенной электропроводностью.

Таблица

Характеристики ниобатных материалов, полученных при использовании засыпок состава Al_2O_3 и Al_2O_3+*С*

Состав	Содержание графита (*с*) в засыпке (в вес. %)	Технологические и керамические параметры		
		$T_{сп.}$ °С	$\overline{D}$, мкм	ρ, г/см^3
$NaNbO_3$	0	1230	6.6	4.5
	2.5	1190	-"-	//
	5	1210	-"-	-"-
	7.5	1220	-"-	-"-
	10	1230	7.5	4.45
	11	1230	7.5	4.39
	12.5	1235	7.5	4.30
$(Na, K)_{0.5}NbO_3$	0	1070	7.2	4.5
	2.5	1070	-"-	-"-
	5	1080	-"-	-"-
	7.5	1080	-"-	-"-
	10	1085	13	4.48
	11	1090	13	4.40
	12.5	1090	13.5	4.35
(Na, Li, Sr)NbO_3	0	1150	18	4.5
	2.5	1130	15.5	-"-
	5	1120	14.3	-"-
	7.5	1120	14.2	-"-

	10	1110	17	4.41
	15	1070	19	4.42
	20	1050	19.5	4.40

Механизм формирования полупроводника в этом случае может быть выражен следующим уравнением:

$$ABO_3\text{-}xO \rightarrow AB_{1-2x}(Be^-)_{2x}O^{2-}_{3-x} \quad (2)$$

Для ниобатов щелочных металлов

$$A^{1+}Nb^{5+}O^{2-}_3\text{-}xO \rightarrow A^{1+}Nb^{5+}_{1-2x}(Nb^{5+}e^-)_{2x}O^{2-}_{3-x} \quad (3)$$

или

$$A^{1+}Nb^{5+}O^{2-}_3\text{-}xO \rightarrow A^{1+}Nb^{5+}_{1-2x}\ Nb^{4+}_{2x}\ O^{2-}_{3-x} \quad (4)$$

При этом частично атомы ниобия захватывают по электрону, (становясь четырехвалентными), и, тем самым, поддерживают электрическую нейтральность образцов. Под действием приложенного поля этот электрон приходит в движение, становясь причиной электропроводности, чем и объясняется проявление ПП свойств у материалов [1].

Очевидно, что связывание кислорода графитом производится до тех пор, пока при некоторой его концентрации (в данном случае при *C*~7,6 вес. %) не образуется сложный окисел с максимально возможной нестехиометрией по кислороду и предельным значением электропроводности. При дальнейшем восстановлении образцов с увеличением концентрации графита (у нас более 7,5 вес. %) некоторое повышение ρ_V может быть обусловлено спецификой образовавшегося нестехиометрического ТР. Повышение при этом оптимальных $T_{сп}$. НН и ТР состава $(Na, K)_{0.5}NbO_3$, по-видимому, связано с ухудшением передачи давления от пуансона к заготовке за счет изменения характеристик засыпки при добавлении графита. Ухудшение свойств ПП материалов при использовании засыпки, содержащей большое количество графита, делает нецелесообразным увеличение его сверх оптимальных пределов, при которых значения ρ_V - минимальны, ограничивая, тем самым, область допустимых концентраций *C*5÷7,5вес.% $Na_{0.86625}Li_{0.12375}Sr_{0.01}Nb_{0.998}O_3$, $(Na, K)_{0.5}NbO_3$ и 7,5÷10вес.% для $NaNbO_3$ (рис.1 б).

Положительный эффект, достигаемый в предлагаемом способе, обусловлен, с одной стороны, совмещением операций ГП и восстановления, с другой - качественным и количественным составов применяемой засыпки. Следует заметить, что особенности спекания материалов методом ГП, при котором образцы находятся под давлением в замкнутом объеме, благоприятствуют "мягкому" восстановлению, благодаря чему даже в области глубокого восстановления, при достаточно больших количествах графита в засыпке, не наблюдается разложения образцов. Кроме этого, в рамках этого метода возможно регулировать величиной электропроводности материалов не только составом засыпки, но и выбором определенных параметров ГП, что делает метод принудительного восстановления в условиях ГП управляемым.

Использование предлагаемого способа получения ПП материалов на основе НН обеспечивает по сравнению с существующими следующие преимущества: возможность получения высокоплотных, прочных, мелкозернистых ПП керамик с управляемым электрическим сопротивлением; экспрессность, значительное упрощение технологического процесса, сокращение затрат труда, расхода материалов за счет совмещения операций спекания и восстановления; исключение вредных условий труда, связанных в известных способах с взрывоопасностью большинства восстановительных газовых смесей; воспроизводимость свойств полученных ПП керамик за счет сохранения заданного состава в результате уменьшения возгонки компонентов при пониженных $T_{сп}$.; возможность применения без переделки существующего технологического оборудования, а также многократность его использования; вариантность формообразования в условиях метода ГП; относи - тельную простоту оптимизации характеристик ПП керамик путем вариации параметров и режимов ГП; повышение надежности и долговечности технологического оборудования вследствие того, что процесс получения некоторых ПП керамик происходит при пониженных температурах спекания.

Из сопоставления известных и предлагаемого способов видно, что последний является более прогрессивным из-за своей экономичности, что ставит его в ряд перспективных методов

получения высокоэффективных ПП материалов различного назначения. Практическая ценность разработанного способа подтверждается подачей заявки на изобретение.

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).

Литература

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336с.
2. Патент США № 3.426.250.
3. Патент ФРГ № 1.471.043.
4. Патент США № 2.529.719.
5. А.с. № 557563 (СССР) (публикация в открытой печати запрещена).
6. Jamagi, Waku S. // Rev. Electr. Commun. Lab., 1972. V. 20, P.747-750.
7. Патент США №тент США № 3.600.484. по кл. СО4 в 35/00 (264-65). Спекание ферромагнитных материалов, например, титаната бария, в вакууме. E. Smoke. Публ. 17.08.71. Official Gazette. 1971, 4 (34), с. 113, раздел С.
8. Okazaki K. //J. Ceram. Soc. Japan, 1972, V.80. P. 465-467.
9. Раевский И.П. Электрические и фотоэлектрические свойства соединений $A^{1+}B^{5+}O_3$ со структурой типа перовскита. // Дис… канд. физ. мат. наук. Ростов-на-Дону. 1978. 178с.
10. Лапицкий А.В. Артамонова Е.В.// ЖНХ. 1957. Т.2. С.820.
11. Крылов Е.И., Дмитриев И.А., Стремина М.М. // ЖНХ. 1962. Т.7. С.803.
12. Патент США № 3.420.776 по кл. СО4 в 35/00 (252-629) за 1969г. Способ образования свободного кислорода в ферроэлектрических кристаллах перовскитной структуры. Публ. 07.01.69, заявл. 10.03.66. Official Gazette. 1969. Т.858. №1. С.43. раздел 2.
13. Glaister R.M. // Proc. JEEE. 1962. Suppl. B109. 423.
14. А.с. № 255.104. по кл. 80 в 18/05 (СССР) от 10.08.65. Фельдман Н.Б., Лезгинцева Т.Н., Лерман Р.М. Засыпка, используемая при обжиге сегнетокерамических изделий. Бюллетень «Открытия, изобретения, промышл. Образцы и тов. знаки» 1969. №32. С.164.
15. Клевцов А.Н. Исследования морфотропных областей в четверных свинцовых системах окислов со структурой типа перовскита. // Дис… канд. физ. мат. наук. Ростов-на-Дону. 1971. 102с.
16. Клевцов А.Н., Панич А.Е., Зайцев С.М. Роль засыпки при горячем прессовании свинец - содержащих сегнетокерамических материалов. // Тез. докл.VI межотраслевой конференции «Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнетоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них». Донецк. 1978. С.110.
17. Раевский И.П., Резниченко Л.А., попов Ю.М., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. Полож. реш. от 28.11.79. ГК по делам открытий и изобретений при СМ СССР на способ получения полупроводниковой керамики по заявке № 2707545. М.Кл.2 СО4 в 35/00.
18. Климов В.В., Приседский В.В. Нестехиометрия, дефекты решетки и управление свойствами сегнетоэлектрических оксидов со структурой перовскита// Тез. докл. 2 Всесоюзн. совещ. По химии твёрдого тела. Свердловск. 1978. Ч.1. С.12-13.
19. Комаров В.П., Приседский В.В., Климов В.В. Электрокинетические свойства и дефектность титаната свинца при высоких температурах. // Тез. докл.VI межотраслевой конференции «Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнетоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них». Донецк. 1978. С.58.
20. Мень А.Н. и др. Состав – дефектность - свойства твёрдых фаз.// М.:Наука. 1977.
21. Прокопало О.И., Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Спинко Р.И., Бондаренко В.С.// В кн.: Титанат бария. Ростов-на-Дону: РГУ. 1971. Ч. 2. Гл. 1. 214с.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ НА СВОЙСТВА НИОБАТНЫХ КЕРАМИК.

Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону).
ilich001@yandex.ru

Установлено влияние полиморфного, катион - анионного, гранулометрического и реологического состояния пентаоксида ниобия на свойства ниобатных керамик.

THE EFFECT OF PHYSICAL-CHEMICAL STATE OF PENTOXIDE NIOBATE FOR NIOBIUM CERAMICS PROPERTIES.

L.A. Reznichenko, I. A. Verbenko.
Research Institute of Physics, Southern Federal University (344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don).

The effect of polymorphic cation - anion, size distribution and rheological state of the properties of niobium pentoxide niobate ceramics is studied.

Пентаоксид ниобия Nb_2O_5 – наиболее термически устойчивый реагент из участвующих в синтезе твёрдых растворов (ТР), "покрываемый" продуктами реакции, содержащийся в значительно преобладающих по сравнению с другими компонентами количествах в шихтах ТР. В связи с этим его физико-химическое состояние оказывает решающее влияние на формирование свойств ниобатной керамики. В действующем Стандарте отсутствуют требования к фазовому, гранулометрическому, дефектному, реологическому состоянию Nb_2O_5. Допускается широкая концентрационная вариация анионных включений (F^-). В работе устанавливаются зависимости свойств ТР от параметров состояния Nb_2O_5. На этой основе выбирается оптимальное их сочетание, обеспечивающее возможность создания высокоплотных, механически прочных образцов с воспроизводимыми оптимальными электрофизическими характеристиками.

Nb_2O_5 относится к соединениям, для которых характерна блочная структура [1]: точечные дефекты (анионные вакансии), присущие Nb_2O_5 из-за переменной валентности Nb, исключаются путем кристаллографических сдвигов (КС) в двух почти ортогональных направлениях. Границами блоков ненарушенной структуры являются протяженные дефекты – плоскости кристаллографического сдвига (ПКС), которые можно рассматривать как трансляционные модуляции исходной структуры [1]. Формирование последних осуществляется путем перегруппировки связей между координационными полиэдрами. В таких структурах возможны двух- и трехмерные КС, следствием которых является разбиение кристалла на прямоугольные колонки размером $m \times n \times \infty$, (где m, n – число элементарных структурообразующих октаэдров NbO_6) или блоки размером $m \times n \times p$. Образование таких структур сдвига расширяет возможности получения упорядоченных фаз с близким атомным соотношением компонентов, и, соответственно, с очень малым различием термодинамических свойств. В семействе перовскита обнаружены (высокоразрешающим методом трансмиссионной электронной микроскопии) ПКС в монокристаллах $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Pb(Ti,Zr)O_3$: La; $BaTiO_3$ [2], при этом в первых трех их возникновение связывается с повышенной при $T > 970$К летучестью оксида свинца.

В настоящей работе впервые получены прямые рентгенографические доказательства существования таких модулированных структур в монооксиде Nb_2O_5, а также в бинарных и тройных Nb-содержащих керамиках соединений $NaNbO_3$, $LiNbO_3$, $PbNb_{2/3}Mg_{2/3}O_3$, $PbNb_{1/2}Fe_{1/2}O_3$ и др. и их ТР. Показано, что причинами модуляции структуры являются КС, склонность к которым характерна для веществ кислородно-октаэдрического типа, содержащих катионы с переменной валентностью. Описанные структурные нарушения сказываются на рассеянии рентгеновских лучей и приводят к появлению рядом с основными дифракционными

максимумами сателлитных (рис. 1). В ниобате натрия (НН) присутствие двух типов ПКС подтверждено наличием двух сателлитных диффузных максимумов, соответствующих двум различным волнам статических смещений атомов, каждая из которых вызвана своим типом ПКС. При этом появление сателлитов только с одной стороны относительно нормального отражения связано с корреляцией беспорядков расположения, замещения и смещения. Блочное строение ниобатов щелочных металлов (НЩМ) должно обусловливать появление тетраэдрических вакантных позиций в местах стыков блоков. Существование таких позиций в исследуемых объектах доказано нами на примере изучения электронного строения ТР $(Na_{1-x}Pb_x)(Nb_{1-x}Ti_x)O_3$ (x=0,1) (доказано существование Ti в тетраэдрических позициях).

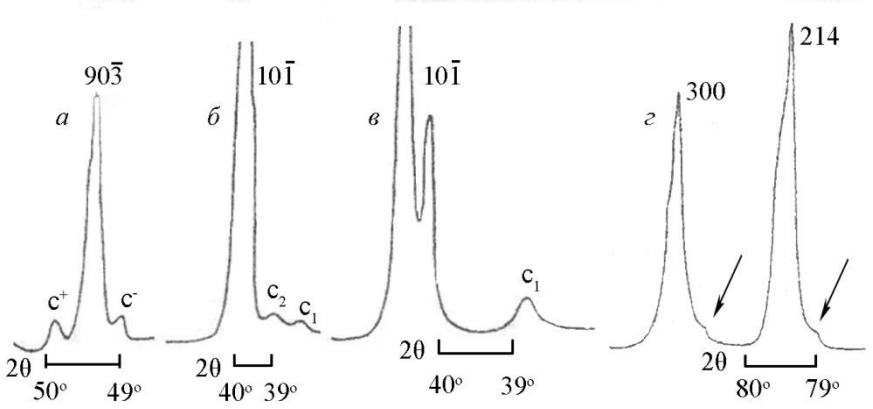


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм с сателлитами: α – Nb_2O_5 (*а*), $NaNbO_3$ (*б*), $Na_{0,98}Li_{0,02}NbO_3$ (*в*), $LiNbO_3$ (*г*).

Установлена зависимость параметров возникающих структур от термодинамической предыстории объектов. Так, длины волн (периоды) модуляции λ для различных партий и квалификаций $\alpha_{Вт}$ – Nb_2O_5, рассчитанные по положению сателлитов C^- и C^+, уменьшаются по мере загрязнения Nb_2O_5 примесями при переходе от квалификации особо чистой (осч) к технической (Нбо-Пт), а внутри технических партий – к той, которая содержит наибольшее количество анионных включений. В $NaNbO_3$ расстояния между различными ПКС меняются в зависимости от способа его получения (обычная керамическая технология (ОКТ) или горячее прессование (ГП)). В ниобате лития (НЛ), синтезированном при разных температурах, отмечено резкое уменьшение λ в интервале 1070÷1120 К, свидетельствующее об увеличении количества ПКС и, вероятно, их большем упорядочении. Такое "связывание" упорядоченных дефектов значительно уменьшает их подвижность, что проявляется в уменьшении скорости уплотнения и повышении температуры спекания ($T_{сп}$) НЛ. В системе $(Na,Pb)(Nb,Ti)O_3$ синтезированный ТР с x=0,165 имеет расстояние между ПКС в направлении [100] ~ 240 Å, спеченный по ОКТ ~ 200 Å, спеченный методом ГП при P=200 кг/см^2 ~ 180 Å, при P = 400 кг/см^2 ~ 150 Å. В системе $(Na,Li)NbO_3$ в зависимости от состава λ изменяется от 55Å до 75Å (что равно ~ 10,5÷13,5 элементарным ячейкам), в то время как размер областей когерентного рассеяния (Д) изменяется от 140 Å до 250 Å (т.е. Д = 2λ÷4λ), только в НЛ λ = Д ≈ 360 Å.

Установлено, что при термической обработке Nb_2O_5 в интервале температур 1390÷1440К (в зависимости от партии монооксида) происходит переход из многофазного ($\alpha_{Вт}+\eta$) в однофазное ($\alpha_{Вт}$) – состояние. Это сопровождается изменением фазовых равновесий (μ) в ТР $(Na, Li)NbO_3$, полученных из обожженных проб Nb_2O_5. При этом совершенствуется структура таких ТР (уменьшается ширина рентгеновских линий b_{222}, снижаются микродеформации ($\Delta d/d_{222}$) и увеличивается средний размер кристаллитов $\overline{Д}$ керамик). Максимальные $\overline{Д}$ вблизи температуры перехода Nb_2O_5 в однофазное состояние ($T_{ТО}$), по аналогии с эффектом Хедвалла (повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате полиморфных превращений), обусловлены интенсификацией диффузионных процессов. Последняя инициирована высокой подвижностью составных частей решетки при ее перестройке. В пользу разумности такой интерпретации свидетельствуют и минимальные при $T_{ТО}$ значения температуры начала интенсивного уплотнения синтезированных порошков и

температуры спекания $T_{сп}$ ТР. Поведение структурных и микроструктурных характеристик определяет и немонотонные изменения электрофизических параметров с экстремумами в окрестности температуры полиморфного превращения в Nb_2O_5. Это напоминает соответствующий ход параметров вблизи морфотропного фазового перехода [3] с единственной разницей, что отклик керамики на структурную перестройку реализовался, по существу, в третьем "поколении", поскольку фазовый переход (ФП) имел место в исходном реагенте (рис. 2).

Установлена немонотонная зависимость структурных (δ, η), микроструктурных ($\overline{Д}$), электрофизических ($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$, K_p, d_{31}, V_R) и механических свойств ниобатной сегнетокерамики (НСК) от гранулометрического состава исходного Nb_2O_5. Показано, что экстремальными характеристиками обладают ТР, полученные при определенных значениях удельной поверхности частиц ($S_{уд}$) из интервала ($\Delta S_{уд.опт.}$) Nb_2O_5 различных квалификаций: 550÷650 м^2/кг (для Nb_2O_5 (I) "Нбо-Пт"), 950÷1000 м^2/кг (для Nb_2O_5 (II) "осч"), 2500÷3500 м^2/кг (для Nb_2O_5 (III) типа осч).

Это связано с немонотонными изменениями скорости образования продуктов реакции (υ_p), покрывающих Nb_2O_5 при его измельчении. Последнее, с одной стороны, приводит к увеличению $S_{уд.}$ и, как следствие, усилению диффузионных процессов, с другой – торможению реакции на индивидуальных малых частицах, что, в результате, формирует максимум υ_p внутри $\Delta S_{уд.опт.}$. Интенсивный массоперенос способствует и активной рекристаллизации, в связи с чем в окрестности или внутри $\Delta S_{уд.опт.}$ отмечается рост зерен ($\overline{Д}$) керамик. Укрупнение $\overline{Д}$, в свою очередь, благоприятствует увеличению суммарной площади доменных границ и их повышенной подвижности, подтверждаемых минимумом однородного параметра деформации δ [4] и максимумом величины η, характеризующей степень доменных переориентаций, отличных от 180°-ных [5], совершенных в процессе поляризации керамики, внутри $\Delta S_{уд.опт.}$. Сам рост зерен в данном случае не разупрочняет керамику, так как $\overline{Д}_{макс.}$ не достигает тех критических значений, при которых в НСК наблюдаются деструкционные явления. Более того, совершенная микроструктура ТР из $\Delta S_{уд.опт.}$, способствуя спайности и когерентности межкристаллитных границ, препятствует растрескиванию образцов.

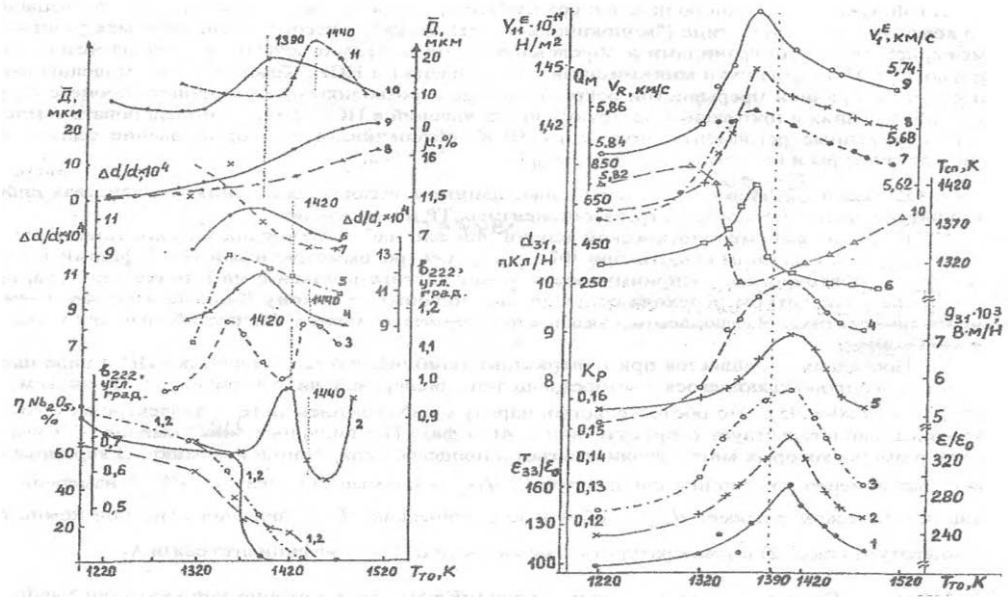


Рис.2. Зависимости структурных, микроструктурных и электрофизических характеристик от температуры термообработки Nb_2O_5.

Различные значения $\Delta S_{уд.опт.}$ Nb_2O_5 разных квалификаций связаны с разной реакционной способностью смесей, определяемой примесным составом – одним из эффективных факторов изменения поверхностной активности твердых тел. По мере уменьшения примесей (в пентаоксиде ниобия) в ряду Nb_2O_5 (I) → Nb_2O_5 (II) → Nb_2O_5 (III) $\Delta S_{уд.опт.}$ сдвигается в сторону

более высокой дисперсности Nb_2O_5, компенсирующей меньшее содержание примесей. С изменениями $S_{уд}$ связаны и изменения фазовых соотношений в ТР, что влечет за собой немонотонное поведение структурных и электрофизических характеристик с оптимумами, соответствующими $\Delta S_{уд.опт}$.

Установлено существенное (критическое) влияние примеси фтора F в Nb_2O_5 на кинетику образования ТР, динамику их уплотнения при спекании, формирование определенных фазовых соотношений, механических и электрофизических свойств ТР. Рассмотрена природа и роль образующихся в НЩМ жидких фаз (ЖФ) различного характера, с одной из которых связано явление вторичной прерывистой рекристаллизации, не наблюдаемой обычно в сегнетокерамиках.

Установлена одна из причин деструкционных явлений при получении НСК: их сложное конденсированное состояние, характеризующееся многофакторной (химической, гранулометрической, фазовой) неоднородностью среды. Это приводит к образованию структур смешанного композитоподобного типа ("монокристалл – керамика") с несогласованными межфазными и межкристаллитными границами и обусловливает структурную неустойчивость на мезо- и макроуровнях. Показаны пути минимизации таких явлений в НСК. Компьютерное моделирование процесса вторичной прерывистой рекристаллизации позволило прогнозировать процесс структурообразования и протекания деструкционных явлений в НСК, а также моделировать температурно-временные регламенты получения НСК, обеспечивающие формирование однородной микроструктуры и целостность образцов.

Установлено влияние реологических характеристик Nb_2O_5 (сыпучести, слёживаемости, угла естественного откоса, пикнометрической плотности, удельной поверхности частиц) на свойства ниобатных материалов. Особенностью порошков Nb_2O_5 являются его высокая слёживаемость и наименьшая среди обследованных монооксидов (ZrO_2, TiO_2, PbO, Bi_2O_3…) сыпучесть, что, в определённой мере, связано с повышенной склонностью Nb_2O_5 «удерживать» влагу при высоких температурах. Это обусловливает повышенную неоднородность ниобатных керамик и, как следствие, возможность их саморазрушения в процессе изготовления. Нами установлено, что использование метода механоактивации прекурсоров, даже в случае наименее интенсивного воздействия, позволяет снизить степень слёживаемости, повысить сыпучесть и устранить комкование порошков ниобатных материалов и, тем самым, существенно повысить активность реакционной смеси при синтезе и продуктов синтеза при спекании керамик. При этом использование механоактивации, в ряде случаев, приводит к существенному снижению температуры и времени термической обработки объектов.

Полученные данные позволили выбрать оптимальные сочетание параметров физико-химического состояния дисперсно - кристаллических порошков Nb_2O_5, обеспечивающие целевые характеристики конечных продуктов сегнетопьезокерамик на основе ниобатов щелочных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно - технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение N 14.575.21.0007).

Список цитированной литературы

1. Раевский И.П., Резниченко Л.А., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах // ЖТФ. 1978. Т.48. № 12. С.2601–2603.
2. Раевский И.П., Резниченко Л.А., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы и электрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов на основе ниобата натрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т.15. № 5. С.872–875.
3. Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Рудковская Л.М. Образование твердых растворов в системе $NaNbO_3$ – $PbTiO_3$ и ее фазовая диаграмма // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т.15. № 12. С.2207–2211.
4. Раевский И.П., Резниченко Л.А., Калитванский А.Н. Влияние условий горячего прессования на свойства модельных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита // ЖТФ. 1980. Т.50. № 9. С.1991–1994.
5. Раевский И.П., Малицкая М.А., Резниченко Л.А., Прокопало О.И. Получение, электрические и фотоэлектрические свойства ниобата и танталата серебра // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т.16. № 9. С.1618–1622.

РОЛЬ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко.
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (344090, пр-т Стачки 194, г. Ростов-на-Дону).
ilich001@yandex.ru

Выявлена роль собственных (определяемых катион - анионным составом и структурой твёрдых растворов (ТР)), биографических (связанных с термодинамической предысторией объектов), деформационных (генерируемых внешними условиями) дефектов и их взаимодействий в возникновении новых фазовых состояний, обусловливающих особенности электрофизических свойств ниобатов щелочных металлов (НЩМ).

ROLE DEFECT SUBSYSTEM IN FORMATION OF NIOBATE MATERIALS PHYSICAL PROPERTIES.

L.A. Reznichenko, I. A. Verbenko.
Research Institute of Physics, Southern Federal University (344090, avenue Stachki 194, Rostov-on-Don).

The role of their own (defined cation - anion composition and structure of solid solutions (SS)), biographical (related with thermodynamic prehistory of objects), deformation defects (generated by external conditions) and their interactions in the formation of new phase states, causing the particular electrical properties of alkali metal niobate (AMN).

Показана возможность торможения процессов прерывания "цепей поляризации" вакансиями путем их заселения вводимыми сверх стехиометрии ионами щелочных металлов (ЩМ). При этом существенно увеличивается спонтанная деформация и снижается относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$). Одновременное повышение коэффициента электромеханической связи радиальной моды колебаний (K_p) таких ТР является следствием сдвига их на фазовой диаграмме в сторону морфотропной области (МО). На основании этих результатов предложен метод кристаллохимического моделирования Nb-содержащих сегнетопьезокерамик с низкой диэлектрической проницаемостью.

Нами показано, что в системах с морфотропными фазовыми переходами в их окрестности наблюдаются немонотонные изменения: температуры спекания $T_{сп}$, плотности ρ_v, энергии активации реакций образования E_a, ширины запрещенной зоны $E_д$, степени воспроизводимости электрофизических свойств. Все ТР в окрестности или внутри МО имеют минимальные $T_{сп}$. Поскольку скорость уплотнения порошковых прессовок определяется диффузионными процессами и зависит от степени совершенства кристаллической структуры частиц порошка, снижение $T_{сп}$ может быть связано с повышенной дефектностью составов из МО, в частности, – с повышенной концентрацией решеточных вакансий, движение которых облегчено вдоль протяженных дефектов (межфазных границ). Поскольку при данном значении коэффициента диффузии вакансий коэффициент диффузии атомов пропорционален концентрации вакансий, диффузионные процессы в МО существенно активизируются. С этим и связана интенсификация спекания соответствующих ТР. Высокие значения ρ_v и светлая окраска образцов ТР из МО свидетельствуют об отсутствии существенной дефектности по кислороду, на основании чего предполагается уход из решетки летучих ионов ЩМ (V_A). Увеличение V_A, являющихся акцепторами, в ТР на основе ниобата натрия (НН) с n-типом проводимости должно привести к увеличению ρ_v, что подтверждается экспериментально (в ЦТС с p-типом проводимости в ТР из МО мы наблюдали минимум на зависимости ρ_v (x)).

Уменьшение E_a в области морфотропного фазового перехода свидетельствует о повышенной реакционной способности исходных смесей соответствующих ТР, что также является следствием неоднофазности МО и обусловленной этим повышенной дефектности ТР.

Характерные изменения E_a в системах говорят о том, что особенности составов, связанные с их принадлежностью к МО, проявляются уже при низких температурах обжига (670–970К), когда в смесях исходных реагентов образуются, в основном, не ТР заданного состава, а кластеры, соответствующие всем промежуточным и конечным состояниям смесей.

Установлено, что в МО имеет место наибольший разброс диэлектрических и пьезоэлектрических параметров ($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$, K_p, d_{31}, Q_M и др.). Это объясняется следующим. В МО, где происходит быстрое изменение параметров при незначительных вариациях состава, любое нарушение заданной стехиометрии (чему способствует твердофазный синтез), приводит к заметному изменению фазового состояния, структуры и, как следствие, электрофизических свойств ТР.

Исследованы процессы образования и развития объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров) – зародышей новых фаз в системах, испытывающих концентрационные ФП. Показано, что их ступенчатая эволюция в процессе приближения ТР к МО проходит несколько этапов, которые находят отклик в изменении макроскопических свойств. Высказано предположение о роли кластеров в формировании экстремальных электрофизических параметров объектов.

Направленное создание биографических точечных дефектов и оказываемое ими влияние на кинетику уплотнения и электропроводность ниобатной керамики, позволило существенно снизить $T_{сп}$ и ρ_v (последнее вплоть до значений 10 Ом·м, позволивших перевести ТР в полупроводниковое состояние) за счет формирования анионной дефектности. Показана также возможность стабилизации диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих характеристик и снижения скорости их временного старения путем уменьшения количества протяженных дефектов за счет совершенствования условий получения ТР.

В качестве одной из разновидностей деформационных дефектов рассматривается явление фазопереходной усталости (фазового "наклепа" ФН) – необратимого накопления протяженных дефектов (в основном, дислокаций) кристаллической структуры в результате осуществления фазовых переходов (ФП) при нескольких последовательных циклах нагрев-охлаждение. Проявляющийся в изменении вида зависимостей различных физических параметров от внешних воздействий (размытии и смещении точек ФП, уширении рентгеновских линий) ФН, обычно сопровождающий мартенситные превращения в сплавах, был обнаружен и в сегнетоэлектриках (СЭ) на основе на основе оксидов со структурой типа перовскита, для которых характерна квазимартенситная кинетика ФП (титанат свинца и его ТР с участием цирконата свинца) [1]. В системах на основе НН эффекты, связанные с образованием ФН - дефектов, изучены нами впервые.

Установлено, что при термоциклировании (10–20 последовательными циклами n ФП) во всех исследованных образцах систем $(Na,Li)NbO_3$ (1) и $(Na.Pb)(Nb,Ti)O_3$ (2) зависимости степени размытия ФП D (n), плотности дислокаций $\rho_д$ (n), температуры T_m (n), соответствующей максимуму ε, температурного гистерезиса ΔT_m ФП, имеют в некотором интервале значений n ($\Delta n_{мин}$), равных в (1) 3÷8, в (2) – 4÷12, минимум, а Q_M – максимум, что характерно и для ЦТС- систем [2]. При этом положение среднего значения n_{min} в системах совпадает со сменой типа ТР (внедрения $\rightarrow$ замещения). При увеличении n размытие ФП плавно растет, достигая максимума при n = 20. Наблюдаемые эффекты, безусловно, связаны с взаимодействием собственных и биографических дефектов, создающих исходную матрицу несовершенств, с ФН-дефектами, возникшими из-за механических напряжений, сопровождающих ФП. Исходя из экспериментальных данных об эволюции размытия ФП в зависимости от числа циклов, можно предложить следующую схему взаимодействия дефектов в данных системах, аналогичную предложенной в [3] для $PbTiO_3$. При малых n ($\leq$ 8) в кристаллитах разрушается первоначально существующая матрица дефектов. Под действием упругих напряжений, сопровождающих ФП, возникают дислокации, которые аннигилируют с исходными. Кроме того, благодаря действию напряжений, возможен сток дефектов на двойниковые границы и в межкристаллитную прослойку. Эти процессы ведут к уменьшению плотности дислокаций в кристаллитах до определенного предела и повышению Q_M [2].

Сравнение изменений Q_M в различных СЭ показывает большую чувствительность этого параметра к циклам ФП в ниобатных керамиках. Это может быть следствием высокой степени

собственного "беспорядка" в них [4] и, в итоге, более "легкого" отклика на внешние воздействия. Преданнигиляционное взаимодействие дефектов вблизи ФП активизирует и процесс зародышеобразования новой фазы, в результате чего наблюдается довольно резкое снижение $T_к$. Смещение температур ФП при термоциклировании также подтверждает возникновение эффекта ФН в исследуемых ТР. Изменение дефектной подструктуры при ФН отражается и в акустоэмиссионных спектрах, подтверждающих факт параллельного с аннигиляцией дислокаций протекания процесса их диффузии к границам кристаллитов, что способствует релаксации механических напряжений на границе кристаллит-матрица. Установлен более выраженный характер изменений структурных и электрофизических параметров при термоциклировании образцов, предварительно подвергнутых воздействию ультразвукового (УЗ)-поля мощностью до 1 кВт. Это свидетельствует о существенной роли УЗ-дефектов во взаимодействиях с остальными типами дефектов и влиянии их на физические свойства ТР.

Исследованы возможности высокоэнергетического воздействия на ниобиевые оксиды путем их ударно-волнового нагружения. Развиваемый при этом высокий уровень локальных механических напряжений и температур в частицах порошков, несмотря на кратковременность процессов, вызывает значительную интенсификацию межчастичных взаимодействий. Это, в свою очередь, приводит не только к измельчению порошков, но и к накоплению ими различного рода дефектов (установлено резкое уменьшение размеров областей когерентного рассеяния Д, увеличение плотности дислокаций $\rho_Д$, микродеформаций $\Delta d/d$, вероятности появления ошибки упаковки α, среднеквадратичного значения смещения атомов из регулярных положений $\sqrt{\overline{U}^2_{стат.}}$), повышающих термодинамическую неустойчивость систем и, как следствие, активизирующих процессы фазообразования в них (снижение $T_{синт}$ и $T_{сп}$ на 200÷400 К, повышение ρ).

Изучено влияние радиационной обработки (полихроматическим рентгеновским излучением) на свойства ТР системы $(Na,Li)NbO_3$ из МО с сосуществующими Р- и Рэ-фазами. Наблюдаемые изменения характеристик свидетельствуют об образовании в ТР необратимых радиационных дефектов (РД), взаимодействие которых со структурой материала приводит к неустойчивости Р-фазы, радиационно-индуцированному (при длительности облучения $\tau = 2$ ч) ФП в Рэ-фазу, стабилизации последней (сдвиг $T_к$ в сторону более высоких температур), немонотонному поведению структурных (δ), пьезоэлектрических (K_p, d_{31}), диэлектрических ($\varepsilon^T_{зз}/\varepsilon_o$, ρ_v), упругих (V_R) и механических (Q_M) характеристик с экстремумами в области ФП, подавлению пьезоэлектрической активности при длительных облучениях ($\tau > 2$ ч). Выделено три временных интервала, отличающихся приоритетными механизмами воздействия РД. При $\tau < 0{,}5$ ч преобладает отжиг РД в результате взаимодействия их друг с другом, собственными и биографическими дефектами ТР ($\delta_{Р,Рэ}$, Q_M – падают, $\varepsilon^T_{зз}/\varepsilon_o$ – растет). При $0{,}5 < \tau < 2$ ч приоритетно взаимодействие РД с доменными стенками ($\delta_{Р,Рэ}$, Q_M – растут, $\varepsilon^T_{зз}/\varepsilon_o$ – падает). При $\tau > 2$ ч – преобладающую роль в дефектообразовании играет энергетический фактор, индуцирующий ФП. Ухудшение электрофизических свойств при этом обусловлено и нарушением стехиометрии и разупрочнением ТР за счет большого количества РД. "Консервация" дефектной ситуации, возникшей на стадии синтеза ТР и проявляющейся в поляризованных керамиках, свидетельствует об эффекте "памяти" ТР. Несмотря на то, что интенсивному облучению подвергается поверхностный слой (толщиной до 0,1 мм), результаты изменения свойств ТР говорят об "объемных" явлениях. Это, вероятно, является следствием возникновения в поверхностном слое в результате насыщения его РД внутреннего радиационно-индуцируемого электрического поля объемного заряда. На основании проведенных исследований создан способ "ужестчения" ниобатных сегнетокерамик (НСК).

Исследовано влияние микроструктуры (среднего размера кристаллитов) на процесс саморазрушение ниобата лития (НЛ). Установлено, что критическим является значение $\overline{Д}$ = 12÷14 мкм. Показано, что саморазрушение НЛ вызвано внутренними механическими напряжениями, возникающими за счет анизотропных деформаций кристаллитов. В сегнетокерамиках многоосных сегнетоэлектриков согласование 90-градусных (или других не 180°-ных) доменных структур обеспечивает значительное снижение внутренних напряжений.

Малость критических размеров кристаллитов НЛ (по сравнению, например, с $BaTiO_3$, в котором $\overline{Д}_{кр}$ = 450–550 мкм) объясняется невозможностью 90-градусного двойникования. Результаты расчетов внутренних напряжений и критических размеров кристаллитов, выполненных с учетом (или без него) 90-градусного двойникования кристаллитов, хорошо совпадают с определенными экспериментально.

Причиной саморазрушения ТР на основе НН является комбинированное воздействие внутренних механических напряжений, определяющих появление трещин Гриффитса в результате саморазрушения гигантских вторично рекристаллизованных кристаллитов или их кластеров, и макроскопических механических напряжений, возникающих в образцах при быстром охлаждении (закалке) из-за различий в коэффициентах термического расширения сопредельных фазовых областей и их анизотропии при ФП.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно - технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение N 14.575.21.0007).

Список цитируемой литературы

1. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону: РГУ. 1990. – 192с.
2. Гавриляченко В.Г., Дудкевич П.В., Семенчев А.Ф., Цихоцкий Е.С., Гавриляченко С.В. Изменение пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков, обусловленных циклами фазовых переходов // The dielectric Society 25th anniversary meeting in conjunction with ECAPD-2 and IWIE-1, Imperial College of Science, Medicine and technology, London. United Lingdom. 12–15 April. 1992.
3. Гавриляченко В.Г., Дулькин Е.А., Семенчев А.Ф. Проявление фазового наклепа в сегнетоэлектрических кристаллах $PbTiO_3$ // ФТТ. 1995. Т.37. № 4. С.1229–1231.
4. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. – 264с.

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА (Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3

Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина

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

Изучены твердые растворы четырехкомпонентной системы (1-*x*)(Na, Li)NbO_3 – *x*Pb(Ti, Zr)O_3. Ретгенографически установлены области существования фаз с различным искажением перовскитной ячейки. Рассмотрено влияние не 180- градусных доменных переориентаций в процессе поляризации керамик на электрофизические параметры твердых растворов системы. Разработаны материалы с относительно низкими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и достаточно высокими V_1^E, что позволяет применять их в качестве основы материалов СВЧ-устройств, а также с высокими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = (2000–2300), K_p = (0.550–0.569) и $|d_{31}|$ = (85.6–170.0) пКл/Н, которые могут эффективно использоваться в НЧ-электромеханических преобразователях.

FOUR-COMPONENT SYSTEM (Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3

L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina

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

The solid solutions of four-component system (1-*x*)(Na, Li)NbO_3 – *x*Pb(Ti, Zr)O_3 system studied. X-ray research has established the existence of phases with different distortion of the perovskite cell. The influence not a 180- degree of domain reorientations in the process of polarization of the ceramic on the electrophysical properties of solid solutions of the system was reviewed. Developed materials with relatively low values $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ and high enough V_1^E, so you can use them as the basis materials for microwave devices, and also with high values $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$=(2000-2300), K_p=(0.550–0.569) and $|d_{31}|$=(85.6–170.0) pC/N, which can be used for the low-frequency electromechanical transducers.

С целью установления общего характера изменения электрических свойств при переходе от твердых растворов (ТР), являющихся основой одной группы материалов (ниобаты щелочных металлов), к ТР – основе другой группы материалов (с участием ЦТС-системы), и на базе этого формирования новой совокупности параметров, сочетающей достоинства обеих групп сегнетопьезокерамик, нами изучена четырехкомпонентная система (1-*x*)(Na, Li)NbO_3 – *x*Pb(Ti, Zr)O_3.

В общем случае при исследовании четырехкомпонентных систем основная задача (как и в случае тройных и двойных) сводится к поиску морфотропной области (МО), составы которой обладают экстремальными свойствами. Метод поиска МО в четырехкомпонентной системе заключается в предварительной аппроксимации ее граничных поверхностей плоскостями, дальнейшем уточнении формы и протяженности и выявлении внутри нее зоны оптимальных составов [1]. При этом аппроксимация тем достовернее отражает положение МО в системе, чем более информативны сведения о компонентах (соединениях), а также двойных и тройных системах, составляющих четырехкомпонентную.

Анализ свойств компонентов и характера фазовых превращений в двойных и тройных системах ТР, составляющих исследуемую, приводит к выводу, что фазовая диаграмма последней должна быть очень сложной, с большим количеством структурных переходов, "смятием" структуры, дефектностью в обеих катионных подрешетках и т.д., что чрезвычайно затруднит как получение образцов указанного состава, так и последующую интерпретацию полученных данных. Учитывая также наличие сведений о МО только в двух двойных системах (Na, Li)NbO_3 и (Na, Pb)(Nb, Ti)O_3 с общим компонентом $NaNbO_3$, а также различный характер изменения симметрии при морфотропном фазовом переходе (МФП) в системах (Na, Li)NbO_3 и

$Pb(Ti, Zr)O_3$ становится очевидным неопределенность положения МО (и аппроксимирующих ее плоскостей) в исследуемой системе. В связи с этим нами были получены и исследованы образцы ТР только одного луча, соединяющего в тетраэдре составов ТР с экстремальными свойствами, принадлежащие системам $(Na, Li)NbO_3$ и $Pb(Ti, Zr)O_3$ (ЦТС). Такой путь исследования четырехкомпонентной системы в данном случае представляется наиболее рациональным, так как он дает возможность получить общую характеристику системы минимальным количеством экспериментов.

Анализ полученных рентгенографических данных позволил установить образование непрерывного ряда ТР, кристаллизующихся при $0.0 < x < 0.05$ в *Рэ*- модификации, при $0.05 \le x \le 0.10$ – со смесью *Р*- и *Рэ*-фаз (МО), при $0.10 < x < 0.25$ – в *Р*-модификации, при $0.70 < x < 1.00$ – с тетрагонально (*Т*) искаженной перовскитной ячейкой, параметры которой изменяются немонотонно, испытывая аномалии при $x = 0.80–0.90$. Малые величины деформаций ячейки ТР с $0.25 < x < 0.70$ не позволили четко определить тип симметрии в этой области и установить положение второго морфотропного перехода в *Т*-фазу.

Интересно отметить, что при $x < 0.70$ основной вклад в поляризацию ТР вносят переориентации доменов, отличных от 180-градусных, о чем свидетельствует выполнение соотношения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 < \varepsilon/\varepsilon_0$, при $0.70 < x < 0.875$ поляризация обусловлена преимущественной 180-градусной переориентацией доменов ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 > \varepsilon/\varepsilon_0$), а при $x > 0.875$ оба механизма поляризации, по-видимому, равновероятны ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \sim \varepsilon/\varepsilon_0$).

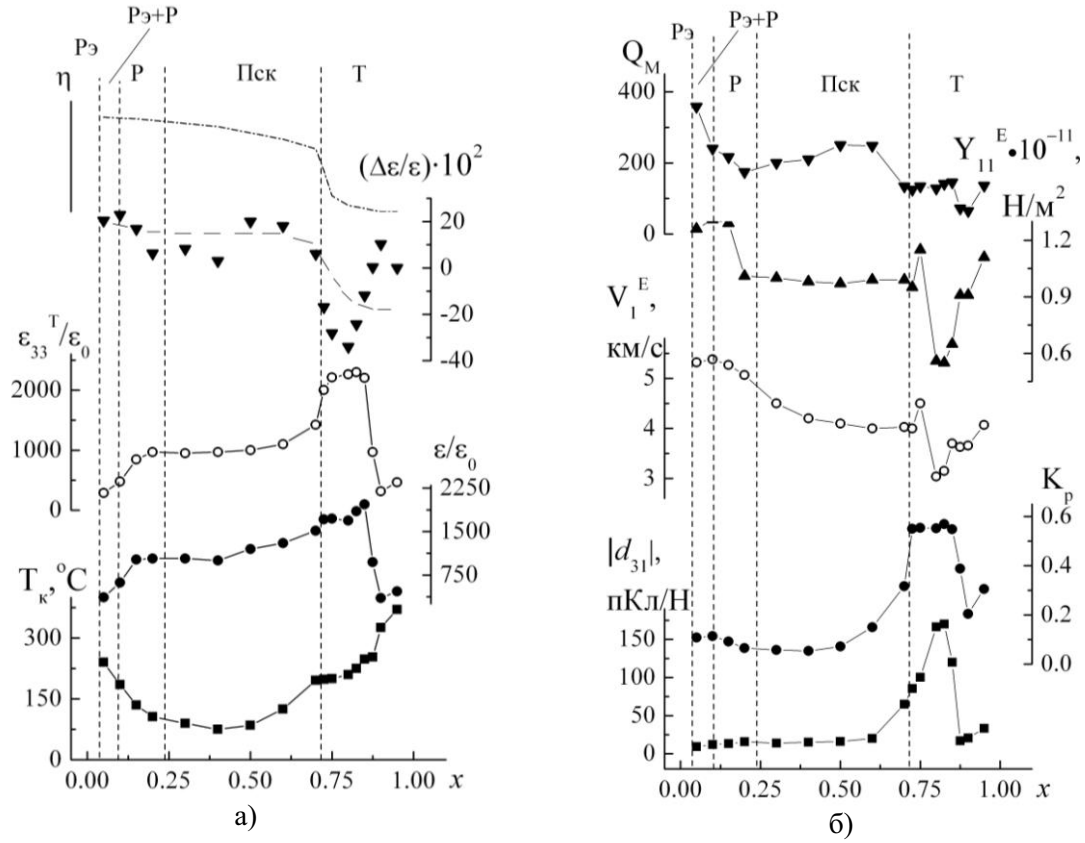


Рис.1. Концентрационные зависимости параметров твердых растворов системы $(1-x)(Na, Li)NbO_3 – xPb(Ti, Zr)O_3$: а) – $T_к$, $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\Delta\varepsilon/\varepsilon$, η [4]; б) – $|d_{31}|$, $K_р$, V_1^E, Y_{11}^E, Q_M. Пунктиром выделены границы фаз.

Концентрационные зависимости изменений диэлектрической проницаемости, рассчитанных по формуле $\Delta\varepsilon/\varepsilon = (\varepsilon/\varepsilon_0 - \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)/\varepsilon/\varepsilon_0$ (рис. 1 -а), аналогичны наблюдаемым в других системах на основе ниобата натрия [2, 3] и ЦТС [4-6] и подобны изменениям вблизи МФП степени доменных переориентаций, отличных от 180-градусных, совершенных в процессе поляризации керамики, η [4]. Такая корреляция определяется, прежде всего,

различием вклада диэлектрической анизотропии в диэлектрическую проницаемость разных фаз. Снятие эффекта «зажатия» вследствие 180- градусных доменных переориентаций в системах на основе ниобата натрия значительно слабее влияет на диэлектрическую проницаемость, чем в системах на основе ЦТС, в которых $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в *Т*-фазе может заметно превышать $\varepsilon/\varepsilon_0$. Это связано, по-видимому, с более низкими значениями пьезомодулей в ниобатных системах, от величины которых зависит величина «зажатия». Указанная связь между величинами $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ и η позволяет качественно представить в исследуемой системе концентрационную зависимость η в виде кривой (рис. 1 а, штрихпунктирная линия). Большая степень доменных переориентаций, отличных от 180-градусных, в *Р*-, *Рэ*- фазах обусловлена меньшими здесь значениями спонтанной деформации ($\delta_P < \delta_T$, $\delta_{P_э} < \delta_T$ [4]). Эти отличия, однако, менее выражены, чем в системах на основе ЦТС между $\delta_{P_э}$ и δ_T. Кроме того, большое число *N* возможных полярных направлений в *Р*- и *Рэ*- фазах ($N_P = 12$, $N_{P_э} = 8$) по сравнению с $N_T = 6$ в *Т*- фазе, также приводит к увеличению η. Соотношение между структурными параметрами δ и η определяет, как известно [4], и характер изменения Q_M (рис. 1 б) в силу зависимости последней от состояния доменной структуры (числа и подвижности доменных границ, связанных, соответственно, с δ и η [4]). Тот факт, что значения Q_M *Т*- составов значительно ниже значений Q_M в *Р*- , *Рэ*-, *Р* + *Рэ*-, *ПСК*- фазах, несмотря на меньшее, чем в системах на основе ЦТС, отличие величин δ_P, $\delta_{P_э}$ и δ_T, связан, по-видимому, помимо различий доменной структуры, с повышенной дефектностью ТР вблизи ЦТС- составов за счет гетеровалентных замещений пар ионов в обеих катионных подрешетках.

ТР с малым содержанием *x* присуще сочетание параметров, характерное для ниобатных материалов: относительно низкие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ с достаточно высокими V_1^E, что позволяет применять их в качестве основы материалов СВЧ-устройств. Составы с $0.70 < x < 0.85$, обладающие высокими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = (2000–2300)$, $K_p = (0.550–0.569)$ и $|d_{31}| = (85.6–170.0)$ пКл/Н могут быть эффективно использованы в НЧ-электромеханических преобразователях. Таким образом, ТР исследуемой системы представляются перспективными при разработке материалов, которые могут быть использованы в комбинированных аппаратурных комплексах, работающих в достаточно широком эксплуатационном частотном диапазоне.

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. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2001, 2002. Т. 1, 2. – 800 с.
2. Фесенко Е.Г., Резниченко Л.А., Иванова Л.С., Разумовская О.Н., Данцигер А.Я., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В. Фазовые переходы и особенности физических свойств в системе неизоструктурных ниобатов натрия-лития-кадмия // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 3. С. 601-606.
3. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Иванова Л.С., Данцигер А.Я., Шилкина Л.А., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов системы $NaNbO_3 – LiNbO_3 – PbTiO_3$ // Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 2. С. 282-285.
4. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского госуниверситета, 1983. - 156 с.
5. Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Титов С.В., Шабанов В.М., Разумовская О.Н. Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0.00 \le x \le 1.00$) // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 712-726.
6. Резниченко Л.А., Андрюшина И.Н, Шилкина Л.А., Андрюшин 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.

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И СПОСОБА ПОМОЛА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА

Е.А. Решетникова, Э.А. Бикяшев, М.А. Коростий, М.И. Толстунов, И.О. Рюш
Южный федеральный университет, химический факультет
brightc@yandex.ru

Твердые растворы состава $Na_XBi_YBa_{0.06}TiO_3$, где X+3Y=1.88, были получены твердофазным способом с применением различного способа помола. Установлено, что изменение стехиометрии и уменьшении содержания ионов натрия по отношению к ионам висмута в твердых растворах, полученных оксидным методом, благоприятно повлияло на уменьшение электрической проводимости и улучшению пьезоэлектрических свойств. Измельчение реагентов в высокоэнергетической шаровой мельнице приводит к снижению энергетических барьеров, что благоприятным образом сказывается на синтезе и электрофизических свойствах указанных твердых растворах.

Среди известных в настоящее время сегнетоэлектриков особое место занимают фазы со структурой перовскита, на основе которых изготавливают более 80 % современных сегнето- и пьезоматериалов различных видов. При этом основой всех этих материалов являются твердые растворы на основе системы ЦТС. Несмотря на высокие пьезохарактеристики и электрофизические свойства, соединения свинца, входящие в их состав относят к ядам с кумулятивным свойством, накопление которых в организме оказывает отравляющее воздействие на человека, приводя к поражению практически всех жизненно важных органов. В связи с этим в настоящее время большой интерес представляют так называемые «бессвинцовые» материалы, что объясняется их меньшей токсичностью, по сравнению со свинец-содержащими материалами. Но при этом они обладают электрофизическими и пьезоэлектрическими свойствами, которые могут составить конкуренцию последним.

Целью данной работы стало изучение влияния нарушения стехиометрии и способа помола на электрофизические и пьезоэлектрические свойства легированных ионами бария твердых растворов титаната натрия-висмута. Выбор базового состава объясняется тем, что по литературным данным [1] именно твердый раствор данного состава, хоть и является сегнетоэлектрическим (СЭ) при комнатной температуре, но антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние у него достигается минимальным нагреванием (при ~130°С). При этом, как правило, экстремальными электрофизическими и пьезоэлектрическими свойствами, обладают твердые растворы, находящиеся вблизи морфотропной границы [2]. Синтез твердых растворов выполняли по твердофазной технологии из оксидов и карбонатов, в соответствии с уравнением реакции:

$$(X/2)Na_2CO_3+(Y/2)Bi_2O_3+0.06BaCO_3+TiO_2 \rightarrow Na_XBi_YBa_{0.06}TiO_3 + (0.06 + X/2)CO_2,$$

где X+3Y=1.88.

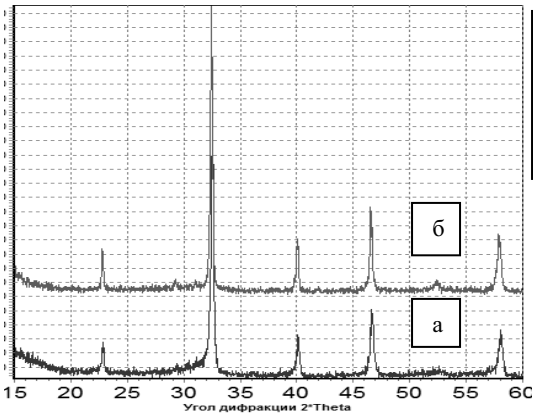


Рис.1. Порошковая дифрактограмма $Na_{0.47}Bi_{0,47}Ba_{0.06}TiO_3$, выполненная на CuK_α-излучении при 25°С а)обжиг при 800^0С(2ч); б) спекание 1150^0С (4ч)

Одной из проблем при использовании материалов на основе титаната натрия-висмута является их высокая проводимость. Для подавления проводимости в изучаемой керамике, исходя из литературных данных [3-4], нами были предприняты попытки по изменению соотношения Na^+/Bi^{3+}. Полноту синтеза и структурные особенности твердых растворов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Исходя из рентгеноструктурных данных для

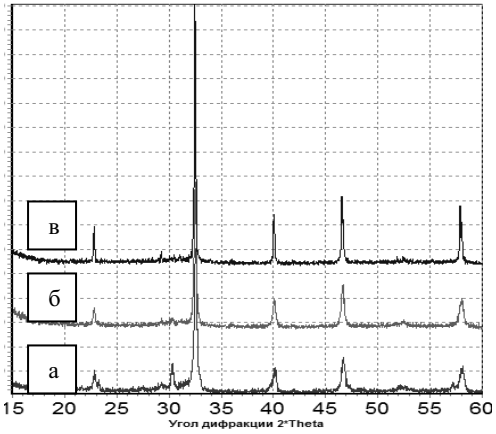


Рис.2. Порошковая дифрактограмма $Na_{0.41}Bi_{0,49}Ba_{0.06}TiO_3$,
выполненная на CuK_α-излучении при 25°C
а)обжиг при 800^0C(2ч); б) 950^0C(2ч)
в) спекание 1150^0C (4ч)

образцов с небольшим изменением стехиометрии до Y = 0.485 достаточно одного синтеза при 800^0C в течение 2 часов и видно, что уже после непродолжительной термообработки (рис.1) дифрактограмма содержит только рефлексы, соответствующие перовскитной структуре. Спекание приводит к более качественной окристаллизации фазы. В составах, начиная с Y=0.49, появляется посторонняя фаза, которая сохранялась и после спекания. Дополнительный обжиг при 950^oC в течение 2 часов не сказался положительным образом на данной ситуации (рис.2). Анализ полных дифрактограмм и отдельных структурночувствительных рефлексов образца с ненарушенной стехиометрией показывает, что характер расщепления рефлекса (111) ($2\theta\approx40^0$) говорит в пользу того, что преобладающая фаза имеет ромбоэдрическое искажение кубической ячейки перовскита (рис.3).При уменьшении ионов натрия явно просматривающаяся дублетная структура рефлекса (111) пропадает, и характеристические пики (111) и (200) ($2\theta\approx47^0$) представляют собой синглет. Это дает основание предполагать, что, на самом деле, полученные дифрактограммы соответствует смеси фаз с близкими параметрами ячейки. Возможно, что примесной фазой является тетрагонально искаженная структура. Наличие примесной фазы можно объяснить по-разному. Тетрагонально искаженную перовскитную структуру имеют при комнатной температуре твердые растворы системы $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ при x>0.07. А наши материалы находятся вблизи морфотропной границы с соответствующими фазами. Нарушение стехиометрии могло сместить положение морфотропной границы и тогда появление некоторого количества тетрагональной фазы становится объяснимым.

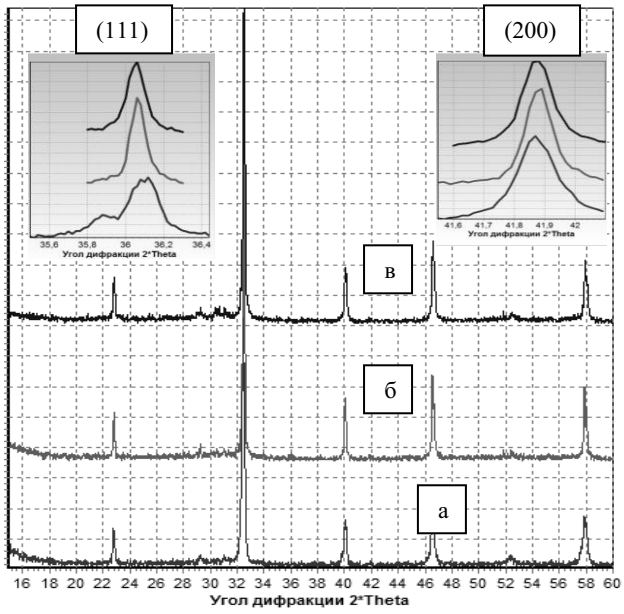


Рис.3. Порошковая дифрактограмма для спеченной керамики $(Na_xBi_y)Ba_{0.06}TiO_3$.
Во вставках приведены отдельные рефлексы (111) и (200), снятые на Cu-K_β излучении:
а) Y = 0.47 X = 0.47 б) Y = 0.485 X = 0.425
в) Y = 0.495 X = 0.395

Изменение стехиометрии и уменьшении содержания ионов натрия по отношению к ионам висмута благоприятно повлияло на уменьшение проводимости, и результаты становятся сопоставимыми с описанными в литературе (рис.4) [3-4].
Благоприятным образом нарушение стехиометрии сказалось и на пьезохарактеристиках данных материалов (таблица1). Возможно, это связано с изменением размера зёрен. Вычисления средних линейных размеров зёрен методом линейного анализа однофазно-полиэдрических структур изучаемых керамик с разным соотношением Na/Bi показали, что при уменьшении содержания Na^+ по отношению к Bi^{3+} происходит уменьшение линейных размеров кристаллических зерен (рис.5).В литературе на этот счёт имеются противоречивые сведения о влиянии размера зерен на пьезоэлектрические свойства. Некоторые авторы [2] утверждают, что

Таблица 1.

Состав $Na_XBi_YBa_{0.06}TiO_3$	$\varepsilon/\varepsilon_o$	tg δ, %	Q	Коэф.связи	d33, пКл/Н	d31, пКл/Н
Y = 0.47 X = 0.47	172	27.2	130	0.162	80	27
Y = 0.475 X = 0.455	102	12.5	104	0.144	70	29
Y = 0.48 X = 0.44	97	5.5	93	0.208	134	26

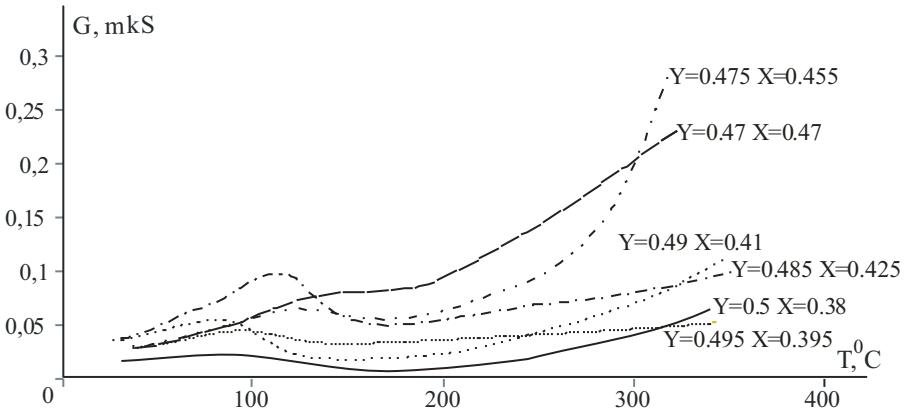


Рис.4. Зависимость проводимости от температуры
для твердых растворов системы $Na_xBi_yTiO_3$-$Ba_{0.06}TiO_3$

пьезоэлектрическая керамика, состоящая из крупных зерен, обладает большими пьезоэлектрическими свойствами, нежели пьезокерамика с меньшим размером зерна. Возможно, это связано с тем, что при наличие крупных зёрен имеет место и большие значения спонтанной поляризации, а значит следует ожидать и высоких значений пьезохарактеристик. В работе [5] авторы напротив утверждают, что увеличение размера зерна сопровождается ухудшением пьезоэлектрических свойств.

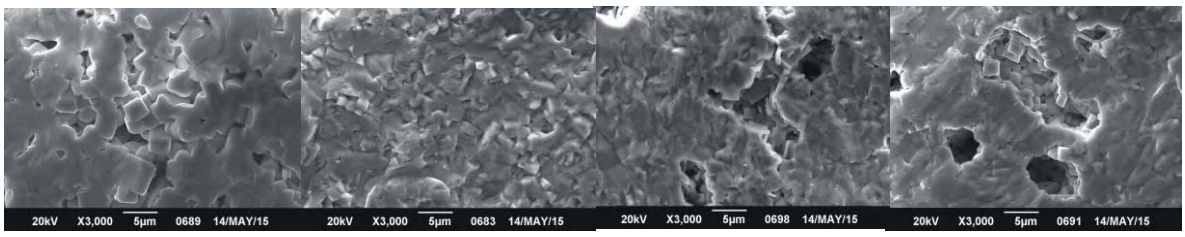


Рис.5. Микрофотографии сколов керамических образцов некоторых составов
системы $Na_xBi_yTiO_3$-$Ba_{0.06}TiO_3$

Кроме того, в данной работе были использованы различные способы измельчения образцов: измельчение в яшмовой ступке в среде этанола в течении 40 минут и измельчение в высокоэнергетической шаровой мельнице Spex mill-800m-230 в течении 15 часов в среде гексана с шарами из оксида циркония (IV). Использование для измельчения высокоэнергетической шаровой мельницы привело к дополнительному снижению электрической проводимости (рис.6).

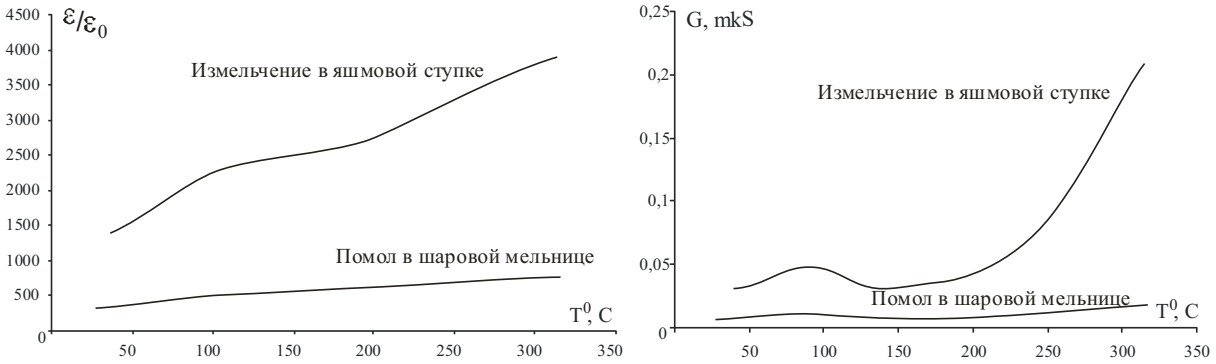


Рис.6. Зависимость диэлектрической проницаемости и проводимости от температуры для твердого раствора состава $Na_{0.425}Bi_{0,485}Ba_{0.06}TiO_3$. Различные способы помола.

Литература

1. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 30 [9B] 2236–9 (1991).
2. Woo-Seok Kang, Jung-Hyuk Koh // J. of the Europ. Ceram. Soc. 35 (2015) 2057–2064
3. Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, Ray L. Withers //Physical Review B 83 (2011), p. 054118-5
4. Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T.G. Park, D. Do, and S. S. Kim //Applied Physics Letters 96 (2010), p. 022901-3
5. A.S. Daryapurkar , J.T. Kolte, P. Gopalan //Thin Solid Films 579 (2015), p. 44–49

PIEZOELECTRIC MATERIALS AND PIEZOELEMENTS DESIGN FOR ENERGY HARVESTING DEVICES

A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: arybyanets@gmail.com

In this paper an experimental study of different piezoelectric materials for energy harvesting applications, as well as experimental results for various types of piezoelectric materials and piezoelements were presented. Various types of hot-pressed and conventionally sintered PZT piezoceramics, porous PZT piezoceramics, and multilayer PZT/PZT ceramic piezocomposites with diverse ferroelectric "hardness" were fabricated, optimized and tested. Experimental results comprising cyclic loading at different load resistances and mechanical stresses for different types of piezoelements were presented. The possible applications of developed materials in energy harvesting devices as well as the empirical criteria of piezoelectric materials efficiency were discussed.

РАЗРАБОТКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: arybyanets@gmail.com

В статье представлены результаты экспериментального исследования различных пьезоэлектрических материалов и элементов для устройств сбора паразитной энергии. Различные типы ЦТС пьезокерамики, полученной методами горячего прессования и обычного спекания, пористой пьезокерамики ЦТС, и многослайных пьзокомпозитов ЦТС/ЦТС с различной степенью сегнетожесткости были изготовлены, оптимизированы и исследованы. Представлены экспериментальные результаты, включающие результаты влияния циклических нагрузок и механических напряжений при различных сопротивлениях нагрзки на различные типы пьезоэлементов. Обсуждены возможные применения разработанных материалов в устройствах сбора паразитной энергии, а также эмпирические критерии эффективности пьезоматериалов.

1. INTRODUCTION

In last decade piezoelectric and pyroelectric energy harvesting principles attract growing attention because of high energy density at "mechanical to electric" energy conversion and ease of application [1-5]. The piezoelectric effect converts mechanical strain into electric current or voltage. This strain can come from many different sources: human and auto motion, low-frequency seismic vibrations, and acoustic noise. Most piezoelectric electricity sources produce power on the order of mill watts, too small for system application, but enough for hand-held devices such as some commercially available self-winding wristwatches. The pyroelectric effect converts a temperature change into electric current or voltage. Like piezoelectricity, pyroelectricity requires time-varying inputs and suffers from small power outputs in energy harvesting applications.

Piezoelectric and pyroelectric transducers materials can be used as a means of transforming ambient influences into electrical energy that can then be stored and used to power other devices. However, the energy produced by these transducers materials is in many cases far too small to directly power an electrical device. Therefore, much of the research into power harvesting has focused on development of a more effective materials, transducers as well as methods of accumulating the energy [2-6]. Piezoelectric

converters are prominent choice for mechanical to electric energy conversion because in general the energy density in this case is three times higher as compared to electrostatic and electromagnetic transducers. The efficiency of the piezoelectric conversion process in resonance condition is dependent upon the coupling coefficient and mechanical quality factor of the piezoelectric (k^2Q_m). In the off-resonance condition, the product of piezoelectric constants (d·g) is directly related to the energy density [1, 2].

In this paper, the experimental results for various types of piezoelectric materials and piezoelements designated for energy harvesting applications are presented.

2. Experimental scenario

2.1. Objects selection and methods of measurement

Several types of hot-pressed and conventionally sintered PZT piezoceramics based on multicomponent solid solutions, porous PZT piezoceramics, and multilayer PZT/PZT ceramic piezocomposites with diverse ferroelectric "hardness" were fabricated, optimized and tested [3-5].

Preliminary testing of prospective piezoelectric materials and elements comprised impedance spectra measurements and analysis, static and low frequency capacitance measurements, and quasi-static piezomoduli measurements at different frequencies were fulfilled [8-10]. All measurements were done at room temperature. Dielectric and piezoelectric parameters were measured using the Agilent 4294A Impedance Analyzer according IEEE Standard methods. Measurements of piezoelectric moduli were made using APC d33-tester and PiezoMeterSystem PIEZOTEST. Low frequency capacitance measurements were done on HIOKI 3522 hi-Tester.

Testing of the piezoelectric elements under static and dynamic mechanical stresses, as well as cyclic loading tests at different load resistances, frequencies, and mechanical stresses for various types of materials were done using testing machine KU40kN. Loading regimes comprise step or sinus loadings at loading speed from 0 to 5 Hz (single or multycycles). Maximal mechanical load was 40000 N. Electrical signals registration was performed on variable load resistance connected in parallel to the piezoelectric element (0.1 - 80 MOhm) using LeCroy digital Oscilloscope and PowerGraf software. The output power was estimated using the standard relation: $P_{out}= U^2_{rms}/R_{load}$ [3].

2.2. Multimaterial composite structures

A line of 3-layer composites structures (Fig. 1) consisting of 3 layers of technologically compatible co-sintered piezoceramics with different dielectric and piezoelectric coefficients were fabricated using conventional sintering method.

Figure 1 - Multilayer ceramic composite elements comprising co-sintered layers of soft and hard piezoceramics.

For one example, center layer of the composite was composed from PZT1 material with d_{33} = 350 pC/N and $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 2000, whereas upper and bottom layers were fabricated from PZT2 material with d_{33} = 250 pC/N and $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 800. Multilayer structure were pressed and sintered in one cycle at 1220ºC during 2 hours. Thickness of the center layer was 2 mm while upper and bottom layers have 1 mm thickness. The diameter and the total thickness of composite samples was fixed at 4 mm. The resulting multilayer

composite samples demonstrate the following parameters d_{33} = 275 pC/N and $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 600, that agree with the theoretical predictions [3].

The results of cyclic loading of 3-layer composite piezoelements well as constituent PZT1 and PZT2 piezoceramics elements (10 x 4 mm disks) by mechanical stress 40 MPa at a frequency of 5 Hz at different load resistances are shown in Figure 2. It is obvious that composite element demonstrates higher power efficiency compared to constituent components.

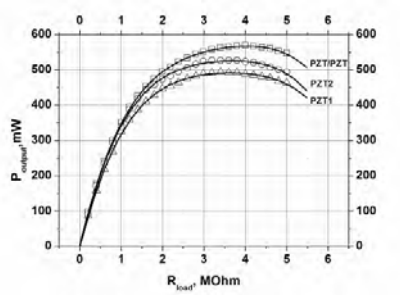


Figure 2 - Output power P_{out} vs. load resistance R_{load} for 3-layer composite piezoelement and constituent piezoceramics.

The multilayer composite elements can withstand cyclic loads up to 40 MPa with 5 Hz frequency during 50000 load cycles, sustain compression stress up to 100 MPa, and provide a possibility to adjust the power efficiency of resulting piezoelements.

The developed multilayer elements are characterized by high mechanical/electrical conversion efficiency in the off-resonance condition ($(d_{33} \cdot g_{33}) = 14240 \cdot 10^{-15}$ m^2/N), and can be used as piezoelectric generators ideally suited to harvest the mechanical energy imparted to roadways from passing vehicles, trains and pedestrians [1, 3].

2.3. Porous Piezoceramics

Proprietary porous piezoceramics R-1119P with 3-0 connectivity (closed porosity) based on PZT composition with intermediate ferroelectric “hardness” (Fig. 3) along with the dense PZT piezoceramics R-1119 with the same chemical composition were fabricated and tested [3-5]. Porous and dense piezoceramics have the following parameters: R-1119P (relative porosity 20%, d_{33} = 410 pC/N, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 1100) and R-1119 (d_{33} = 470 pC/N and $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 2020).

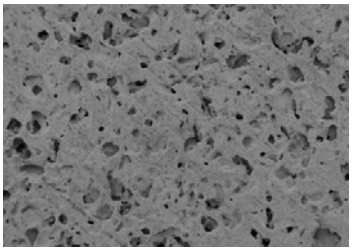


Figure 3 - SEM micrograph of R-1119P porous piezoceramics microstructure.

The results of cyclic loading of R-1119P and R-1119P piezoelements (disk 10 x 4 mm) by mechanical stresses 4 and 40 MPa at 5 Hz frequency and different load resistances are shown in Figure 4.

It was found that at low loading stresses porous ceramics provide 1.5 - 2 times higher power efficiency than dense piezoceramics of the same composition but this pre-eminence decreased at loading stress growth. Cyclic loading tests at high stresses revealed a notable decrease in output power and piezoelectric modulus d_{33} versus the number of loading cycles for the porous piezoceramics R-1119P.

This decrease seems to be caused by high initial deformations inducing depolarization and partial destruction of "unsolid" porous piezoceramic skeleton, and would require a dedicated study.

The advantages of porous ceramics at low loading stresses ($(d_{33}\cdot g_{33}) = 17270 \cdot 10^{-15}$ m^2/N) can be used for "low-profile" energy harvesting devices with restricted force loadings, for example, to harvest the energy from the walking motion [3, 4].

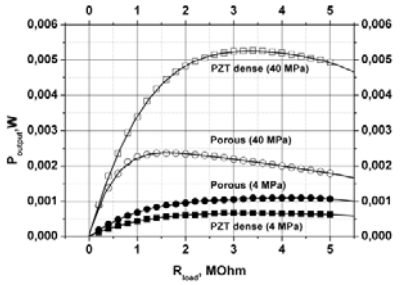


Figure 4 - Output power P_{out} vs. load resistance R_{load} for R-1119P and R-1119 piezoelements at different mechanical stresses and 5 Hz loading frequency.

3. Conclusion

The experimental results for multimaterial composites and porous ceramics piezoelements for energy harvesting applications were presented. It was shown that the porous ceramics are characterized by very high power efficiency (d_{33}=410 pC/N, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ =1100, g_{33} = 42.14 mV·m/N and $(d_{33}\cdot g_{33}) = 17270 \cdot 10^{-15}$ m^2/N). Porous ceramics with fine and low relative porosities provide 1.5-2 times higher power efficiency at cyclic loadings than the dense hot-pressed ceramics and can be used as piezogenerators at low loading pressures (up to 5 MPa). The multimaterial composite elements can withstand high cyclic loads and demonstrate higher power efficiency compared to constituent PZT components. 3-layers composite samples, fabricated in one co-sintering cycle demonstrate following parameters d_{33} = 275 pC/N, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ = 600, g_{33} = 51.8 mV·m/N and $(d_{33}\cdot g_{33}) = 14240 \cdot 10^{-15}$ m^2/N. Porous ceramics and multimaterial composite approaches can be used for fine adjustment of piezoceramic element parameters for energy harvesting device applications [2, 10].

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. *Erturk A., Inman D.* // J: Piezoelectric Energy Harvesting. New Jersey: John Wiley and Sons. 2011. P. 1-276.
2. *Rybyanets A.N., Zaharov Y.N., Raevskii I.P., Akopjan V.A., Rozhkov E.V., Parinov I.A.* // In: Parinov IA, Hsiung-Chang S, eds. Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 22. P. 275-308.
3. *Rybyanets A.N.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
4. *Rybyanets A.N., Rybyanets A.A.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
5. *Rybyanets A.N.* // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
6. *Rybyanets A.N.* // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
7. *Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A.* // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
8. *IEEE Standard on piezoelectricity* // ANSI/IEEE Std. 1987. pp. 176.
9. *Rybianets A.N., Tasker R.* // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
10. *Rybyanets A.N., Naumenko A.A.* // In: Parinov IA, Hsiung-Chang S, eds. Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.

NEW COMBINATIONAL METHOD FOR NONINVASIVE TREATMENTS OF SUPERFICIAL TISSUES FOR BODY AESTHETICS APPLICATIONS

A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: arybyanets@gmail.com

The paper introduces an innovative combinational treatment method based on ultrasonic standing waves (USW) technology for noninvasive surgical, therapeutic, lypolitic or cosmetic treatment of tissues including subcutaneous adipose tissue, cellulite or skin on arbitrary body part of patient. The method is based on simultaneous or successive applying of constructively interfering physically and biologically sensed influences: USW, ultrasonic shear waves, radio-frequency (RF) heating, and vacuum massage. The paper provides basic physical principles of USW as well as critical comparison of USW and HIFU methods. The results of finite-elements and finite- difference modeling of USW transducer design and nodal pattern structure in tissue are presented. Biological effects of USW-tissue interaction and synergetic aspects of USW and RF combination are explored. Combinational treatment transducer designs and original in-vitro experiments on tissues are described.

НОВЫЙ КОМБИНАЦИОННЫЙ МЕТОД НЕИНВАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ТКАНЕЙ ПАЦИЕНТА ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: arybyanets@gmail.com

В статье представлен новый комбинационный метод, основанный на технологии ультразвуковых стоячих волн (УЗВ) для неинвазивной хирургической, терапевтической, липолитической и косметической обработки биологических тканей на произвольном участке тела пациента. Метод основан на одновременном или последовательном применении конструктивно интерферирующих физически и биологически значимых воздействий: УЗВ, сдвиговых волн, радиочастотного нагрева и вакуумного массажа. В статье представлены основные физические принципы УСВ , а также критическое сравнение УСВ и HIFU методов. Представлены результаты конечно-разностного и конечно-элементного моделирования УСВ-преобразователей и акустической структуры поля стоячих волн в тканях. Исследованы биологические эффекты, обусловленные воздействием УСВ на ткани и синергетические аспекты комбинации УСВ и радиочастотного нагрева. Описаны конструкции преобразователей для комбинационной обработки и результаты ex-vivo экспериментов на тканях.

INTRODUCTION

Systems and methods for performing a surgical, therapeutic or aesthetic medical procedure in target tissues of patient's body by using HIFU are well known in the art [1]. The HIFU systems are used particular for body aesthetic therapy by adipose tissue lysis [2]. The main disadvantage of HIFU application for treatment of large volumes of tissue is small treated volume in lateral direction. Other drawback of conventional HIFU treatments of tissue is a restricted number of body areas suitable for treatment because of low fat thickness, complex body shapes, and close proximity of bones or vital organs elsewhere in the body.

Therefore the need exists for new methods and devices aimed at treatment of large volumes of tissue, as for example in the case of removing significant amounts of adipose tissue from arbitrary body parts. The need also exists for devices and methods for treating the skin and subcutaneous adipose tissue region using ultrasound energy, wherein the ultrasound energy is applied in a more efficient, safe and effective manner [3].

Recently, an ultrasonic standing waves (USW) method and device were proposed [4-5] as alternative to HIFU, for noninvasive or minimally-invasive lypolitic, therapeutic or cosmetic treatment of large volumes of tissues including subcutaneous adipose or skin tissue on any desired body areas of patient. The method uses an ultrasonic resonator arranged to generate an ultrasound standing wave field at various resonance frequencies in the target tissue temporarily positioned within that resonator. Dynamics of temperature changes in the tissue under the action of a standing ultrasound wave, which is important for optimizing tissue treatment regimes, were evaluated theoretically and proved experimentally in [4].

In this paper, an innovative combinational treatment method based on ultrasonic standing waves (USW) technology for noninvasive surgical, therapeutic, lypolitic or cosmetic treatment of tissues including subcutaneous adipose tissue, cellulite or skin on arbitrary body part of patient is introduced.

Method and apparatus

The method is based on simultaneous or successive applying of constructively interfering physically and biologically sensed influences: USW, ultrasonic shear waves, radio frequency (RF) heating, and vacuum massage. Unlike all existing HIFU and non-focused systems, ultrasound energy in USW directed parallel to the body surface and fully localized in treated body region. Resulting USW efficiency is comparable with HIFU at huge increase of treated tissue volume. Continuous cyclic changes of the nodal pattern of USW with proper repetition rates corresponding to a specific resonant or relaxation times of living cells or tissue components provide effective dynamical influence of USW on tissues. Synergetic combination of USW with RF therapeutic heating and vacuum massage lowering cavitation threshold and intensifying a blood flow and clearance of disrupted cell debris along with inherent treatment process control and diagnostic possibilities offers a great future for the technology.

The therapeutic head is designed for vacuum suction of the target tissue and comprises: a suction cup; a cylindrical piezoelement generating cylindrical standing waves in the tissue portion retained inside the cup; a plunger compressing tissue and providing acoustic contact between piezoelement and tissue; and a metal RF electrodes disposed on the plunger and outer edge of the cup (Figure 1).

a) b) c)

Figure 1 - Therapeutic head for combinational treatment comprising vacuum cup (a) cylindrical piezoelement (b) and RF electrodes (c).

The cylindrical piezoelement and RF electrodes are powered by the power generator providing formation of the cylindrical USW and RF field on the same resonant frequencies in the target tissue. A cylindrical standing wave is formed in the tissue at each resonance frequency defining a particular nodal pattern associated with that particular frequency. Each different resonance frequency defines a different nodal pattern at different location throughout the tissue consisting of a plurality of pressure nodes and antinodes separated by an acoustic half-wavelength distance. The tissue located in the ultrasonic standing wave field is affected by it with either one or both of thermal or non-thermal mechanisms (cavitational and various mechanical effects). Both mechanisms are most effective in the region of ultrasound pressure antinodes, which is the region of the pressure amplitude maxima. At these points distributed throughout the tissue according to the particular nodal pattern, two effects are most pronounced. First, at the minimum (most negative) acoustic pressure, the probability of forming

cavitational microbubbles is the highest. Secondly, the generation of heat is maximal at the acoustic pressure amplitude maxima.

Synchronous (at the same frequency) excitation of RF field and USW will lead to multi-resonant movements of ions and additional RF heating. Physically, the origin of tissue heating by RF is due to ion movements and vibrations as well as orientation and rotations of polar molecules (dipoles) like in dielectrics and electrolytes.

The combinational treatment using USW and RF is non-trivial, because only in the developed transducer configurations RF and USW fields coincide spatially and are superimposed synchronously to provide new biological and physical effects. The synergetic combinations of the USW and RF are further intensified by the vacuum massage providing real combinational tissue treatment.

Feasibility test of combinational treatment method and apparatus prototype

Figure 2 shows apparatus prototypes for combinational treatment of superficial tissues.

Figure 2 - Apparatus prototypes for combinational treatment comprising electronic block and therapeutic head.

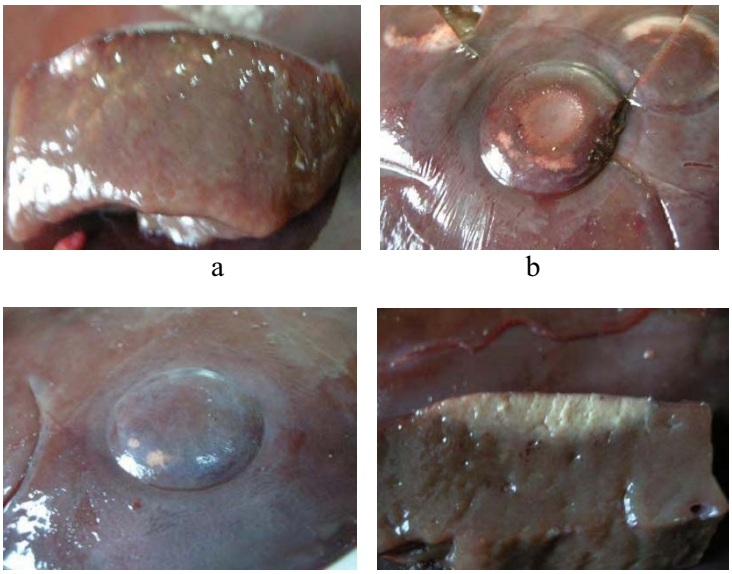
Ex-vivo experiments (safety and efficiency issue) were made on bovine liver at a standard protocol:

- generator - 2 channel with additional cooling of power boards;
- RF channel - electric power up to 30 W max, frequency 900 kHz;
- ultrasound channel - electric power up to 30 W max, frequency 900 kHz;
- excitation - CW, bursts 1/2,1/5;
- vacuum - constant, 730 mmHg
- protocol - RF alone, USW alone, RF+ USW;
- treatment time - 60 sec;
- tissue - fresh bovine liver.

Some of the results of combinational treatments are shown on Fig. 3. It is easy to see from Figure 3, that USW produce minimal fractional thermal tissue modifications at used powers and treatment times. Increase in ultrasound power leads to piezoelement and therapeutic head heating and can lead to “skin” burning at longer exposition times. RF alone produce thermal tissue modifications at long exposition times under central plunger RF electrode only with a strong “skin” burning. Combination of RF and USW leads to a strong tissue thermal modifications at minimal exposition times. Increase in exposition times leads to a “skin“ burning by RF and piezoelement heating. The preliminary experiments on volunteers are shown that used in the test RF and USW powers and expositions times are not acceptable for in-vivo treatments (expositions of RF, USW and RF+USW at used protocol lead to strong pain during first 5-10 sec and skin burnings). For personal home-used cosmetic devices the influence levels (vacuum, RF and USW) leading to pain or visible skin and tissue damages are unacceptable. At any regimes and kind of use the device can’t do harm to a patient (safety is superior to efficacy). So, the following treatment protocol can be recommended for next in-vivo experiments:

- vacuum - pulsating, 730-750 mmHg;
- RF power 15-30W burst mode 1/10;
- USW 15-30W burst mode 1/10;
- treatment mode – continuous movement of therapeutic head along the body;

• transducer design aspects: external cooling is desirable for pain and burning prevention (Peltier-element).



a b

c

Figure 3 - Thermal lesions in bovine liver generated by USW alone (a), RF alone (b) and USW + RF (c).

1. Discussions

The results of *ex-vivo* tissue experiments prove the efficacy, safety, and selectivity of the developed combinational treatment method and apparatus design. Synergetic combination of USW with RF therapeutic heating and vacuum massage lowering cavitation threshold and intensifying a blood flow and clearance of disrupted cell debris along with inherent treatment process control and diagnostic possibilities offers a great future for the technology. The main advantages of the developed method are: arbitrary body part treatment, bigger treated tissue area, reduced treatment time, high selectivity and safety, continuous process and tissue condition control, variety of applications (fat reduction, cellulite treatment, skin tightening and rejuvenation, wrinkle and scar removal, cancer hyperthermia, acnes, blackheads and hair removal, local surgical treatments (lypoma), ultrasonically assisted drugs delivery etc.).

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Physical Principles of Medical Ultrasonics. Second Edition. // Edited by Hill C. R., Bamber J. C. and ter Haar G. R. John Wiley & Sons Ltd. 2004.
2. Rybyanets A.N. // 9th International Symposium on Therapeutic Ultrasound (ISTU 2009). American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 287-290.
3. Rybyanets A.N., Lugovaya M.A., Rybyanets A.A. // 9th International Symposium on Therapeutic Ultrasound (ISTU 2009). American Institute of Physics Conference Proceedings. 2010. V. 1215. P. 291-294.
4. Sarvazyan A., Ostrovsky L.A., Rubyanets A. // 2009 Proceedings of Meetings on Acoustics. 2009. V. 6. P. 020002.
5. Rybyanets A.N. // In “Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications”, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. 2012. Chapter 5. P. 143-187.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И ПЬЕЗООТКЛИКИ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(Na,K)NbO_3$

Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Г.М. Константинов, Л.А. Резниченко.
Научно–исследовательский институт физики Южного федерального университета
hizir-2010@mail.ru
Россия, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194.
hizir-2010@mail.ru.ru

Аннотация.
Установлено влияние комбинированного модификатора (Bi_2O_3+Fe_2O_3) на структуру, микроструктуру и пьезоотклики бессвинцовых материалов на основе системы $(Na,K)NbO_3$. Путём модифицирования получены сегнетопьезокерамические материалы, обладающие высокими значениями коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_P, > 0,4 пьезочувствительности, g_{33}, ~ 30 мВ·м/Н и низкой электропроводностью. Показана их перспективность для применения в СВЧ–технике.

EFFECT OF COMBINED MODIFIER STRUCTURE AND MIKROSTRUKTRU LEAD-FREE PIEZOELECTRIC RESPONSE MATERIALS ON THE BASIS OF $(Na,K)NbO_3$

Kh.A. Sadykov, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, A.A. Pavelko, G.M. Konstantinov, L.A. Reznichenko.
Research Institute of Physics, Southern Federal University
hizir-2010@mail.ru
Russia, Rostov-on-Don, pr. Strikes, 194.
hizir-2010@mail.ru.ru

Annotation.
The effect of a combined modifier (Bi_2O_3 + Fe_2O_3) on the structure, microstructure, and lead-free piezoelectric response based materials of (Na, K) NbO_3. By modifying ferroelectric piezo ceramic obtained materials with high values of the electromechanical coupling coefficient of the planar vibration mode, K_P > 0.4 piezosensitivy, g_{33}, ~ 30 mV · m/H and low electrical conductivity. It is shown that the prospects for their use in microwave technology.

Введение.

Свинецсодержащая пьезоэлектрическая керамика на базе известной бинарной системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, ЦТС, в течение последних десятилетий является основой подавляющего большинства промышленно выпускаемых высокотехнологичных устройств, связанных с прямым электромеханическим преобразованием энергии. Благодаря своим уникальным электротехническим характеристикам она широко используется в различных устройствах электронной техники. Однако, в связи с формированием Евросоюзом новой законодательной базы [1], направленной на защиту окружающей среды и исключение токсичных элементов, таких, как свинец, из технологических циклов производства элементной основы аппаратуры широкого потребления, возникла необходимость в разработке нового поколения экологически безопасных сегнетопьезоэлектрических керамических материалов, СПКМ. Одними из наиболее перспективных кандидатов на роль матрицы таких объектов являются система $(Na,K)NbO_3$, твёрдые растворы, ТР, которых обладают выраженными сегнетоэлектрическими, СЭ, свойствами, широким изоморфизмом, достаточно высокими температурами Кюри [2,3].

Но разработанные на сегодняшний день бессвинцовые СПКМ обладают параметрами, значительно уступающими аналогичным в ТР типа ЦТС, и, в основном, используются в высокочастотной акустоэлектронике (из-за характерных для них низких значений

относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, и высокой скорости звука, V_1^E,). В связи с необходимостью расширения областей применений таких объектов представляется актуальным проведение работ по поиску материалов, не содержащих токсичные элементы, в перспективе полностью заменяющих ЦТС-составы. Одним из наиболее эффективных методов формирования физических свойств таких материалов является метод введения небольших (не более 1 ат.%) добавок монооксидов различных элементов (модифицирование).

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является установление закономерностей формирования структуры, микроструктры и пьезоотклико в бессвинцовых материалов на основе системы $(Na,K)NbO_3$.

Объекты и методы их получения

В качестве объектов исследования были выбраны ТР на основе системы $(Na,K)NbO_3$, модифицированые $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$, вводимые в количестве (0,5 – 1,5) масс. %. Δx=0,5масс%. Твердофазный синтез осуществлялся в две стадии: $T_{синт.1,2}$ = (850 - 870) ºС (в зависимости от состава), в течение $\tau_1 = \tau_2 = 6$ час, спекание - по обычной керамической технологии при температуре, $T_{сп.}$, (1180) ºС в течение 1 час.

Методы исследования.

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного CoK_α-излучения (фокусировка по Брэггу-Брэнтано). Определение измеренной плотности образцов $\rho_{изм}$ осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане, расчет рентгеновской плотности $\rho_{рентг}$ производили по формуле: $\rho_{рентг} = 1.66 \cdot \frac{M}{V}$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å^3, а относительной $\rho_{отн}$ – по формуле $\rho_{отн} = \frac{\rho_{изм}}{\rho_{рентг}} \times 100\%$.

Микроструктуру образцов анализировали на электронном микроскопе «Hitachi TM-1000». Электрофизические параметры (относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных, $\varepsilon/\varepsilon_0$, и поляризованных, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, образцов; пьезомодули d_{ij}, пьезочувствительности g_{ij}, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний K_p, механическую добротность Q_M) рассчитывали в соответствии с методикой ГСССД МЭ 183 – 2011 на основе измерений с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B и YE2030A d_{33} METER.

Температуру Кюри, T_K, устанавливали на основе термочастотных измерений $\varepsilon/\varepsilon_0$ проведенных в интервале температур (20÷700)ºС и частот 25Гц÷1МГц, с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A.

Экспериментальные результаты, обсуждение.

Рентгенофазовый анализ показал, что все ТР имеют структуру перовскита, посторонние фазы отсутствуют. Образцы имеют достаточно высокую измеренную плотность ($\rho_{изм}$) (таблица). Исходный ТР $(Na,K)(Nb,Ta)O_3$ имеет ромбическую (Р) симметрию с моноклинной (М) приведенной ячейкой (М-фаза). Сверхстехиометричное введение 0.5 масс. % феррита висмута приводит к появлению второй фазы – тетрагональной (Т), содержание которой увеличивается с ростом концентрации модификатора (рис. 1), и двухфазное состояние сохраняется вплоть до 1.5 масс. % $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$. На рис. 1 видно, что при увеличении

Таблица

Параметры ячейки и плотности ТР на основе системы $(Na,K)NbO_3$, модифицированных сверхстехиометрически $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$

x Мас %	Симметрия	Параметры моноклинной ячейки				Параметры тетрагональной ячейки				Плотности		
		$a_{мон}$	$в_{мон}$	$b_{мон}$	$V_{мон}$	a, Å	c, Å	$(c/a-1)\cdot10^3$	V, Å^3	$\rho_{изм}$, г/см^3	$\rho_{рентг}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %
0	М	3,995	3,9452	90,21	62,967	--	--	--	--	4,22	4,766	88,55
0.5	М +Т	3,9913	3,9521	90,26	62,957	--	--	--	--	4,69	4,767	98,38

1	M +T	3,9857	3,9599	90,35	62,908	3,9589	4,0017	10,8	62,718	4,62	4,777	96,7
1.5	M +T	3,9844	3,9697	90,4	63,02	3,9662	4,0052	10,7	62,892	4,3	4,767	90,2

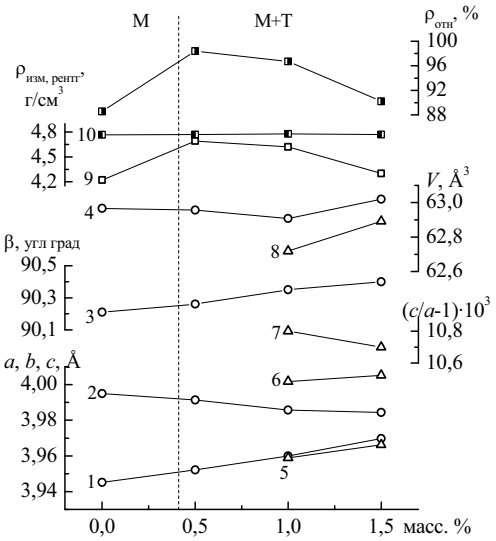


Рис. 1 Зависимость параметров ячейки твердого раствора $(Na,K)(Nb,Ta)O_3$, модифицированного ферритом висмута, от содержания модификатора: 1-$a_м$, 2-$b_м$, 3- угол β, 4-$V_м$, 5-$a_т$, 6-$c_т$, 7-c/a, 8- $V_т$, 9-$\rho_{изм}$, 10- $\rho_{рентг}$.

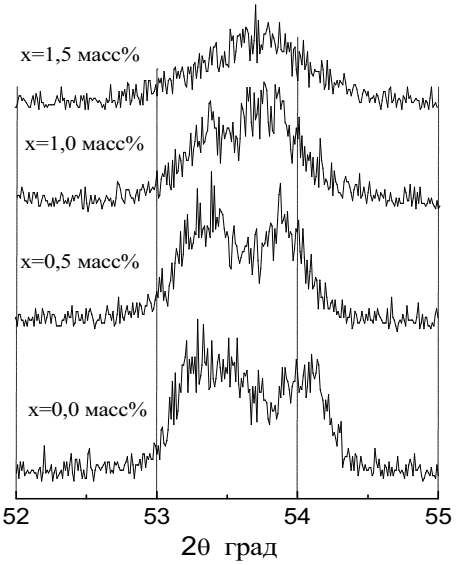


Рис. 2 Дифракционные линии $(200)_к$ твердых растворов $(Na,K)(Nb,Ta)O_3$, модифицированных $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$.

концентрации $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$ линейные параметры ячейки обеих фаз сближаются, угол моноклинности, β, увеличивается, объем М-ячейки сначала уменьшается, а выше 1.0 мас % увеличивается. Учитывая, что ионные радиусы Nb^{+5}, Ta^{+5} и Fe^{+3} одинаковы, можно предположить, что уменьшение объема ячейки связано с образованием ТР замещения, когда в положения иона К становится ион Bi (R K^{+1}=1.33, R Bi^{+3}= 1.20). Увеличение объема может быть вызвано либо замещением ионов Na (R Na^{+1} =0.98) ионами Bi^{+3}, либо внедрением в кристаллическую решетку ионов Fe^{+3}, либо обоими этими процессами. Сильное увеличение плотности керамики в составах с 0.5 мас. % $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$ и выше характерно для морфотропной области в твердых растворах.

Микроструктура

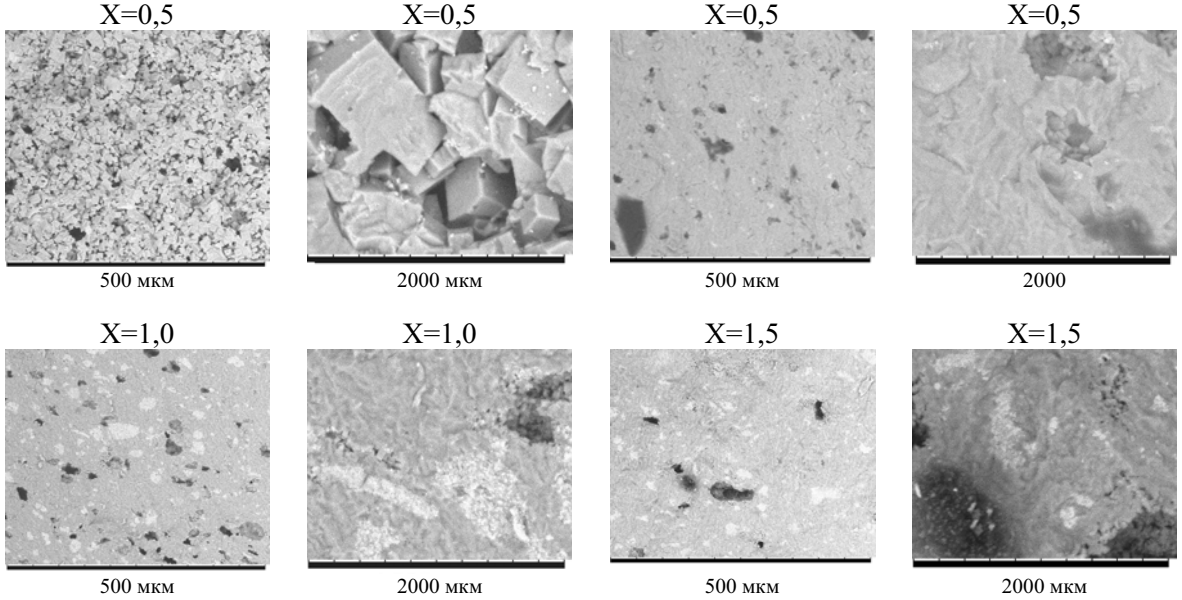


Рис. 3 Фрагменты микроструктуры ТР на основе $(Na,K)(Nb,Ta)O_3$, модифицированных $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$

На рис. 4-6 приведены основные электрофизические характеристики материалов на основе системы $(Na,K)NbO_3$, модифицированных комбинированными модификаторам $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$.

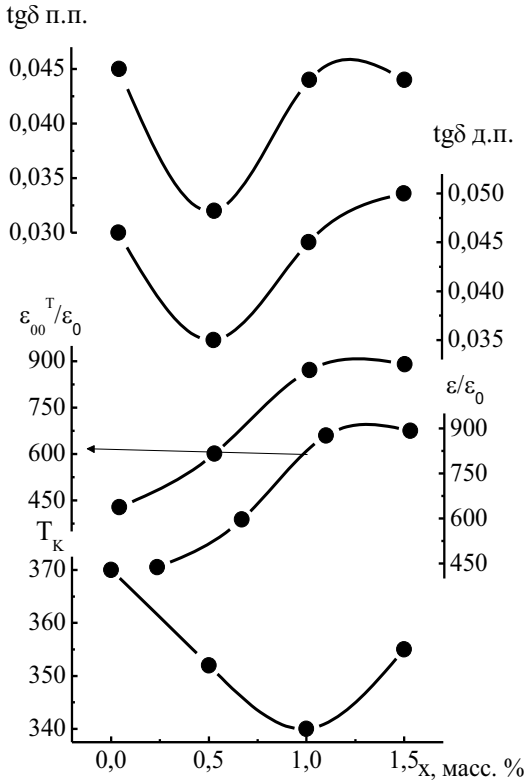


Рис. 4. Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе $(Na,K)NbO_3$, модифицированных $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ ($T_{сп}$ =1180^{0}C, образцы Ø 10 мм).

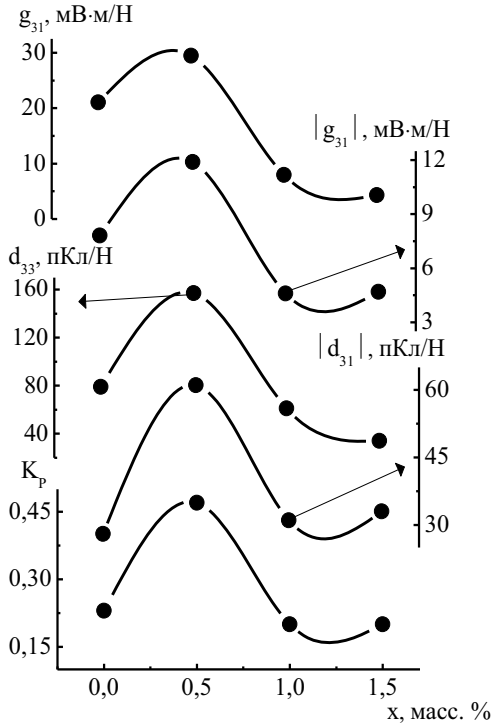


Рис. 5. Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе $(Na,K)NbO_3$, модифицированных $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ ($T_{сп}$ =1180^{0}C, образцы Ø 10 мм).

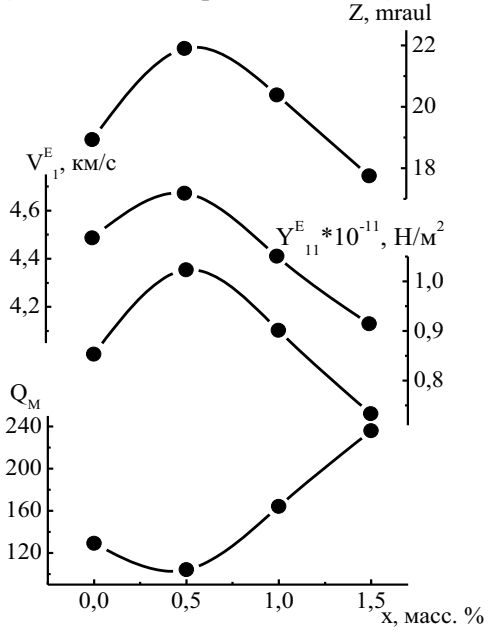


Рис. 6. Зависимости сегнетоэластических характеристик твердых растворов на основе $(Na,K)NbO_3$, модифицированных $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ ($T_{сп}$ =1180^{0}C, образцы Ø 10 мм).

Хорошо видно, что с увеличением содержания модификатора (x = 1.0 масс. %) пьезоэлектрические параметры резко возрастают, затем, при дальнейшем повышении его концентрации до x = 2.0 масс. %, происходит снижение пьезоэлектрической активности и её

небольшой рост при x = 3.0 масс. %. Электромеханические характеристики меняются следующим образом: величины V_1^E, z, Y^E_{11} сначала возрастают (x = 1.0 масс. %), а затем снижаются x = (2.0÷3.0) масс. %, $Q_м$, напротив, уменьшается при x = 1.0 масс. % и возрастает в интервале x = (2.0÷3.0) масс. %. Подобное поведение характерно для сегнетоэлектрических твердых растворов в области морфотропной фазовой границы и, очевидно, является следствием вышеописанного Т-М перехода.

На рис. 7. приведены диэлектрические спектры изученных образцов. Все диэлектрические спектры обладают чётко выраженным максимумом при (340÷370)ºС, соответствующим температуре Кюри ($T_К$). Однако, в сегнетоэлектрической области наблюдается также дополнительный максимум, смещающийся при увеличении содержания модификатора в низкотемпературную область. Указанная аномалия, вероятно, связана с фазовым переходом (ФП) между орторомбической и тетрагональной (О-Т) фазами [7-10]. Смещение О-Т перехода в область более низких температур приводит к усилению пьезоэлектрических откликов, аналогично ранее наблюдавшемуся при введении других модификаторов Li_2CO_3 [7], CuO [8], $SrTiO_3$ [9], $BaTiO_3$ [10]. Установлено, что с положением этого ФП связана повышенная пьезоэлектрическая активность ряда керамик указанной системы. При дальнейшем увеличении содержания модификатора ФП смещается в область более низких температур, что приводит к росту электропроводности, усилению дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ и затрудняет поляризацию керамик.

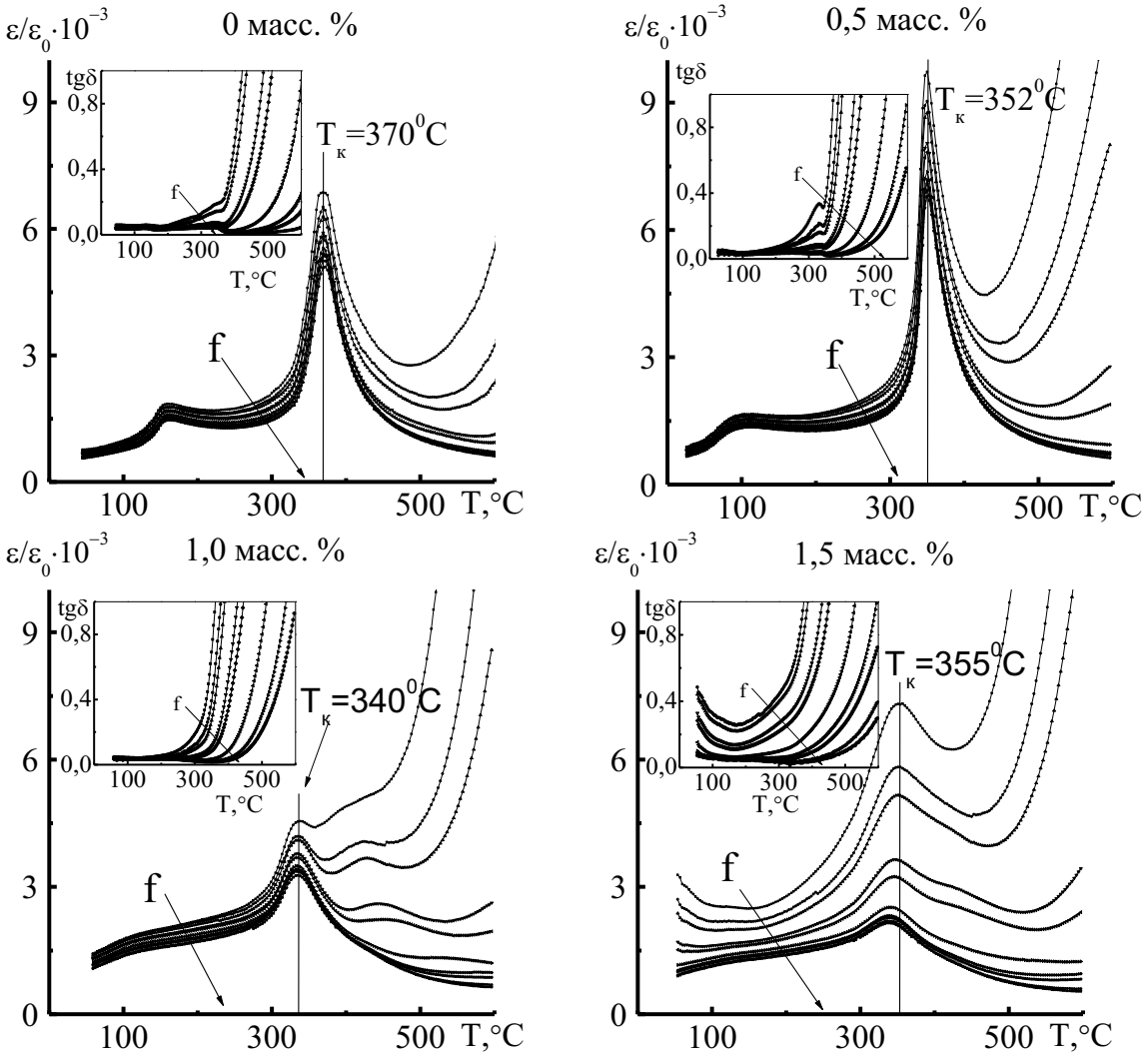


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ от температуры в частотном диапазоне 20Гц-1000Гц, твердых растворов на основе $(Na_{0.46}K_{0.54})_{1-x}Li_x(Nb_{0.9}Ta_{0.1})_{1-x}Sb_xO_3$ (x=0.02), модифицированных Bi_2O_3+Fe_2O_3. ($T_{сп}$ =1180ºС).

На спектре ТР, модифицированного 1 масс. % (Bi_2O_3+Fe_2O_3), в высокотемпературной области ~ (400 ÷ 500)ºС также наблюдается максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$, вырождающийся при дальнейшем модифицировании в широкое плато. Подобные явления в керамиках на основе ниобатов щелочных металлов, вероятно, связаны с изменением валентного состояния ниобия $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$ [11].

Показана перспективность для СВЧ техники ТР с 1 масс. %, имеющего $\varepsilon/\varepsilon_0$=900, $К_р$=0,49.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части 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 литературы

1. Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Сахненко В.П. Разработка и создание бессвинцового сегнетоэлектрического материала и экологически комфортного технологического процесса получения на его основе пьезоэлектрических датчиков с рабочей температурой > 1400К, высокими пьезосвойствами и их бесконечной анизотропией. // Экология промышленного производства. 2007. Т.4. С.45 – 47.
2. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.
3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир. 1974.–288с.
4. Данцигер А.Я, Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 2001–2002. Т.1,2. 800с.
5. Абубакаров А.Г., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П. О возможностях усиления пьезоактивности бессвинцовых сегнетокерамик на основе многокомпонентной системы (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3 // Сб-к материалов Международной научно-технической конференций «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2013). М. 2013. С. 91-94.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. // М.: Атомиздат. 1972.–248с.
7. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3-$LiNbO_3$ ceramics. // Applied Physics Letters, 2004. V. 85. P. 4121-1-3.
8. Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S. Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid. // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2005. V.44. P. 258-263.
9. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3-$SrTiO_3$ ceramics. // Solid State Communications, 2004. V.129. P. 279-284.
10. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Structure and electrical properties of lead-free ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3-$BaTiO_3$ ceramics. // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2004. V. 43. 6662-6666.
11. Vezzoli G.C. Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon. // Phys. Rev. B. 1982. V.26. № 7. P. 3954–3957.

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТРОВ СИСТЕМЫ $(Na,Li)NbO_3$ КОМБИНИРОВАННЫМ МОДИФИКАТОРОМ (MnO_2+CuO)

Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Г.М. Константинов, Л.А. Резниченко.
Научно–исследовательский институт физики Южного федерального университета
hizir-2010@mail.ru

Аннотация

В работе изучены возможности легирования твердых растворов системы $(Na,Li)NbO_3$ комбинированным модификатором (MnO_2+CuO), вводимым сверх стехиометрии основного состава. Построена фазовая диаграмма изучаемых объектов, изучены зависимости электрофизических параметров от концентрации вводимого модификатора, топологии, температуры спекания образцов. Выявлены особенности формирования диэлектрических спектров изучаемых твердых растворов. На основе полученных экспериментальных данных выбраны основы для создания высокоэффективных сегнетопьезокерамических материалов для применения в СВЧ–дефектоскопии.

DOPING RASTRO SOLID SYSTEM $(Na,Li)NbO_3$ COMBINED MODIFIER (MnO_2+CuO)

Kh.A. Sadykov, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, A.A. Pavelko, G.M. Konstantinov, L.A. Reznichenko
Research Institute of Physics, Southern Federal University
hizir-2010@mail.ru

We studied the possibility of doping of solid solutions of $(Na,Li)NbO_3$ combined modifier (MnO_2+CuO), introduced over the stoichiometry of the main structure. The phase diagram of the studied objects are studied depending on the concentration of the electrical parameters of the input modifier, topology, the sintering temperature of the samples. The features of the formation of the dielectric spectra of the studied solid solutions. On the basis of experimental data selected by the foundation for the creation of highly segnetopezokeramicheskih materials for use in microwave flaw.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов формирования физических свойств СЭ является метод введения небольших (не более 1 ат. %) добавок монооксидов различных элементов (модифицирование). Большие возможности этого метода обусловлены высокой растворимостью значительного количества монооксидов металлов в сложных оксидах, таких как ниобатов щелочных металлов (НЩМ). Ряд модификаторов (B_2O_3, SiO_2, V_2O_5) образует при введении в исходные объекты легкоплавкие фазы, способствующие интенсификации процессов синтеза и спекания. Некоторые добавки оказывают комбинированное действие на свойства исходных систем, как за счёт образования жидкой фазы, так и катион - обменного взаимодействия с основой (модифицирующие стёкла). Метод модифицирования позволяет при сохранении комплекса специфических свойств модифицируемых объектов, незначительным варьированием их состава изменять величины некоторых параметров в нужном направлении [1].

Как свидетельствуют библиографические данные, наиболее полно изучено модифицирование твердых растворов (ТР) на основе системы цирконата–титаната свинца (ЦТС). При этом возможности модифицирования самой системы в настоящее время практически исчерпаны. Достаточно глубоко обследованы и многокомпонентные свинецсодержащие ТР. Анализ и обобщение огромного экспериментального материала (только для ЦТС-системы известно более 300 вариантов сочетаний модифицирующих оксидов) позволили классифицировать все известные модификаторы указанных систем и на этой основе установить общие закономерности изменения их физических свойств [1]. Эта информация была успешно использована при прогнозировании свойств сегнето-пьезокерамических материалов (СПКМ) и поиске оптимальных путей их создания [1]. В последнее время достаточно широко исследуются и альтернативные системе ЦТС бессвинцовые композиции на основе НЩМ [2,3 и ссылки в них], при этом основной

акцент сделан на системе (Na,Li)NbO_3 [3].

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей формирования структуры (кристаллической, зеренной), диэлектрических и сегнетоэластических свойств, пьезоэлектрической активности ТР системы (Na,Li)NbO_3, легированной комбинированным модификатором (MnO_2+CuO).

Объекты, методы получения образцов.

В качестве объектов исследования был выбран ТР на основе системы (Na,Li)NbO_3 состава ($Na_{0.86625}Li_{0.12357}Sr_{0.01}Nb_{0.988}Al_{0.01}O_3$). Модифицирование проводили сверхстехиометрически. При этом в качестве добавок использовали комбинированный оксид (CuO+MnO_2), вводимый в количестве (1÷3) масс. %. Твердофазный синтез осуществлялся в две стадии: $T_{синт.1,2}$ = (850 ÷ 870)ºС, в течение $\tau_1 = \tau_2 = 6$ час, спекание - по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп.}$, равных (1180 ÷ 1200)ºС (в зависимости от состава) в течение 1 час.

Методы исследования.

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного CoK_α-излучения (фокусировка по Брэггу-Брэнтано). Определение измеренной плотности образцов $\rho_{изм}$ осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане, расчет рентгеновской плотности $\rho_{рентг}$ производили по формуле: $\rho_{рентг} = 1.66 \cdot \frac{M}{V}$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в $Å^3$, а относительной $\rho_{отн}$ – по формуле $\rho_{отн} = \frac{\rho_{изм}}{\rho_{рентг}} \times 100\%$.

Микроструктуру образцов анализировали на электронном микроскопе «Hitachi TM-1000». Электрофизические параметры (относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных, $\varepsilon/\varepsilon_0$, и поляризованных, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, образцов; пьезомодули d_{ij}, пьезочувствительности g_{ij}, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний K_p, механическую добротность Q_M) рассчитывали в соответствии с методикой ГСССД МЭ 183 – 2011 на основе измерений с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B и YE2030A d_{33} METER.

Температуру Кюри, T_K, устанавливали на основе термочастотных измерений $\varepsilon/\varepsilon_0$, проведенных в интервале температур (20÷700)ºС и частот 25Гц÷1МГц, с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A.

Экспериментальные результаты, обсуждение.

Рентгенофазовым анализом установлена практическая беспримесность (< 5 %) всех полученных образцов. Установлено, что полученная керамика характеризуются достаточно высокими значениями плотности ($\rho_{отн.}$ > 95 %) (табл. 1), что предельно для данной технологии [4] и способствует реализации в ней максимально возможных для данной технологии электрофизических параметров.

На рис. 1 показаны фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии $(111)_к$, $(200)_к$, и $(220)_к$ исследуемых ТР, а на рис. 2. - зависимости параметров перовскитной ячейки модифицированных сред. Исходный состав имеет структуру перовскита и представляет собой смесь моноклинной (M_2) и ромбоэдрической ($Р_{э2}$) фаз (индексы у обозначения фаз показывают мультипликацию осей перовскитной ячейки (в М фазе мультипликацию оси b)).

На рис. 1 видно, что профили линий изменяются при введении модификатора, а именно, резко увеличивается ширина линий, усиливается диффузное рассеяние в области крыльев линий. Это говорит о том, что ионы Mn^{+4} и Cu^{+2}, введенные сверхстехиометрически, входят в кристаллическую решетку ТР. Последняя содержит большое количество таких планарных дефектов, как плоскости кристаллографического сдвига, которые притягивают к себе растворенные разновалентные ионы, благодаря своему более высокоэнергетическому состоянию по сравнению с объемом твердого тела [5]. Сегрегация растворенных атомов приводит к появлению диффузного рассеяния, сконцентрированного около основных отражений [5], что мы и наблюдаем на рентгенограммах.

Анализ рис. 2 показывает, что параметры ячейки изменяются с ростом x, при этом объем ячейки либо увеличивается, либо ведет себя немонотонно. Наиболее заметные изменения

имеют место вблизи исходного состава, где ТР становятся однофазными (исчезает ромбоэдрическая, Рэ, фаза), и при x=2,6 масс %, когда ТР «переходят» в двухфазную область с моноклинной и кубической фазами.

Таблица

Параметры ячейки и плотности ТР на основе системы (Na, Li)NbO_3, модифицированных сверхстехиометрически (MnO_2+CuO)

Модификатор	x, масс. %	Симметрия	Параметры перовскитной ячейки				$\rho_{изм}$, г/см^3	$\rho_{рентг}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %
			a=c, Å	b, Å	β, α, угл.град	V, Å^3			
(MnO_2+CuO)	1.0	Рэ$_2$+P(M$_2$)	3.9125 3.9083	3.8783	90.72 89.09	59.364 59.698	4.74 (диск) 4.42 (табл.)	4.536	104.50 97.44
	2.0	Рэ$_2$+P(M$_2$)	3.9128 3.9085	3.8783	90.74 89.18	59.370 59.706	4.80 (диск) 4.42 (табл.)	4.549	105.52 97.16
	3.0	Рэ$_2$+P(M$_2$)	3.9107 3.9055	3.8762	90.81 89.25	59.277 59.569	4.35 (диск)	4.544	95.73

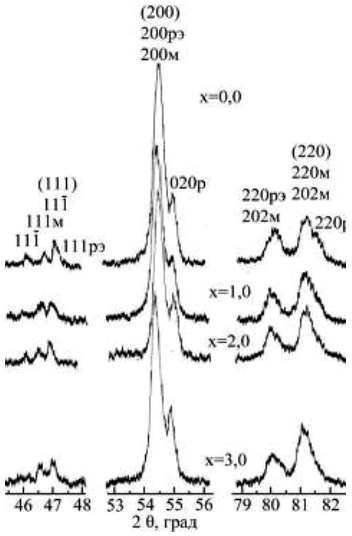


Рис. 1 Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии $(111)_к$, $(200)_к$, и $(220)_к$ исследуемых ТР на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных сверхстехиометрически (MnO_2+CuO).

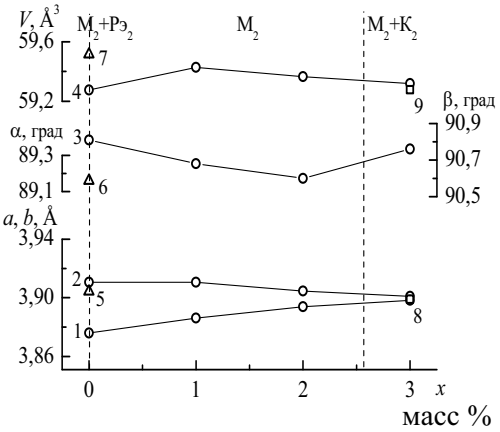


Рис. 2 Зависимости параметров перовскитной ячейки модифицированного твердого раствора на основе системы (Na, Li)NbO_3 от x: 1, 2, 3, 4 – $b_м$, $a_м$=$c_м$, β, $V_м$, 5, 6, 7 - $a_{Рэ}$, α, $V_{Рэ}$, 8, 9 – $a_{пск}$, $V_{пск}$, соответственно. Индексы у обозначений симметрии показывают мультипликацию осей перовскитной ячейки, в М фазе мультипликацию оси b

Микроструктура

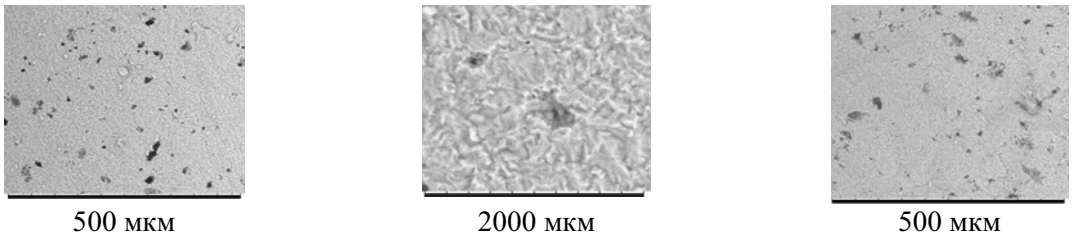
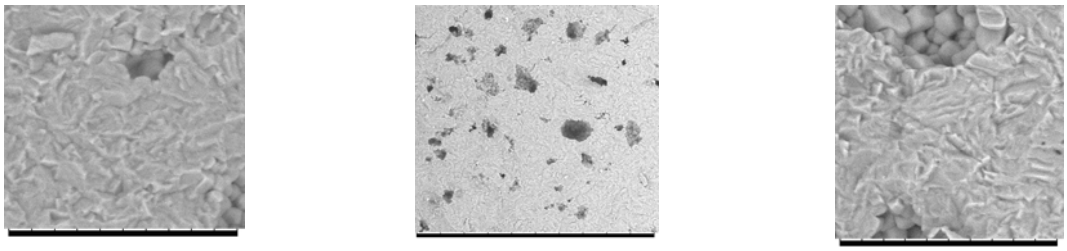


Рис. 3. Фрагменты микроструктуры ТР на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO

Продолжение рисунка 3.

X=2 X=3 X=3



2000 мкм 500 мкм

На рисунке 3 приведы фрагменты микроструктуры ТР на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO.

На рисунках 4-6 приведены основные электрофизические характеристики образцов разной топологии, полученных при вариации $T_{СП}$.

Анализ рисунков показывает, что, хотя общая форма полученных кривых при изменении $T_{сп.}$ сохраняется, режим спекания оказывает существенное влияние на значения электрофизических параметров отдельных составов. При этом, в большинстве случаев, более высоких пьзоэлектрических характеристик удаётся достичь при более высокой $T_{сп}$. Это может быть связано с большей равновесностью и однородностью составов при более высоких $T_{сп}$, увеличением размера зерен, формированием бимодальных структур и, как следствие, усилением пьзоотклика. Увеличение диаметра образцов в большинстве случаев приводит к росту tgδ и $\varepsilon/\varepsilon_0$, а также снижению пьезоэлектрической активности. Наблюдаемое связано со следующим. Для ниобатных керамик характерно явление возгонки легколетучих соединений ЩМ, вызывающее нарушение стехиометрии и усложнение дефектной ситуации в объектах. Учитывая, что возгонка является гетерогенным процессом, и его скорость напрямую связана с поверхностью раздела фаз, очевидно, что наибольшее количество дефектов будет накапливаться на верхних и боковых поверхностях заготовки. При этом, чем больше объём образца, тем большая степень дефектности будет характерна для приповерхностного слоя. Таким образом, в случае образцов большего диаметра увеличение общей электропроводности, вероятно, обусловлено формированием более дефектного и широкого приповерхностного слоя, определяющего высокую сквозную проводимость. На основании вышесказанного можно сделать вывод о необходимости учёта при изготовлении, в частности, механической обработки, пьезоэлементов на основе ниобатных керамик влияния морфологии образцов на глубину и степень дефектности приповерхностного слоя.

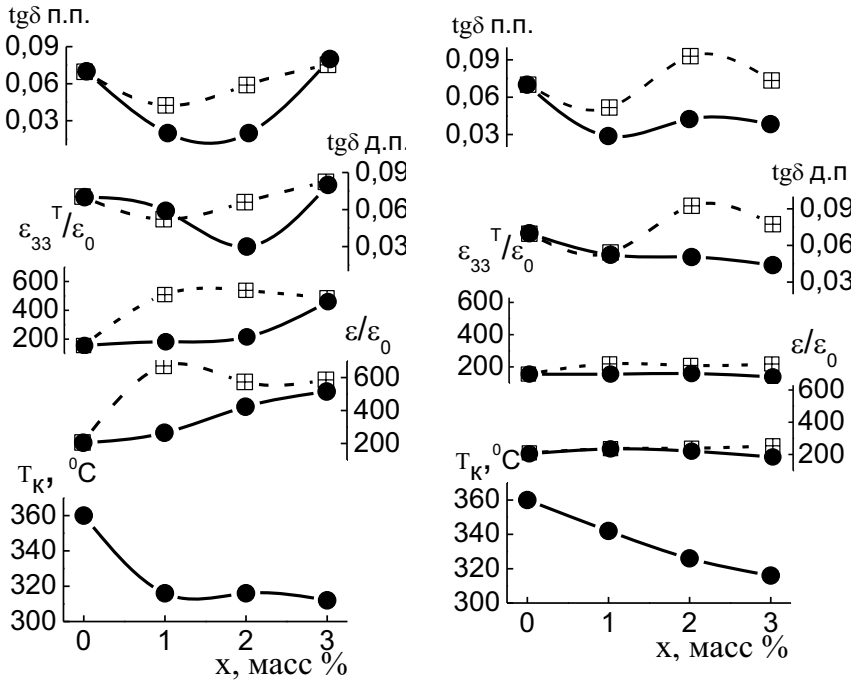


Рис. 4 Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO (Слева $T_{сп}$ =1180^{0}C, справа $T_{сп}$=1200^{0}C, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)

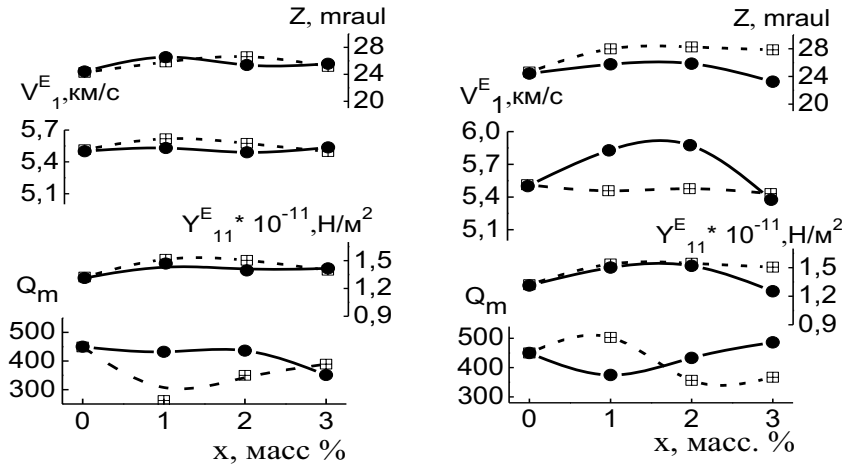


Рис. 5 Зависимости сегнетоэластических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO. (Слева – $T_{сп}$ =1180^{0}C, справа – $T_{сп}$=1200^{0}C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Показано, что максимальной пьезоанизотропии ($d_{33}/|d_{31}|$ = 5,1) удаётся добиться при использовании комбинированного модификатора состава (0.02 MnO_2+0.01CuO). Эффекты, возникающие при использовании таких модификаторов, во многом схожи с возникающими при конструировании многокомпонентных систем [1]: с повышением числа вводимых элементов возрастает эффективность модифицирования (создаваемые эффекты взаимно усиливаются), нивелируется размерный фактор (за счёт создания новых дефектов расширяются возможности встраивания ионов-модификаторов), растёт технологичность ТР (увеличение количества дефектов приводит к более эффективным переносу реагентов и продуктов при твердофазном синтезе и рекристаллизации при спекании керамик).

В ходе выполнения работы установлено, что возможность уменьшения электропроводности ТР (снижение tgδ) заключена не только в модифицировании подобных объектов, но и в изменении технологических регламентов их получения. Так, в ТР на основе (Na, Li)NbO_3 с 2 мас. % MnO_2+CuO $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ при повышении $T_{сп.}$ с 1180 ºС до 1200 ºС уменьшаются в полтора раза, свидетельствуя о меньшем вкладе электропроводности в эти величины.

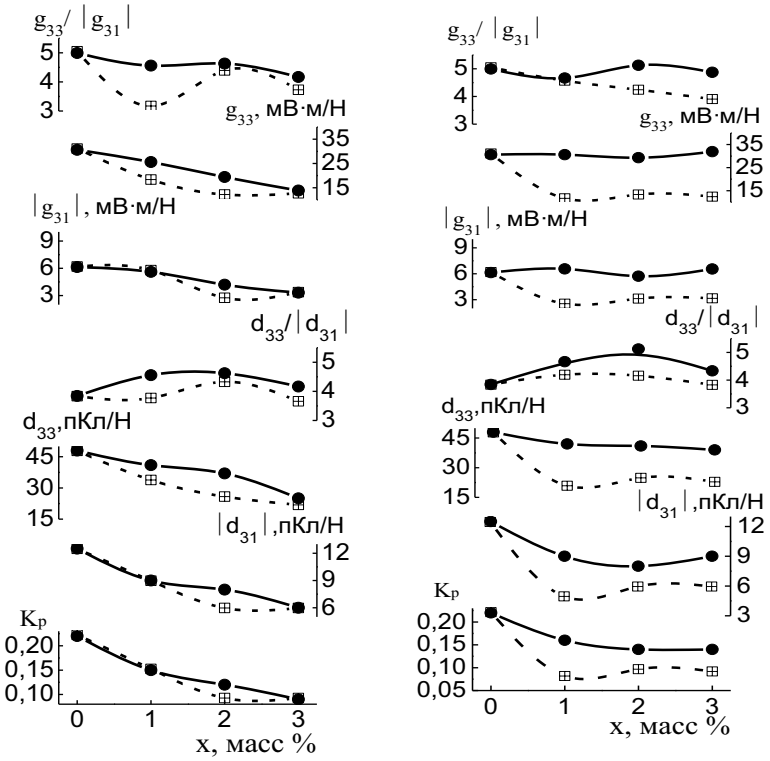


Рис. 6 Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO. (Слева – $T_{сп}$ =1180^{0}C, справа – $T_{сп}$=1200^{0}C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Анализ диэлектрических спектров виявил (рис. 7, 8), что при введении модификатора по мере увеличения его концентрации T_K сначала резко снижается с 350^{0}C до 310^{0}C (при x = 1-3 масс%). При этом сдвиг влево T_K (в область более низких температур) при увеличении *f* уменьшается и при x = 3 масс. % положение T_K уже не зависит от *f*. Немонотонное изменение

T_K с минимумом в области малых концентраций модификаторов отмечалось и в [6] и связывалось с возникновением кристаллохимического беспорядка в ТР, обусловленного трудностями равномерного растворения (и вхождения в кристаллическую решётку «хозяина») вводимых (тем более, сверхстехиометрически) модифицирующих добавок.

В [7] при изучении термочастотного «поведения» ТР (Na,Li)NbO_3 установлено, что наблюдаемая «аномальная релаксация» T_K (со сдвигом в низкотемпературную область), чаще всего, проявляется в НЩМ и является следствием повышенной низкочастотной проводимости объектов при высоких температурах из-за возгонки легколетучих малоразмерных А-катионов, инициируемой сегнетопараэлектрическим переходом.

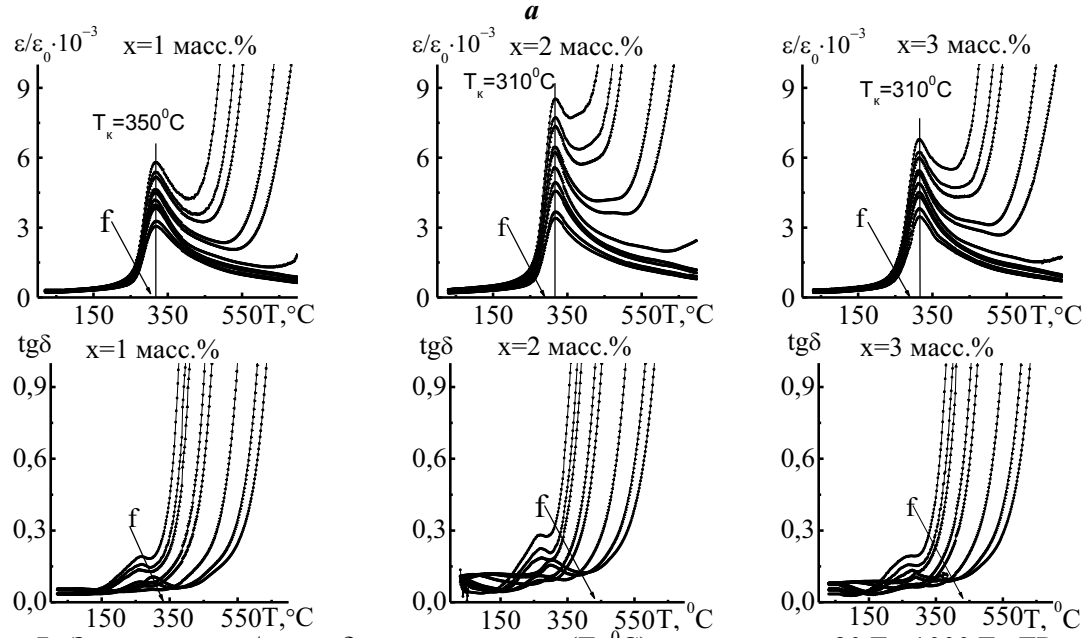
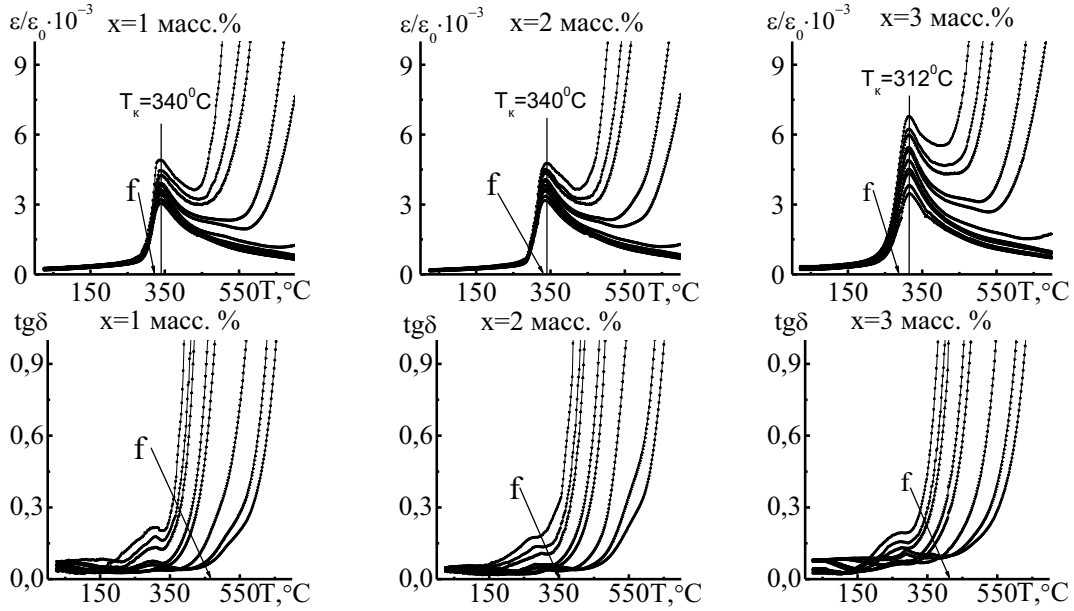


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ от температуры (T, ^{0}C) при частотах 20 Гц-1000 Гц ТР на основе (Na,Li)NbO_3, модифицированных MnO_2+CuO. (*а*– $T_{сп}$ =1180^{0}C, *б*— $T_{сп}$ =1200^{0}C)

б



Продолжение рисунка 7

На основе полученных данных выбраны ТР, перспективные для применения в СВЧ–дефектоскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части 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 литературы

1. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1983. - 160с.
2. Резниченко Л.А. Фазовые переходы и физические свойства n-компонентных систем на основе ниобата натрия. // Дисс.…..к. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. 1980. - 301 с.
3. Садыков Х.А. Фазообразования и связи, состав–структура–свойства в сегнетоактивных материалах на основе ниобатов натрия и феррита висмута. //Дисс…к. ф.-м. н. Нальчик. 2014. – 181с.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. – 336 с.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов // М.: Изд-во Физматлит, 1961. – 604 с.
6. Kupryianov M.F., Skulski R., Dudek J. The investigation of the R3c – R3m phase transition in PZT – type ceramics. Correation with ordering effects. // Ferroelectrics. 1997. V. 192. P. 339-344.
7. 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 $Na_{0,875}Li_{0,125}NbO_3$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С.1265-1280.

ФАЗЫ ТИПА ПИРОХЛОРА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $BiFeO_3 – LiNbO_3$

Е.В. Сатулова, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов

Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, Россия,
e-mail: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru

В работе приведены первичные результаты исследований структур твердых растворов $(1-x)BiFeO_3 – xLiNbO_3$ ($x = 0.05$; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25). Обсуждаются концентрационные зависимости структурных параметров и особенности появления пирохлорного типа фаз.

PYROCHLORE-TYPE PHASES IN $BiFeO_3 – LiNbO_3$ SOLID SOLUTIONS

E.V. Satulova, 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: arudskaya@yandex.ru, kupriyanovmf@sfedu.ru

The paper presents the initial results of structures' research in the $(1-x)BiFeO_3 – xLiNbO_3$ ($x = 0.05$; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25) solid solutions. There are discussed the concentration dependence of the structural characteristics and peculiarities of the emergence of pyrochlore-type phases.

Введение

Ранее проведенные исследования составов системы $(1-x)BiFeO_3 – xLiNbO_3$ [1, 2] обнаружили образование в широкой области x пирохлорноподобной фазы. Исследования физических свойств состава с $x = 0.5$ [1] показали, что данный состав обладает комплексом сегнетоэлектрических, магнитных и полупроводниковых свойств. На рисунках 1, 2 показаны зависимости диэлектрических параметров и проводимости от температуры, а на рисунке 3 – зависимость индуцированного электрического напряжения от переменного магнитного поля для состава $(Bi_{0.5}Li_{0.5})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (BLFNO). Как показал наш анализ приведенной рентгенограммы состава $(Bi_{0.5}Li_{0.5})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, авторы [1] неправильно ее интерпретировали тетрагональной фазой с параметрами ячейки $a = 6.8962(24)$, $c = 14.15(24)$ Å, а не пирохлорной фазой. Наша рассчитанная рентгенограмма пирохлорной фазы с параметром кубической ячейки $a = 10.41(1)$ Å полностью идентична приведенной в [1].

Ранее проведенные исследования состава Bi_3NbO_7 [3, 4] показали, что при синтезе Bi_3NbO_7 образуется флюоритоподобная кубическая фаза симметрией $Fm\text{-}3m$ и параметром $a = 5.48$ Å. Таким образом, состав $(Bi_{0.5}Li_{0.5})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ характеризуется пирохлороподобной, а не флюоритоподобной фазой. Это связано с возможным упорядочением двух сортов ионов Bi и Li в подрешетке типа A пирохлорного типа структуре состава $A'A''B'B''O_7$.

В настоящей работе приведены результаты исследования структур составов системы $(1-x)BiFeO_3 – xLiNbO_3$ ($x = 0.05$; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25) при комнатной температуре после их синтеза при $T_1 = 780$ °C (4 час.), $T_2 = 820$ °C (4 час.).

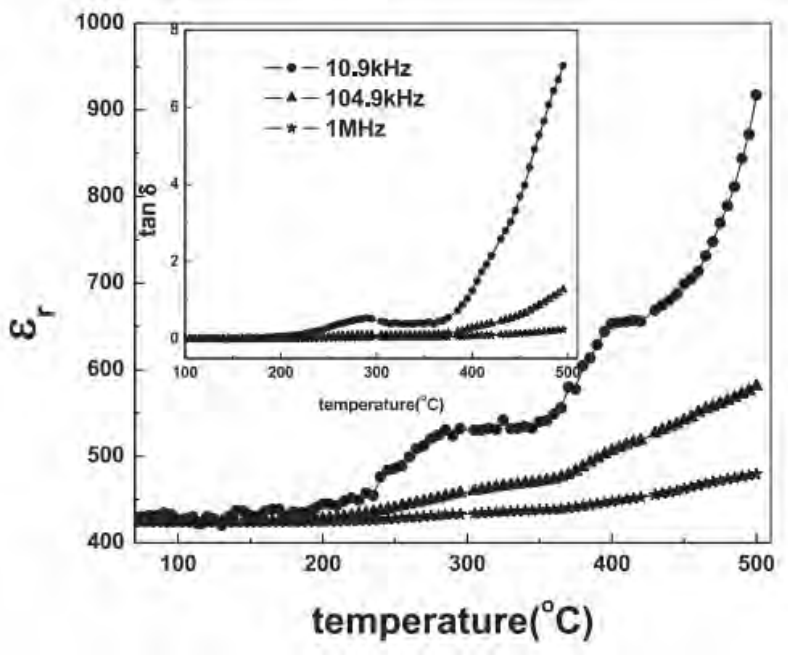


Рисунок 1. – Изменение диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь с температурой при разных частотах BLFNO [1]

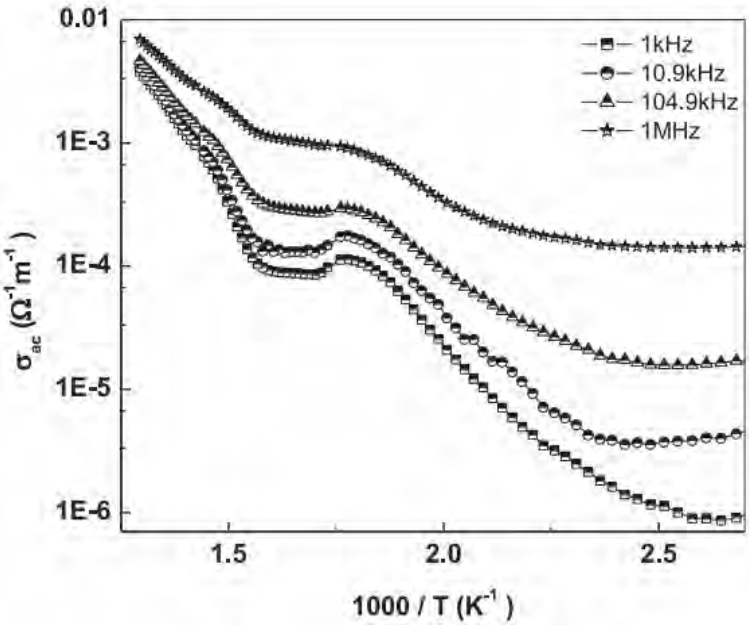


Рисунок 2. – Изменение переменного тока проводимости BLFNO от обратной абсолютной температуры на разных частотах [1]

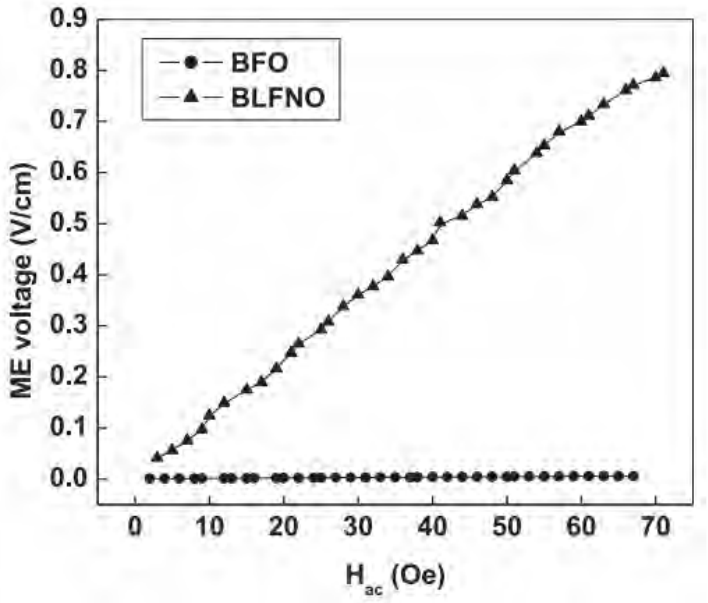


Рисунок 3. – Зависимости индуцированного напряжения от переменного магнитного поля для $BiFeO_3$ (BFO) и BLFNO [1]

Эксперимент

Составы твердых растворов $(1\text{-}x)BiFeO_3 - xLiNbO_3$ ($x = 0.05$; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25). приготовлялись методом твердофазных реакций последовательным обжигом при температурах $T_1 = 780$ °C (4 час.), $T_2 = 820$ °C (4 час.). В качестве исходных реактивов использовались оксиды висмута (Bi_2O_3), железа (Fe_2O_3), ниобия (Nb_2O_5) и 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 $20 \le 2\theta \le 60$ °в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульсов в каждой точке $\tau = 2$ с.

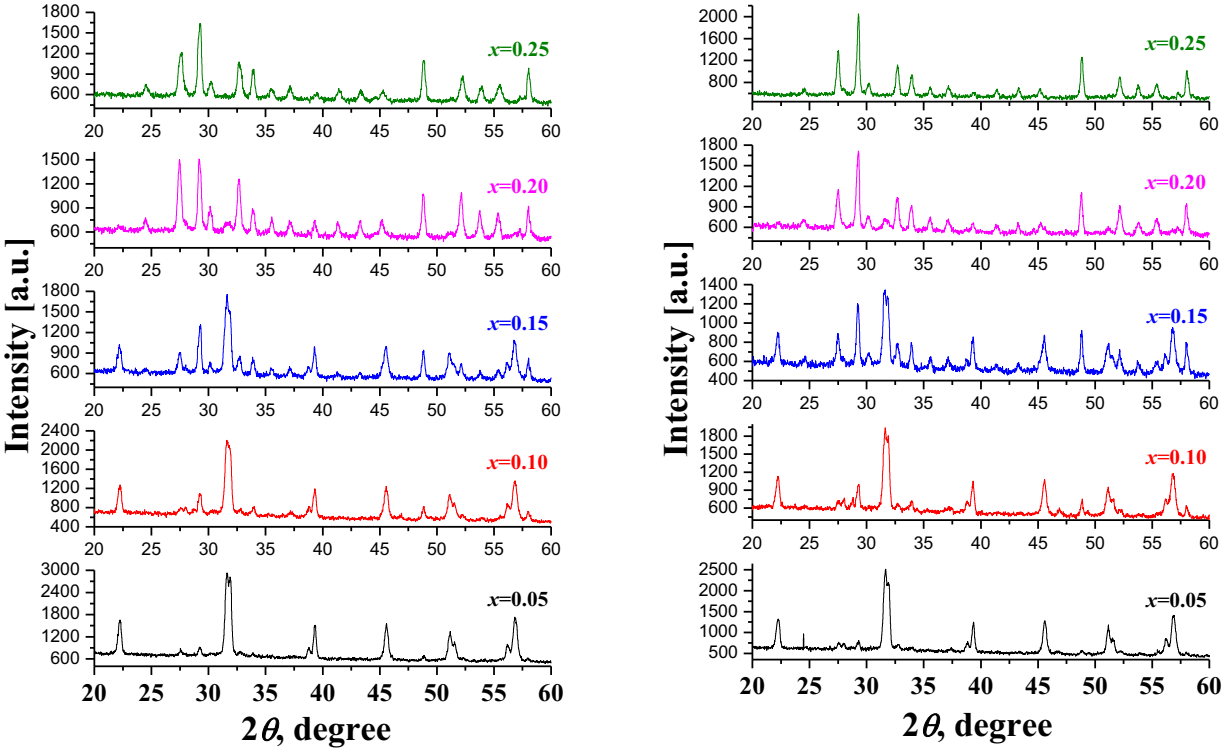
Результаты и их обсуждение

На рисунке 4 (*a*, *b*) показаны рентгендифракционные профили составов $(1\text{-}x)BiFeO_3 - xLiNbO_3$ ($x = 0.05$; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25) после последовательного обжига при $T_1 = 780$ °C (рисунок 1, *a*) и $T_2 = 820$ °C (рисунок 1, *b*). Все дифракционные профили использовались для уточнения структур существующих в образцах фаз.

В таблице 1 приведены параметры перовскитовых и пирохлороподобных фаз изученных образцов при комнатной температуре. Параметры ячеек приведены в Å. Точность определения параметров составляла 0.001 Å. В скобках указаны концентрации фаз.

На рисунке 5 показаны концентрационные зависимости параметров ромбоэдрических перовскитовых ячеек и объемов перовскитовых подъячеек составов $(1\text{-}x)BiFeO_3 - xLiNbO_3$ ($0.05 \le x \le 0.20$) после синтеза при $T_2 = 820$ °C.

На рисунке 6 приведена концентрационная зависимость параметров для пирохлорного типа структур изученных составов.



a *b*

Рисунок 4. – Рентгендифракционные профили (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*$LiNbO_3$:
a – после обжига при T_1 = 780 °C; *b* – после обжига при T_2 = 820 °C

Таблица 1. – Структурные параметры образцов (1-*x*)$BiFeO_3$ – *x*$LiNbO_3$ при комнатной температуре

T, ºC	Фазы	*x* = 0.05	*x* = 0.10	*x* = 0.15	*x* = 0.20	*x* = 0.25
780	Фаза типа перовскита *Pbnm*	*a* = 5.579 *c* = 13.862 (94.4 %)	*a* = 5.583 *c* = 13.866 (80.4 %)	*a* = 5.585 *c* = 13.874 (60.7 %)	*a* = 5.566 *c* = 13.844 (4.4 %)	–
	Фаза типа пирохлора *Fd3m*	*a* = 10.511 (3.7 %)	*a* = 10.509 (17.1 %)	*a* = 10.510 (25.5%)	*a* = 10.500 (59.2 %)	*a* = 10.502 (70.1 %)
	R_p, %	4.04	3.68	4.52	4.61	4.8
820	Фаза типа перовскита *Pbnm*	*a* = 5.582 *c* =13.867 (91.7 %)	*a* = 5.586 *c* =13.877 (69 %)	*a* = 5.582 *c* =13.866 (44 %)	*a* = 5.572 *c* =13.840 (7.9 %)	–
	Фаза типа пирохлора *Fd3m*	*a* =10.512 (5.3 %)	*a* = 10.515 (28.7 %)	*a* =10.509 (41%)	*a* = 10.504 (53.5 %)	*a* =10.510 (60.5 %)
	R_p, %	4.48	4.22	4.85	4.69	4.53

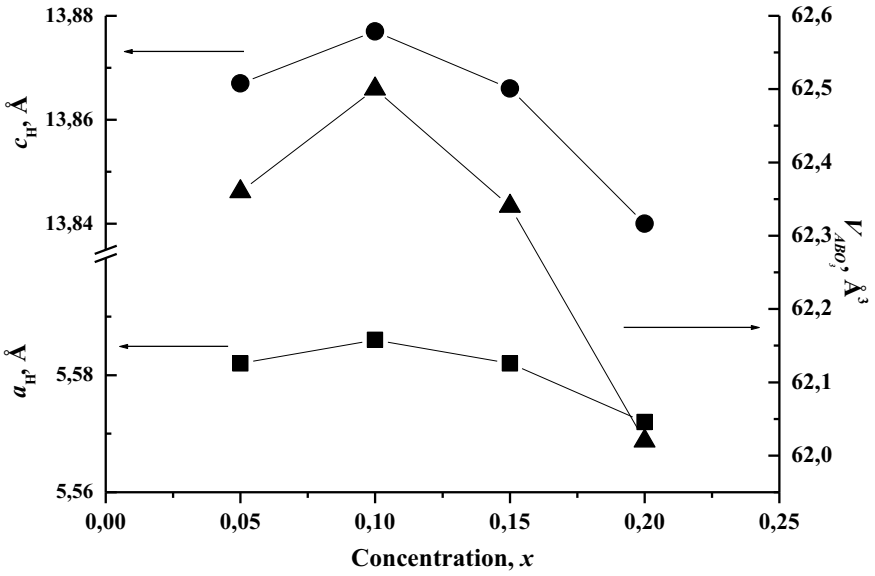


Рисунок 5. – Концентрационные зависимости параметров ячеек ромбоэдрических перовскитовых фаз a_H и c_H и объемов фаз перовскитовых подъячеек, приходящихся на одну молекулу «ABO$_3$» для составов (1-x)BiFeO$_3$-xLiNbO$_3$ (синтез при T_2 = 820°C)

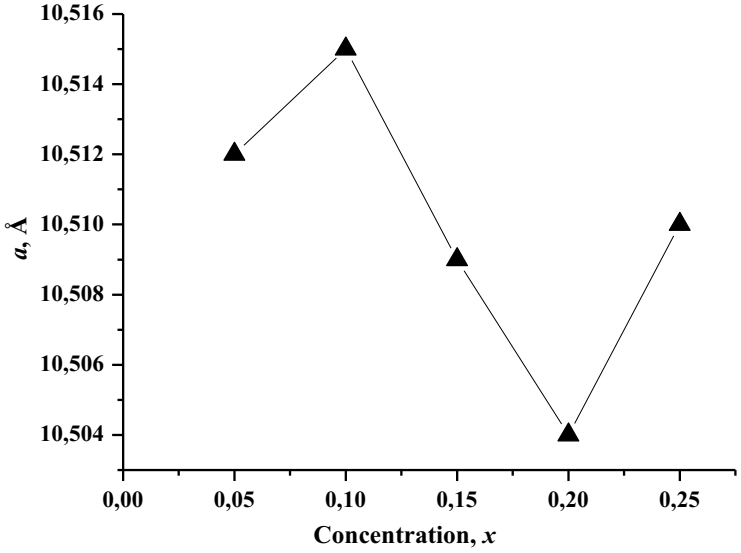


Рисунок 6. – Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек пирохлорной фазы (1-x)BiFeO$_3$-xLiNbO$_3$ (синтез при T_2 = 820°C)

Заключение

Проведенные исследования твердых растворов (1-x)BiFeO$_3$ – xLiNbO$_3$ (x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25) показывают, что концентрация сегнетоэлектрической фазы, характерной для BiFeO$_3$ уменьшается с увеличением x, при этом концентрация пирохлороподобной фазы увеличивается. Состав с x = 0.5 представляет особый интерес в связи с тем, что он является, с одной стороны, аналогом сегнетоэлектрика-релаксора (Bi$_{0.5}$Li$_{0.5}$)TiO$_3$. С другой стороны, он является аналогом мультиферроика Pb(Fe$_{0.5}$Nb$_{0.5}$)O$_3$. Образование пирохлороподобной фазы в широком интервале x может быть связано с тем, что при выбранных термодинамических условиях синтеза образуются фазы подобные Bi$_3$NbO$_7$.

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

Литература

1. Dash S., Padhee R., Das P.R., Choudharya R.N.P. Dielectric and impedance spectroscopy of $(Bi_{0.5}Li_{0.5})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ multiferroics // Phase Transitions, 2013. DOI:10.1080/01411594.2013.812214.
2. Сатулова Е.В., Ананьева Е.В., Тесленко П.Ю., Кабиров Ю.В., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф. Третий международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Ростов-на-Дону–г. Туапсе, 2-6 сентября 2014 год. Труды симпозиума в двух томах. Ростов-на-Дону: Изд-во МАРТ, 2014. Т. 2. Вып. 3.С. 250-254.
3. Castro A., Aguado E., Rojo J.M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J. The new oxygen-deficient fluorite Bi_3NbO_7: synthesis, electrical behavior and structural approach // Materials Research Bulletin. 1998. V. 33. 1. Pp. 31–41.
4. Zhang G., Yang J., Zhang Sh., Xiong Q., Huang B., Wang J., Gong W. Preparation of nanosized Bi_3NbO_7 and its visible-light photocatalytic property // Journal of Hazardous Materials. 2009. 172. Pp. 986–992.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ПРИ ТОЧЕЧНОЙ КОНТАКТНОЙ СВАРКЕ

А.В. Скиданенко

Отдел теоретической физики НИИ физики ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194, 344090
e-mail: ann.skidanenko@yandex.ru

Исследованы процессы теплопередачи для модели точной контактной сварки. Получено численное решение уравнения теплопроводности. Построены тепловые поля. Сделан анализ зависимости распространения тепла от изменения значений постоянного тока в процессах точечной контактной сварки. Установлены оптимальные режимы сварки.

MODELLING OF HEAT-TRANSFER PROCESSES AT RESISTANCE SPOT WELDING

A.V. Skidanenko

Dep. Of Theoretical Physics, Institute of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don, pr. Stachky 194, 344090
e-mail: ann.skidanenko@yandex.ru

Heat-transfer processes for the model of resistance spot welding are investigated. The computational solution of the heat conduction equation is found. The heat fields are plotted. The heat transfer dependence on the change of values of a direct current in processes of spot welding is analyzed. The optimal regimes of welding are found.

Контактная сварка один из самых распространённых технологических процессов соединения деталей изделий, применяемых в различных отраслях промышленности.

Конечная цель сварочного производства – выпуск сварных конструкций, отвечающих по своим конструктивным формам, механическим и физическим свойствам тому эксплуатационному назначению и условиям работы, для которых они создаются. Однако, как правило, конечный продукт после процесса сварки имеет ряд дефектов. Это объясняется интенсивными термодеформационным воздействием на металл. Высокие температуры нагрева, неравновесные условия кристаллизации шва, высоко- и низкотемпературная пластическая деформация оказывают большое влияние на образование и перераспределение дефектов кристаллического строения в шве и зоне термического влияния, что оказывает влияние на качество выпускаемой продукции [1].

Этот факт делает актуальным решение задачи подбора оптимальных режимов сварки, миниминизирующих количество дефектов, образующихся в месте сварного соединения. В частности, для целенаправленного поиска оптимальных режимов необходим анализ тепловых полей возникающих при сварке [2 – 3]. Задачи теоретической теплофизики давно перешли в разряд инструмента инженерных наук, и результаты численного исследования их решений имеют статус экспериментально установленных фактов. В представленной работе проводится теоретический расчёт тепловых полей в двумерном объекте с точечными источниками тепла и отвода тепла со всей поверхности материала.

Главное преимущество выбранного теоретического подхода заключается в том, что он позволяет проследить за изменением тепловых процессов, протекающих во время сварки и после нее. Зная распределение температур в различные моменты времени, можно рассчитать скорость образования сварного ядра, размеры которого характеризуют прочность сварного соединения. А значит, и подобрать оптимальные параметры режима сварки.

В настоящей работе рассматривается следующая модель контактной сварки.

1. Толщины обоих свариваемых металлов постоянны;
2. Стык металлов (по оси *0x*) считаем идеальным, т.е. неоднородностью зазора пренебрегаем, но учитываем скачок сопротивления на стыке металлов в области «3» (рис.1);
3. Теплоёмкость, теплопроводность обоих металлов будем считать не зависящими от температуры, т.е. постоянными на протяжении всего процесса нагрева и охлаждения;

4. Процесс сварки рассматривается как разрывный- двухстадийный: на первой стадии электрод контактирует с металлом , а на стадии охлаждения он бесконечно быстро удалён.
5. Все внешние границы, в том числе контакт электрод–металл, имеют постоянную температуру, равную начальной.

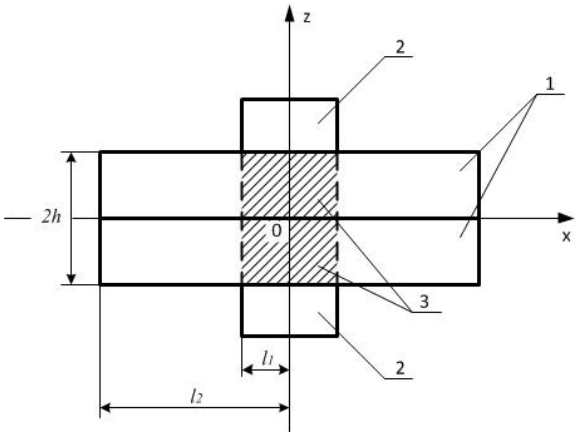


Рис. 1 Общая схема контактной сварки в разрезе. 1 – свариваемые одинаковой толщины листы металла; 2 – медные электроды с теплоотводом; 3 – область прохождения постоянного электрического тока.

Уравнение теплопроводности для обоих участков (см. рис. 1) будет иметь вид

$$a^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_i}{\partial z^2} \right) + b \cdot u_i + d + \gamma \cdot \frac{h^2 - z^2}{h^2} = \frac{\partial u_i}{\partial t}$$

$$\begin{cases} \mathrm{a}^2 = \dfrac{\mathrm{k}}{\mathrm{c} \cdot \mathrm{p}} \\ \gamma = \dfrac{\delta \cdot \mathrm{j}^2 \cdot \rho_0}{\mathrm{c} \cdot \rho} \\ \mathrm{b} = \dfrac{\delta \cdot \mathrm{j}^2 \cdot \rho_0 \cdot \alpha}{\mathrm{c} \cdot \rho} \\ \mathrm{d} = \dfrac{\delta \cdot \mathrm{j}^2 \cdot \rho_0}{\mathrm{c} \cdot \rho} \end{cases} \qquad \delta = \begin{cases} 1, -l_1 \le 0 \le l_1 \\ 0, \begin{cases} -l_2 \le x \le -l_1 \\ l_1 \le x \le l_2 \end{cases} \end{cases} \qquad (1),$$

где k – коэффициент теплопроводности; c – удельная теплоёмкость; ρ – плотность; ρ_0 – удельное сопротивление при $0^0 C$; j – плотность тока; α – температурный коэффициент сопротивления; $\gamma \cdot \dfrac{h^2 - z^2}{h^2}$ – слагаемое, обусловленное дополнительным сопротивлением в области контакта, свариваемых листов металла. С начальными и граничными условиями для первой и второй областей соответственно:

$$\begin{cases} u_1(x,z,0) = 0 \\ u_1(-\ell_1,z,t) = u_1(\ell_1,z,t) = \varphi(z,t) \\ u_1(x,-h,t) = u_1(x,h,t) = 0 \end{cases} \begin{cases} -\ell_1 \le \mathrm{x} \le \ell_1 \\ -\mathrm{h} \le \mathrm{z} \le \mathrm{h} \end{cases} \quad \begin{cases} u_2(x,z,0) = 0 \\ u_2(\ell_1,z,t) = \varphi(z,t) \\ u_2(\ell_2,z,t) = 0 \\ u_2(x,-h,t) = u_2(x,h,t) = 0 \end{cases} \begin{cases} \ell_1 \le \mathrm{x} \le \ell_2 \\ -\mathrm{h} \le \mathrm{z} \le \mathrm{h} \end{cases}$$

Численное решение уравнения теплопроводности (1) было получено методом переменных направлений Письмена-Рэкфорда [4]. В результате были построены тепловые поля (рис. 2).

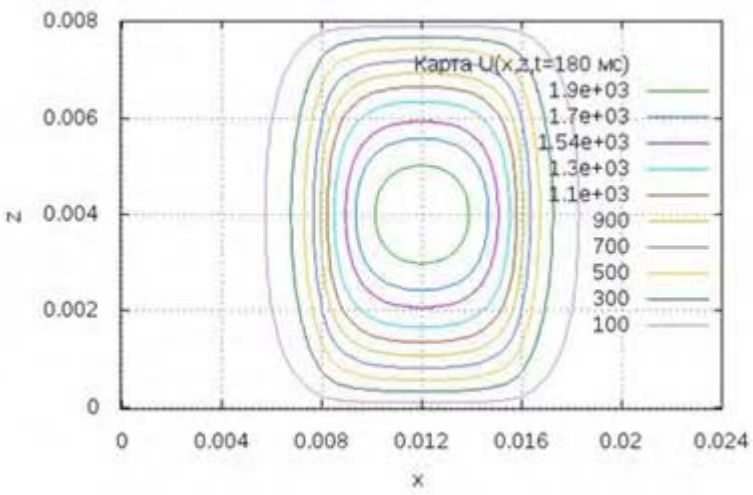


Рис. 2 Изотермы характерные для режима сварки $I = 17$ кА, t=180 мс.

На рисунке 2 показана динамика образования и роста сварного ядра. Таким образом, можно определить время, за которое происходит плавление зоны, ограниченной размерами ядра. Так для трех разных режимов получим:

$d = 0.004$ м.		
$I = 17\ кА$	$I = 18\ кА$	$I = 19\ кА$
$t = 180\ мс$	$t = 160\ мс$	$t = 120\ мс$

Все три режима, установлены ГОСТом для точечной контактной сварки низкоуглеродистых стальных листов одного размера. Благодаря построению тепловых полей можно определить, сколько необходимо сварочных периодов (период сварки T=0.02 с) для того, чтобы получить качественное соединение при минимальных затратах, используя при этом установленный режим по току.

Основными параметрами, влияющими на прочностные показатели точечно-сварного соединения, являются его геометрические размеры. ГОСТ 15878-79 регламентирует эти параметры. При точечной сварке обязательное получение литого ядра, диаметр которого является основным параметром соединения. Таким образом, процесс сварки должен протекать до момента плавления зоны ограниченной диаметром ядра.

Автор выражает искреннюю благодарность профессорам Гуфану Юрию Михайловичу, Резниченко Ларисе Андреевне за поддержку работы.

Список цитируемой литературы

1. Багрянский К.В., Добротина З.А., Хренов К.К. Теория сварочных процессов. Киев. Высшая школа. 1976. С.295.
2. Гладков Э. А., Бабкин А. С., Рощупкин В. Н. // Сварочное производство. 2015. № 1. С.10.
3. Гладков Э. А., Бабкин А. С., Коробейников С. Н., Шолохов М. А., Королев С. А. // Сварочное производство. 2015. № 7. С.25.
4. Формалев В. Ф., Ревизников Д. Л. Численные методы. Москва. Физматлит. 2004. С. 400.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{(1-x)}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_zO_3$

Таланов М.В., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
344090 г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@sfedu.ru

Изучены диэлектрические свойства твердых растворов системы $Pb_{(1-x)}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_zO_3$ с x = 0-0.15. Показано, что увеличение концентрации бария в исследуемых керамиках приводит к понижению температуры максимума относительной диэлектрической проницаемости и усилению релаксорных свойств.

The dielectric properties of the solid solutions of $Pb_{(1-x)}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_zO_3$ with x = 0-0.15 were studied. It has been shown that increasing the concentration of barium lowers the temperature of the maximum of the relative permittivity and strengthening the relaxor properties.

Материалы на основе твердых растворов (ТР) сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР) $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) и классического сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ (PT) представляют значительный интерес для практических применений в различных устройствах: актюаторах, сенсорах и преобразователях [1]. Однако, синтез ТР СЭР (в частности, PZN) по обычной керамической технологии сопровождается появлением паразитной пирохлорной фазы типа $PbNb_2O_7$, что приводит к существенному снижению пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик материалов. Для уменьшения содержания пирохлорной фазы и стабилизации структуры перовскита в систему вводят ионы Ba^{2+} [2]. Кроме того, введение Ba^{2+} приводит к изменению зеренного строения, размытию максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$ (T) и усилению релаксорных свойств материалов. Целью данной работы явилось установление влияния модифицирования Ba^{2+} на диэлектрические свойства твердых растворов системы PMN-PZN-PNN-PT.

Объектами исследования выступили высокоплотные керамики состава $Pb_{(1-z)}Ba_z(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_xO_3$ (x=0 – 0.15, m = 0.4541, y = 0.0982, n = 0.1477, z=0.3), полученные твердофазным синтезом с привлечением колумбитного метода [3]. Спекание проводилось по обычной керамической технологии при температуре спекания 1180-1200 °C (в зависимости от состава). Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры были получены с помощью измерительного стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A на частотах измерительного электрического поля 1 кГц, в интервале температур 25-600°C. Петли диэлектрического гистерезиса (P-E) были получены с использованием модифицированной схемы Сойера-Тауэра при частоте переменного электрического поля 50Гц.

На рисунке (а) приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) изучаемых керамик полученные на частоте переменного электрического поля 1 кГц. Обнаружено, что с увеличением содержания Ba^{2+} (x) происходит значительное снижение температуры максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T_m)$. T_m смещается от 131˚C при x = 0 до комнатной температуры при x = 0.125 (при x = 0.15 T_m – ниже комнатной температуры). Это может быть объяснено уменьшением степени ковалентности химических A-O связей при введении ионов Ba^{2+} в A-подрешетку. Также при увеличении x наблюдается снижение максимальных значений $\varepsilon/\varepsilon_0$ с 18700 при x = 0 до 11500 при x = 0.125. На рисунке (б) приведены петли диэлектрического гистерезиса изучаемых керамик с различным содержанием x, полученные при комнатной температуре. При x =0 наблюдаются типичные для нормальных сегнетоэлектриков насыщенные петли гистерезиса. Увеличение x до 0.025 приводит к резкому снижению максимальной и остаточной поляризации, что может быть связано с неполным замещением ионов Pb^{2+} на Ba^{2+} и, как следствие, возрастанием эффекта пиннинга доменных стенок на дефектах кристаллической структуры. При x =0.075 наблюдается возрастание

величины поляризации, которое, вероятно, вызвано структурными перестройками. При дальнейшем увеличении x наблюдаются наклонные ненасыщенные петли диэлектрического гистерезиса, характерные для линейного диэлектрика с потерями.

Изовалентное замещение в А-подрешетке стереоактивных ионов Pb^{2+} с неподеленной парой электронов на ионы Ba^{2+} со сферическим (изотропным) распределением электронной плотности приводит к снижению степени направленности (степени ковалентности) химических А-О связей и возникновению локальных электрических полей за счет кристаллохимической неоднородности. Возникновение последних способствует диффузным смещениям атомов В-подрешетки и, как следствие, усилению релаксорных свойств [4]. Как было отмечено в [5], в случае СЭР - $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, добавление Ba^{2+} может приводить к переходу из СЭ в релаксорное состояние. За счет большего ионного радиуса Ba^{2+} по сравнению с Pb^{2+} вблизи Ba октаэдры BO_6 искажены вдоль направления <111>- и Pb-O связи становятся короче в плоскости {111}. Таким образом, возникают локальные упругие поля, подавляющие дальний СЭ порядок и приводящие к проявлению релаксорных свойств, а, следовательно, и изменению доменной структуры. Это может приводить к существенному снижению T_m и размытию максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$-зависимости (рисунок а). Аналогичный эффект наблюдался и в других примерах изовалентного замещения катионов Pb^{2+} в А-позиции [6,7]. Так, в [7] отмечено, что при добавлении Sr (электронного аналога Ba) в керамики на основе PZT, происходит усложнение доменной структуры и значительное уменьшение размеров доменов. В керамиках состава $(Pb_{0.94-x}La_{0.04}Ba_x)[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.84}Ti_{0.16}]O_3$ при модифицировании Ba^{2+} наблюдается разбиение антисегнетоэлектрических доменов микрометрового размера на ансамбли нанодоменов [8], в результате чего происходит переход антисегнетоэлектрик-СЭР.

Таким образом установлено, что модифицирование барием приводит не только к снижению T_m, но и к усилению релаксорных свойств изучаемых ТР.

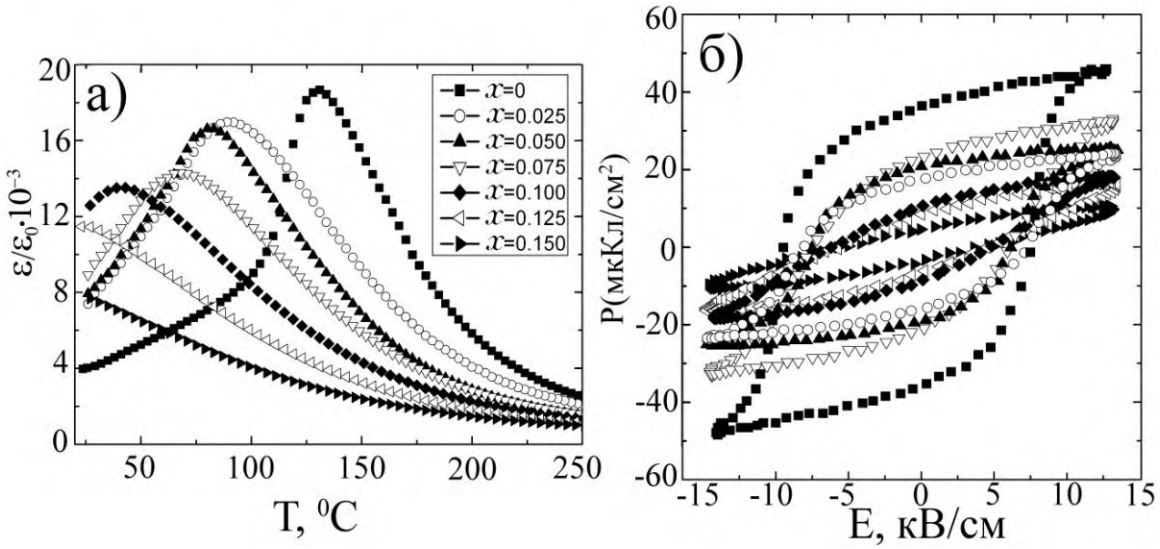


Рис. 2. $\varepsilon/\varepsilon_0$(T)-зависимости (а) и петли диэлектрического гистерезиса (б) изучаемых керамик при различном содержании x.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ № МК-3232.2015.2., МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: темы № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, Задание № 3.1246.2014/К) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Литература

1. Zhang S., Li. F. J. Appl. Phys. 2012. V. 111. 031301 (1-50).
2. Halliyal A. et al. J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 119-124.

3. Swarz S.L., Shrout T.R. Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. 1245-1950.
4. Komine S., Iguchi E. J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2043-2051.
5. Marinova V et al. J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. L385-93.
6. Zheng H. et al. J. Europ. Ceram. Soc.2001. V. 21. P. 1371-75.
7. Ahn B.-Y., Kim N.-K. J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 1720-26.
8. Xu Y. et al. J. Amer. Ceram. Soc. 2014. V.97. P. 206-212.

ФАЗАВАЯ ДИАГРАММА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $xNaNbO_3$-$yKNbO_3$-$zCuNb_2O_6$

Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
344090 г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@sfedu.ru

Керамики системы (1-*x*-*z*)$NaNbO_3$–*x*$KNbO_3$–*z*$CuNb_2O_6$ с *x*=0.05–0.50 и *z*=0.025–0.050 получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Впервые построена фазовая диаграмма изучаемой системы. Установлено, что поведение зависимостей основных электрофизических параметров твердых растворов изучаемой системы от содержания $KNbO_3$ коррелирует с положением морфотропных фазовых границ и с наблюдаемыми структурными аномалиями. Обсуждаются перспективы применения твердых растворов в устройствах ультразвуковой техники.

The ceramic system (1-x-z) $NaNbO_3$-x$KNbO_3$-z$CuNb_2O_6$ with x = 0.05-0.50 and z = 0.025-0.050 were prepared by solid phase synthesis and sintered by conventional ceramic technology. The phase diagram of solid solutions of the studied system was constructed for the first time. It was found that the behavior of dependencies of the electrophysical parameters of the studied solid solutions by the content $KNbO_3$ correlates with the position of the morphotropic phase boundaries and the observed structural abnormalities. The application of studied solid solutions in ultrasound devices were discussed.

В большинстве современных пьезоэлектрических устройств используются керамические материалы на основе бинарной системы $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ (PZT). Она характеризуется наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) при x ~ 0.48, вблизи которых пьезоэлектрические свойства экстремальны. Однако, керамики системы PZT содержат в своем составе более 50 масс. % свинца – крайне токсичного элемента. Одной из основных задач современного материаловедения является поиск альтернативных экологически чистых пьезоэлектрических материалов, не содержащих свинец, что отвечает требованиям современной законодательной базы [1]. Перспективной основой таких материалов являются керамики бинарной системы $(Na_{1-x}, K_x)NbO_3$ (KNN) вблизи МФГ при x ~ 0.50 [2], которые по своим характеристикам (пьезомодуль d_{33} ~ 80 пКл/Н, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний K_p ~ 0.36) наиболее приближены к PZT – композициям, а ввиду более высокой скорости звука в них – имеют преимущества перед последними при использовании в СВЧ-технике.

Технологические трудности получения сложных ниобиевых оксидов и их твердых растворов (ТР), прежде всего, летучесть щелочных металлов при высоких температурах и гигроскопичность исходных реагентов, во многом были преодолены конструированием систем с участием различных купратов (CuO, $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$, $K_4CuNb_8O_{23}$ и $CuNb_2O_6$) [3-11], введение которых приводит к значительному снижению оптимальных температур спекания, сохранению стехиометрии заданного состава и повышению относительных плотностей керамик.

В связи с вышесказанным целью данной работы явилось построение фазовой диаграммы системы (1-x-z)$NaNbO_3$–x$KNbO_3$–z$CuNb_2O_6$ с x=0.05–0.50, z=0.025-0.075 и выявление особенностей корреляции диэлектрических, пьезоэлектрических и механических свойств ее ТР с фазовой картиной.

Объектами исследования стали керамики системы (1-x-z)$NaNbO_3$–x$KNbO_3$–z$CuNb_2O_6$ с x=0.05–0.50, z=0.025–0.075, полученные твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии [12]. На рис. 1 представлен треугольник Гиббса системы (1-x-z)$NaNbO_3$–x$KNbO_3$–z$CuNb_2O_6$ с обозначенными на нем тремя квазибинарными разрезами с z = 0.025, 0.050 и 0.075 и выделенными фазовыми границами. Разрезы системы расположены параллельно ребру – бинарной системы KNN.

Ренгенографирование выполнялось на приборе ДРОН 3.0 (CoKα – излучение). Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике [13], погрешности измерений

имели следующие величины: $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002\text{-}0.004)$ Å, $\Delta V = \pm 0.05$ Å^3, где a, b, c – линейные параметры, V – объем элементарной ячейки.

Определение относительных диэлектрических проницаемостей поляризованных ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) образцов, коэффициентов электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механической добротности (Q_m) и скорости звука (V^E_1) осуществлялось при комнатной температуре с использованием прецизионного измерителя импеданса Wayne Kerr 6500B в соответствии с ОСТ 11 0444 87. Измерение пьезомодуля d_{33} проводилось при помощи APS d_{33} meter.

Рентгенофазовый анализ показал, что беспримесные ТР со структурой перовскита образуются в ограниченном интервале концентраций: в разрезе I – это $0 \le x \le 0.15$, в разрезе II – $0 \le x \le 0.05$, в разрезе III следы примеси появляются уже при x=0.05. Примесная фаза представляет собой соединение $K_4CuNb_8O_{23}$, которое в ряде работ используется в качестве добавки для повышения плотности образцов на основе KNN, изготовленных как в виде керамики [8, 9], так и монокристаллов [14].

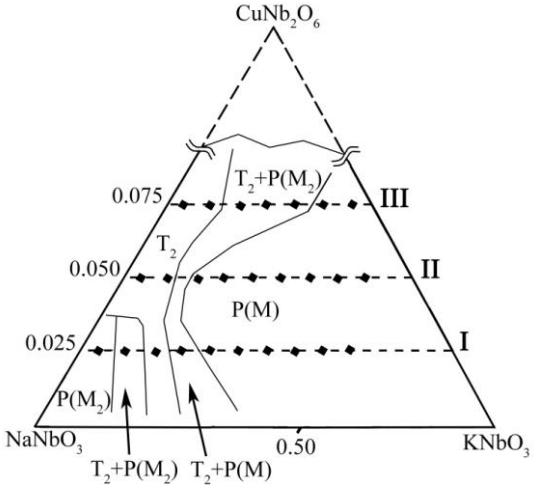


Рис. 1. Треугольник Гиббса системы $(1\text{-}x\text{-}z)NaNbO_3–xKNbO_3–zCuNb_2O_6$ с обозначенными на нем составами и фазовыми границами.

Фазовая диаграмма системы имеет следующий вид (рис. 1). В разрезе I при $0 \le x \le 0.1$ ТР имеют ромбическую (Р) симметрию с моноклинной (М) перовскитной ячейкой - фаза $P(M_2)$ (нижний индекс показывает мультипликацию параметра b М ячейки), в интервале $0.05 < x \le 0.20$ симметрия ТР тетрагональная (Т) с удвоенными параметрами перовскитной ячейки – фаза T_2, а в интервале $0.15 < x \le 0.5$ - ромбическая без удвоения параметра b М ячейки - фаза P(M). Две морфотропные области (МО), в которых происходит изменение симметрии ячейки, расположены в интервалах $0.05 < x \le 0.10$ и $0.15 < x \le 0.20$. В первой из них сосуществуют фазы $P(M_2)$ и T_2, во второй - T_2 и P(M). В разрезе II в интервале $0.05 \le x \le 0.10$ существует фаза T_2, при $x \ge 0.15$ ТР имеют Р (М) симметрию (мультипликация осей перовскитной ячейки в Р области не определялась вследствие присутствия на рентгенограмме линий посторонней фазы), в интервале $0.10<x<0.15$ должна находиться МО, в которой сосуществуют T_2 и P(M) фазы. В интервале $0.15<x\le0.25$ ТР очень неоднородны и представляют собой смесь Р или более низкосимметричных фаз с близкими параметрами ячейки, в интервале $0.25 < x \le 0.35$ сосуществуют две фазы – P(M) и P(M′), отличающиеся параметрами ячейки, при $0.35 < x \le 0.40$ находится однофазная P(M) область, а в интервале $0.40 < x \le 0.45$ наряду с фазой P(M) появляется еще одна фаза, симметрию которой определить не удалось. В разрезе III фазовая диаграмма имеет следующий вид: Т фаза существует в интервале $0.05 \le x \le 0.25$, фаза Р (М) расположена в интервале $0.10 < x \le 0.35$; МО, в которой сосуществуют Т и P(M) фазы, находится в интервале $0.10 < x \le 0.25$. В интервале $0.30 < x \le 0.40$ расположена область, в которой сосуществуют две фазы - P(M) и P(M′). Такое многообразие Р фаз в разрезах II и III можно связать с тем, что в бинарной системе $(1\text{-}x)NaNbO_3\text{-}xKNbO_3$ в интервале $0.20 < x < 0.43$ расположены три МО, в которых сосуществуют P(M) фазы с различной мультипликацией осей перовскитной ячейки [15].

На рис. 2 приведены зависимости основных электрофизических характеристик керамик трех разрезов изучаемой системы от содержания $KNbO_3$ (x).

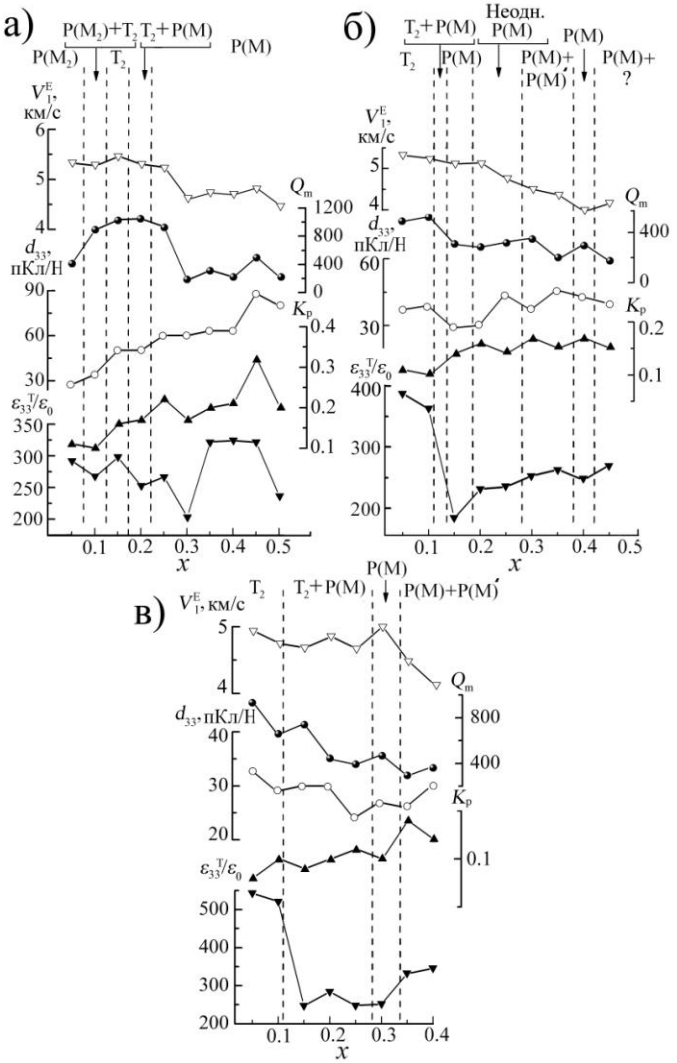


Рис. 2. Зависимости основных электрофизических параметров ТР разреза I (а), разреза II (б) и разреза III (в), изучаемой системы от содержания x.

Видно, что зависимость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (x) ТР разреза I экстремальна с размытым максимумом при x = 0.30-0.50, то есть вблизи предполагаемых (на основании результатов рентгеноструктурных исследований) фазовых границ. Здесь же (при x = 0.45) достигают наибольших значений и пьезоэлектрические параметры K_p и d_{33} (0.32 и 88 пКл/Н, соответственно), что, наряду с минимальными значениями V^E_1, подтверждает высказанное предположение. Тот же факт, что в указанной области концентраций x Q_m – максимальна а не минимальна, как это должно быть в окрестности морфотропной области [16], свидетельствует о приоритетном влиянии на этот параметр рекристаллизационных процессов при спекании соответствующих керамик.

Наблюдаемые эффекты (кроме появления T_2-фазы), связанные с введением в ТР KNN дополнительного компонента $CuNb_2O_6$: возрастание $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ при $x \le 0.1$ с ~300 (разрез I) до ~400 (разрез II) и ~ 500-550 (разрез III) и немонотонное изменение Q_m с резким первоначальным увеличением; могут быть следствием кристаллохимических особенностей ниобата меди. Как говорилось ранее, ионы Cu^{2+} в структуре перовскита могут занимать как A, так и B-позиции. Вхождение ионов Cu^{2+} в A-подрешетку KNN привело бы к появлению избытка кислорода, а в B-подрешетку к его недостатку и, как следствие, к появлению кислородных вакансий. Если исходить только из соответствующих ионных радиусов последний вариант более вероятен. В работах [177] на основании результатов электронного парамагнитного резонанса и расчетов с привлечением теории функционала плотности показано, что при атмосферном давлении будет

развиваться именно такой сценарий. Образовавшиеся кислородные вакансии, являясь источником внутренних электрических полей, тормозят движение доменных стенок (эффект пиннинга), в результате чего происходит усиление сегнетожесткости керамик (повышение Q_m, понижение пьезоэлектрических и диэлектрических параметров) [7, 16], что и наблюдается в ТР разреза I.

Помимо кристаллохимического замещения, при введении $CuNb_2O_6$ наблюдается повышение содержания примесной фазы – $K_4CuNb_8O_{23}$. Указанное соединение имеет невысокую температуру плавления (1050˚С), что способствует образованию жидких фаз при спекании и, как следствие, повышению плотности керамик [18]. Таким образом, электрофизические свойства изучаемых ТР при введении $CuNb_2O_6$ определяются конкурентным влиянием обоих процессов: кристаллохимического замещения (повышение Q_m, понижение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_p и d_{33}) и образования стекольных фаз (увеличение среднего размера зерна, повышение плотности, Q_m и K_p).

В результате проведенных исследований нами были выбраны составы с наилучшим сочетанием пьезоэлектрических и механических параметров для применений в устройствах ультразвуковой техники с $K_p \approx 0.2$, $Q_m \approx 1200$ и $K_p \approx 0.32$, $Q_m \approx 500$.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ № МК-3232.2015.2., МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: темы № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, Задание № 3.1246.2014/К) и ФЦП (Соглашение № 14.575.21.0007).

Литература

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003. Official Journal of the European Union. 2003.V. 37. P. 19.
2. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 289 с.
3. Park H.-Y., Choi J.-Y., Choi M.-K. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2374-2377.
4. Huang R., Zhao Y., Zhang X. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. P. 4018-4021.
5. Tan X., Fan H., Ke S. et al. Mater. Res. Bul. 2012. V. 47**.** P. 4472-4477.
6. Park B. C., Hong I. K., Jang H. D. et al. Mater. Let. 2010. V. 64**.** P. 1577-1579.
7. Li E., Kakemoto H., Wada S. et al. IEEE transact. ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. 2008. V. 55. P. 980-987.
8. Lv Y.G., Wang C.L., Zhang J.L. et al. Mater. Let. 2008. V. 62**.** P. 3425-3427.
9. Hao J., Xu Z., Chu R. et al. Mater. Res. Bul. 2009. V. 44. P. 1963-1967.
10. Yang M.-R., Tsai C.-C., Hong C.-S. et al. J. Appl. Phys. 2010. V. 108**.** P. 094103 (1-5).
11. Yang M.-R., Chu S.-Y., Chan I-H. et al. J. All. Comp. 2012. V. 522**.** P. 3-8.
12. Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Садыков Х.А. Сб-к трудов Перв. Междунар. Междисциплин. Симп. «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива-современность-прогнозы)». Ростов-на-Дону – Б. Сочи. 2012. С. 79-84.
13. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат., 1972. 248 с.
14. Fishe J.G., Ben˘can A., Godnjavec J. et al. J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1657-1663.
15. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Разумовская О.Н. и др. Неорг. Мат. 2003. Т.39. С.187-199.
16. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Новая книга, 2001. Т.1, 2. 900 с.
17. Ebru Er¨unal, Peter Jakes, Sabine K¨orbel et al. Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 184113(1-11).
18. Matsubara M., Yamaguchi T, Sakamoto W. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 1190-1196.

АТОМНЫЙ ГИПЕР-КАГОМЕ ПОРЯДОК В $Na_3Ir_3O_8$

[1]Таланов М.В., [2]Широков В.Б., [3]Таланов В.М.

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
344090 г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@sfedu.ru
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону
344006, г. Ростов-на-Дону, Россия
[3]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
346400 г. Новочеркасск, Россия

В рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрено образование атомного гипер-кагоме порядка в структуре упорядоченной шпинели $Na_3Ir_3O_8$. Установлен критический шестикомпонентный параметр порядка, генерирующий фазовое превращение из прафазы со структурой шпинели в упорядоченную шпинелеподобную модификацию. Исследован структурный механизм образования гипер-кагоме порядка.

Within the framework of the Landau theory of phase transitions the formation of atomic hyper-kagome order in an $Na_3Ir_3O_8$ ordered spinel structure are discussed. The critical six-component order parameter, generating a phase transformation of the parent phase with spinel structure in low symmetry spinel-like modification, is established. The structural mechanism of hyper-kagome order formation is investigated.

Соединения 5d-металлов представляют значительный научный интерес для химии и физики твердого тела, материаловедения. Интерес к этим соединениям резко возрос в последние годы в связи с их необычными физическими свойствами. Действительно, было экспериментально открыто множество экзотических фаз, в том числе Моттовские диэлектрики (кристаллы с диэлектрическими свойствами, происхождение которых связано не с влиянием периодического поля кристаллической решётки, как в обычных диэлектриках или полупроводниках типа Ge и Si, а с сильным межэлектронным взаимодействием) [1-3], топологический изоляторы [4-6], квантовые спиновые жидкости [7-11].

Важной физической причиной особенностей физических и химических свойств соединений 5d-металлов является большее (чем в соединениях 3d-металлов) экранирование валентных электронов. В случае оксидов и солей 3d-металлов, в атомах которых появляются впервые кайносимметричные орбитали[1] (соответственно 3d-орбитали) и отсутствуют внутренние заполненные орбитали той же симметрии, на кривой распределения электронной плотности для этих орбиталей существует единственный максимум. В случае некайносимметричных валентных орбиталей 5d-металлов внутренние максимумы радиального распределения электронной плотности совпадают с аналогичными максимумами заполненных внутренних орбиталей той же самой симметрии. Вследствие этого некайносимметричные электроны испытывают значительно больший эффект экранирования, из-за чего их связь с ядром существенно слабее по сравнению с кайносимметричными 3d-электронами. Это приводит к усилению связи электронов кайносимметричных орбиталей с ядром за счет существенного ослабления эффекта экранирования, уменьшению орбитальных атомных радиусов, повышению потенциалов ионизации и, следовательно, к ослаблению металлических свойств кайносимметричных элементов по сравнению с некайносимметричными.

По этой причине в соединениях 5d-металлов можно ожидать появление основных состояний, существенно отличных от основных состояний соединений 3d-металлов. Особенно

[1] **Кайносимметрия** (происходит от древне греческого. καινός *новая симметрия*) – явление появления в атоме орбитали новой симметрии [12, 13]. Кайносимметричные электронные орбитали в атомах химических элементов появляются впервые по мере увеличения атомного номера; кайносимметричными являются орбитали 1s, 2p, 3d, 4f, 5g.

интересными прогнозируютсяосновные электронно-структурные состояния, возникающие в случае, если 5d-катион находится в узлах геометрически фрустрированной решетки. Антиферромагнитно взаимодействующие спины в узлах такой решетки не могут одновременно удовлетворить все магнитные взаимодействия и, как следствие, макроскопическое вырождение может оставаться в основном состоянии. Наиболее изученными примерами являются фрустрированные структуры с треугольным мотивом в расположении атомов.

Одной из таких структур является $Na_4Ir_3O_8$. Это вещество является единственным примером 3D квантовой спиновой жидкости [14]. В этом соединении атомы иридия Ir и Na образуют две трехмерные сети углами связанных треугольников, названные гипер-кагоме решетками [14-16]. Одна из этих сетей, образованная атомами переходного элемента иридия (находящегося в орбитально вырожденном состоянии), представляет особый физический интерес в связи с существованием декагонов. Декагоны – это металлические нанокластеры с замкнутой непрерывной системой Ir-Ir связей [15-17]. Можно ожидать, что допирование, а также воздействие давления могут привести к сверхпроводимости этого вещества. Близким по химическому составу к $Na_4Ir_3O_8$ является недавно синтезированный поликристалл $Na_3Ir_3O_8$ [11, 18]. Предметом данной работы является теоретико-групповое и теоретическое структурное исследование этого кристалла с целью выявления особенностей его атомного строения. Мы продолжим теоретический поиск кристаллов с предсказанным нами гипер-кагоме атомным порядком, начатый в [15, 16].

Средняя валентность атомов Ir в $Na_3Ir_3O_8$ равна +4.33. Поэтому это соединение может быть рассмотрено как допированный аналог гипер-кагоме спиновой жидкости, образованной Ir^{4+} в структуре $Na_4Ir_3O_8$ [11, 18]. Структура $Na_3Ir_3O_8$ имеет энантиоморфные пространственные группы $P4_132$ или $P4_332$ и представляет собой упорядоченную шпинель [11, 18]. Половина формульной единицы, т.е. $1/2(Na_3Ir_3O_8)$ можно представить как $Na[Na_{1/4}Ir_{3/4}]_2O_4$ что точно соответствует формуле кубической шпинели $A^{8a}[B]_2^{16d}X_4^{32e}$.

В основе проведенного теоретико-группового анализа лежит положение о том, что структура низкосимметричной кубической фазы органично (генетически) связана с исходной структурой кубической шпинели малыми смещениями и изменениями распределения вероятности расположения атомов, т.е фазовым переходом. Основанием такого предположения является то, что пространственная группа симметрии структуры низкосимметричной упорядоченной фазы является подгруппой группы симметрии структуры высокосимметричной фазы, т.е. структуры кубической шпинели.

Для того чтобы теоретически вывести структуру низкосимметричных $P4_132$ ($P4_332$)-фаз шпинелей, установить структурный механизм образования рассматриваемых низкосимметричных модификаций шпинелей и исследовать их термодинамическую устойчивость необходимо установить критический параметр порядка (**ПП**), генерирующий фазовый переход. Анализ показывает, что критическим неприводимым представлением (**НП**), индуцирующим возникновение структуры фазы с экспериментально установленной пр. гр. $P4_132$ или ее энантиоморфной разновидностью $P4_332$, является шестимерное представление $\mathbf{k_{10}}(\tau_1)$ пр. гр. Fd3m (табл.1) [19-21]. Наименования НП даны по Ковалеву [22]: $\mathbf{k_{10}}(\tau_i)$ – звезда волновых векторов $\mathbf{k_{10}}$, i – номер соответствующего НП τ для данной звезды.

Экспериментально установленной фазе $P4_132$ ($P4_332$) соответствует одномерное направление $0\ \varphi\ 0\ \varphi\ 0\ -\varphi$ ($\varphi\ \ 0\ \varphi\ 0\ \varphi\ 0$) в пространстве ПП. Вид параметра порядка $\vec{\varphi}$ отвечает матрицам НП, использованным в [19]. В табл. 1 указан результат расслоения позиций высокосимметричной фазы со структурой шпинели на позиции в низкосимметричной фазе. Например, запись $1(8)$: $3(C_3)$ + $1(24)$: $1(C_1)$ означает, что позиция 32(e) группы Fd3m расслоилась в низкосимметричной фазе с пространственной группой $P4_132$ ($P4_332$) на одну восьмикратную позицию с локальной симметрией $3(C_3)$ и одну двадцатичетырехкратную позицию с локальной симметрией (C_1) (в скобках указана симметрия по Шенфлису).

Таблица 1. Симметрийно-структурная идентификация фазовых состояний, индуцированных НП $\mathbf{k_{10}}(\tau_1)$ пр. гр. Fd3m

$\vec{\varphi}$	G_D	Расслоение позиций, занимаемых атомами в структуре шпинели		
		8(a)	16(d)	32(e)
(0 φ 0 φ 0 -φ) (φ 0 φ 0 -φ 0)	$P4_132$ ($P4_332$)	1(8):3(C_3)	1(4):32(D_3)+ 1(12): 2(C_2)	1(8):3(C_3) + 1(24): 1(C_1)
(φ φ φ φ φ φ)	$R\bar{3}m$	1(4):3m(C_{3v})+1(12):m(C_s)	1(2): $\bar{3}$ m(D_{3d}) +1(6):2/m (C_{2h}) + +1(12): m (C_s)+ 1(12):2(C_2)	1(4):3m(C_{3v})+3(12): m(C_s) + 1(24):1(C_1)
(0 0 0 0 0 φ) (0 0 0 0 φ 0)	$P4_122$ ($P4_322$)	1(16):2(C_2)	2(16): 2(C_2)	2(32):1(C_1)
(0 φ 0 0 φ 0)	$P\bar{4}2_1m$	1(4): mm2 (C_{2v}) + 1(4): $\bar{4}$ (S_4) +1(8): m (C_s)	2(8): m (C_s) +1(16):1(C_1)	4(8): m (C_s) + +2(16): 1(C_1)
(0 0 φ φ 0 0)	Pbmn	1(16): m (C_s)	2(8):2/m(C_{2h}) + 1(16):2(C_2)	2(16): m (C_s)+1(32): 1(C_1)
(φ_1 φ_2 φ_1 φ_2 φ_1 φ_2)	R32	1(4):3(C_3) +1(12):1(C_1)	1(2):32 (D_3) + 3(6):2(C_2) + 1(12):1(C_1)	1(4):3(C_3) + +5(12): 1(C_1)
(φ_1 0 0 φ_2 0 0)	$P2_12_12$	2(4):2(C_2)+ 1(8):1(C_1)	4(8):1(C_1)	8(8):1(C_1)
(0 0 0 0 φ_1 φ_2)	$P222_1$	1(16):1(C_1)	4(8): 2(C_2)	4(16):1(C_1)
(0 φ_1 0 φ_2 0 - φ_1) (φ_1 0 φ_2 0 - φ_1 0)	$P4_12_12$ ($P4_32_12$)	1(16):1(C_1)	2(8): 2(C_2)+ 1(16):1(C_1)	4(16):1(C_1)
(φ_1 φ_1 $\varphi_2\varphi_2$ - φ_1 - φ_1)	C2/m	2(4):m(C_s)+1(8): 1(C_1)	2(2): 2/m (C_{2h}) + 1(4): $\dot{1}$ (C_i) +1(4): m (C_s) + 1(4):2(C_2) + 2(8):1(C_1)	4(4): m (C_s) + 6(8):1(C_1)
(φ_1 0 φ_2 0 φ_3 0)	$P2_12_12_1$	2(8):1(C_1)	4(8):1(C_1)	8(8):1(C_1)
(φ_1 0 φ_2 φ_3 - φ_1 0)	$C222_1$	2(8):1(C_1)	4(4): 2(C_2) + 2(8):1(C_1)	8(8):1(C_1)
(φ_1 φ_1 φ_2 φ_2 φ_3 φ_3)	$P\bar{1}$	4(4):1(C_1)	4(2): $\dot{1}$ (C_i) + 6(4):1(C_1)	16(4):1(C_1)
(φ_1 φ_1 φ_2 φ_3 φ_3 φ_2)	Cm	4(2): m (C_s) +2(4):1(C_1)	4(2): m (C_s) + 6(4):1(C_1)	8(2): m (C_s) + 12(4):1(C_1)
(φ_1 φ_2 φ_3 φ_4 φ_3 φ_4)	C2	4(4):1(C_1)	4(2): 2 (C_2) +6(4):1(C_1)	16(4):1(C_1)
(0 φ_1 0 φ_2 φ_3 φ_4)	$P2_1$	4(4):1(C_1)	8(4):1(C_1)	16(4):1(C_1)
(φ_1 φ_2 φ_3 φ_4 φ_5 φ_6)	P1	8(2):1(C_1)	16(2):1(C_1)	32(2):1(C_1)

Если трансляции примитивной ячейки структуры исходной кубической шпинели обозначить $\mathbf{a_1}$, $\mathbf{a_2}$, $\mathbf{a_3}$, то трансляции примитивной ячейки низкосимметричной фазы будут равны $\mathbf{a_1+a_2+a_3}$, $\mathbf{2a_2}$, $\mathbf{2a_1}$. При этом объем примитивной ячейки в результате фазового перехода Fd3m $\leftrightarrow$ $P4_132$ ($P4_332$) увеличится в 4 раза. Элементарная ячейка упорядоченной $P4_132$ ($P4_332$)-фазы будет содержать восемь формульных единиц.

В отличие от $Na_4Ir_3O_8$, имеющего в качестве прафазы шпинелеподобную гипотетическую структуру состава $[Na_{1/2}Ir_{3/2}]^{16(d)}[Na_{3/2}]^{16(c)}O^{32(e)}{}_4$ с пространственной группой Fd3m, прафазой для рассматриваемой структуры является структура кубической шпинели (пр. группа Fd3m). Многие низкосимметричные $P4_132$ ($P4_332$)-модификации шпинелей образуются в результате реальных фазовых переходов. Но структура $Na_3Ir_3O_8$ не претерпевает фазовых переходов вплоть до 5К [18]. Поэтому ее можно рассматривать как результат гипотетического фазового перехода из структуры прафазы (кубической Fd3m-шпинели).

Структурный механизм образования низкосимметричных модификаций кристаллов определяется упорядочением и смещениями атомов в структуре исходной фазы. Критическое НП $k_{10}(\tau_1)$ входит в механическое представление, построенное на позициях 8(a), 16(d) и 32(e), структуры кубической Fd3m-шпинели и в перестановочное представление, построенное на позициях 16(d) и 32(e) [20, 21, 23-29]. Это означает, что структура низкосимметричной упорядоченной $P4_132$ ($P4_332$)-фазы шпинели формируется в результате смещений всех типов атомов, упорядочения октаэдрических катионов и анионов. Наряду с бинарным упорядочением катионов в октаэдрической подрешетке (тип порядка 1:3) происходит бинарное упорядочение и анионов (тип порядка также 1:3). Если анионы образованы одним и тем же химическим элементом, то они становятся в низкосимметричной фазе кристаллографически неэквивалентными. Расчетная структурная формула $P4_132$ ($P4_332$)-фазы имеет следующий вид: $A^{8(c)}{}_2B^{4(в)}\ B`^{12(d)}{}_3X^{24(e)}{}_6X`^{8(c)}{}_2$. В приложении к структуре $Na_3Ir_3O_8$ эта теоретическая формула может быть переписана следующим образом: $Na^{8(c)}{}_2[Na^{4(в)}Ir^{12(d)}{}_3]O^{24(e)}{}_6O`^{8(c)}{}_2$. Расчетная структура $Na_3Ir_3O_8$ показана на рис. 1. Найденные расчетным путем вайковые позиции атомов в упорядоченной шпинели согласуются с данными рентгеноструктурных исследований [18].

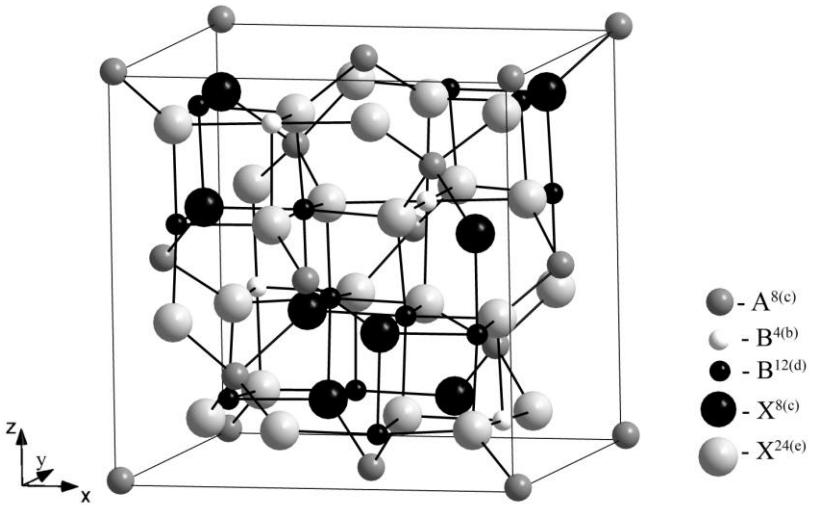


Рис.1. Идеализированная модель структуры упорядоченной $P4_332$-фазы (без учета смещений атомов).

Атомы $Na^{4(в)}$ и $Ir^{12(d)}$) в структуре $Na_3Ir_3O_8$ образуют так называемую пирохлорную подрешетку в структуре упорядоченной шпинели. Гипер-кагоме порядок формируют атомы иридия $Ir^{12(d)}$ (рис.2). Для структур с пространственными группами $P4_132$ и $P4_332$ возможны две хиральные системы гипер-кагоме атомного порядка.

Таким образом, уникальный атомный гипер-кагоме порядок существует не только в структуре $Na_4Ir_3O_8$, но и в структурах рассматриваемых $P4_132$ и $P4_332$-фаз $Na_3Ir_3O_8$ - шпинелей. Отметим, что впервые этот тип атомного порядка был теоретически был предсказан еще в работе [30] (сравни рис.1b теоретического прогноза в [30] с рис. 1c, d [14], а также с рис.1 данной работы).

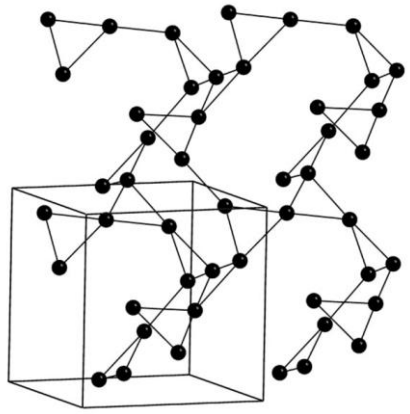


Рис. 2. Гипер-кагоме атомный порядок в структуре $Na_3Ir_3O_8$. Сеть углами связанных треугольников $[Ir^{12(d)}{}_3]_n$ образует гипер-кагоме атомный порядок.

Мы полагаем, что исследование твердых растворов на основе $Na_3Ir_3O_8$, а также исследование этих веществ под давлением могут привести к новым классам сверхпроводников.

Некоторые результаты этой рабрты были получены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (Таланов М.В., Федеральная программа: государственный контракт No. 14.575.21.0007; тема 213.01-11/2014-21, 3.1246.2014/K, 213.01-2014/012-B).

Литература

1. Kim B. J., et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. 101. 076402.
2. Kim B. J., et al. // Science. 2009. 323. 1329.
3. Moon S. J., et al // Phys. Rev. Lett. 2008. 101. 226402.
4. Shitade A et al // Phys. Rev. Lett. 2009. 102. 256403.
5 Kim H.-S et al. // Phys. Rev. Lett. 108. 2012. 106401.
6. Kim H.-S et al. // Phys. Rev. B 87. 2013. 165117.
7. Chaloupka J, Jackeli G., Khaliullin G. // Phys. Rev. Lett. 2010. 105. 027204.
8. Singh Y, et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. 108, 127203.
9. Chaloupka J, Jackeli G., Khaliullin G. // Phys. Rev. Lett. 2013. 110. 097204.
10. Cao G., et al. // Phys. Rev. B 88, 220414(R) (2013).
11. Takayama T. et al. // arXiv:1311. 2885.
12. Щукарев С.А. // Журн. общей химии. 1977. Т.42, вып. 2. С. 246.
13.Лебедев В.И. //Геохимия. –1989. – N7. – С.915–924.
14. Okamoto Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. 99. 137207.
15.Talanov V. M., Shirokov V. B., Talanov M. V. // Acta Cryst. 2015. A71. 301-318.
16.Talanov M. V., Shirokov V. B., Talanov V. M. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2015, 6 (3), P. 442.
17.Bergholtz, E. J. et al. // (2010). Phys. Rev. Lett. 105, 237202.
18.Takayama T. et al. // Sci. Rep. 2014. 4. 6818
19. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. С. 847.
20. Talanov V.M, Shirokov V.B. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P.595.
21. Talanov V.M, Shirokov V.B. //Acta Cryst. A. 2014. V. A70. P. 49.
22. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 155 с.
23.Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
24. Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1989. - Т. 25, N 6. С. 1001
25. Таланов В.М. // Ж. Структ. Химии. 1986. 2. P. 172{176.
26. Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26, N 11. С. 2428.
27. Таланов В.М. // Кристаллография. 1996. Т. 44, N 6. С. 979.
28.Таланов В.М., Широков В.Б. //Кристаллография. 2013.Т.58, N2. С. 296.
29. Таланов В.М., Широков В.Б., Иванов В.В., Таланов М.В //Кристаллография. 2012. Т.58, N1. С.80.
30. Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V.162. P. 339

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ФАЗ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ Pr В КЕРАМИКАХ $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$.

С.В. Титов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, С.И. Шевцова, В.В. Титов, А.П. Ковтун, Л.А. Резниченко.

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

Аннотация: Керамические образцы номинальных составов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ для 0,00 <x <0,20 были получены методом твердофазного синтеза. Изучена последовательность изменений структуры керамических объектов при увеличении содержания Pr в твердом растворе. На основе полученных результатов уточнена фазовая диаграмма $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ в области 0,00 <x <0,20. Также определялись изменения качества кристаллической структуры и мультифрактальных параметров зеренной структуры керамик. Обсуждается применение полученных результатов при разработке новых материалов для магнитоэлектрических преобразователей.

PHASE TRANSITIONS AND COEXISTENCE OF PHASES VERSUS Pr CONTENT IN $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ CERAMICS.

S.V. Titov, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, V.A. Aleshin, S.I. Shevtsova, V.V. Titov, A.P. Kovtun, L.A. Reznichenko.

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

Annotation:. Ceramics of nominal composition $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ for 0,00 <x <0,20 were obtained by solid-phase synthesis. Sequence to changes in the structure of ceramics with increasing content of Pr was studied. On the basis of these results was verified by the phase diagram of $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ in 0,00 <x <0,20. The changes of the multifractal parameters of the grain structure were determined also.The results obtained were used in elaboration of new materials for magnetoelectric converters.

Введение

Феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) в настоящее время является самым известным и изученным представителем класса сегнетомагнетиков. Он обладает высокими температурами сегнетоэлектрического (Tc = 810°C) и антиферромагнитного (T_N = 370°C) переходов, что определяет BFO как наиболее удобный объект экспериментального изучения. BFO является перспективной основой для создания высокоэффективных магнитоэлектрических материалов. Сегнетомагнетики лишены ряда недостатков материалов для магнитоэлектрических преобразователей, которые используются в настоящее время. Это потери на вихревые токи, увеличение омических потерь, разогрев и перегорание элементов, сложность в изготовлении. Значительное улучшение физических свойств твердых растворов (ТР) на основе BFO наблюдается при замещении ионов висмута ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к последовательности изменения структурных фаз. Лучшие значения электромеханических свойств наблюдаются вблизи фазовых границ ТР [1,2].

Цель предпринятого исследования – выявление механизмов реорганизации структуры керамик BFO на различных масштабных уровнях при увеличении содержания редкоземельных элементов в твердом растворе. Такая информация является основой для поиска новых сегнетомагнитных материалов с оптимальными диэлектрическими и магнитными характеристиками.

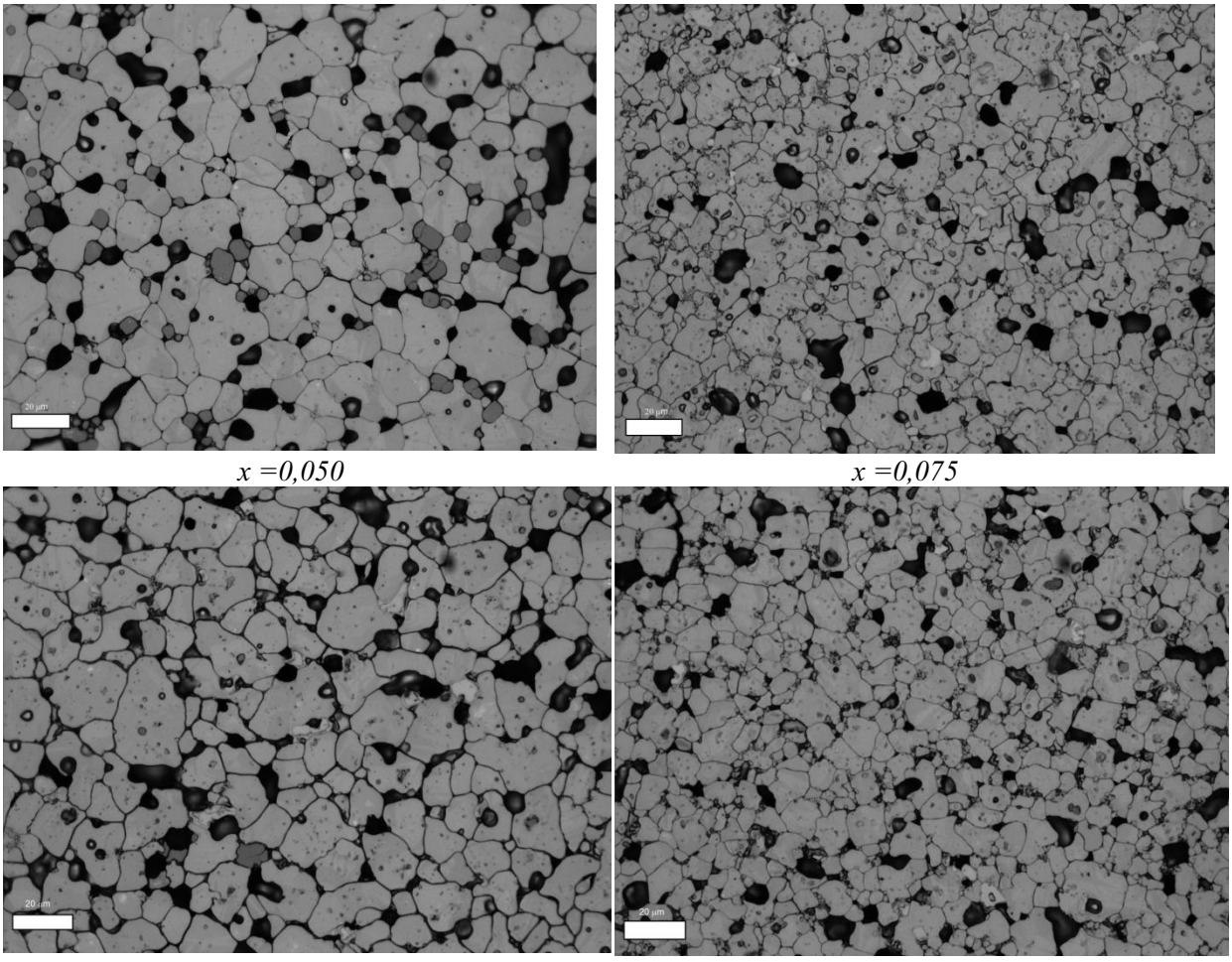
Эксперимент

ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$, для 0,00 ≤ x ≤ 0,20 с малым шагом по x (Δx = 0,010 для 0,09 ≤ x ≤ 0,15 и Δx = 0,025 для остальных составов) был получен по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием. Методом порошковой рентгеновской дифракции проведен рентгеноструктурный анализ ТР. Работа выполнялась на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием Co_{K_α} излучения. Определяли фазовый состав, параметры перовскитной ячейки, микродеформации $\Delta d/d$ и плотности керамик.

Исследование элементного состава объектов выполнено на модернизированном растровом электронном микроскопе Камебакс-микро с WDS аналитической системой. Выявление микроструктуры производилось термическим травлением. Зерна керамик наблюдались на оптическом микроскопе отраженного света в обычном и поляризованном свете, с увеличением от 200 до 1050. Для мультфрактального исследования с помощью компьютерной обработки изображения выделялась чистая сетка границ зерен керамики. На цифровом изображении сетки проводился расчет мультифрактальных параметров по методике [3]. Рассчитаны мультифрактальные спектры $f(\alpha(q))$ и спектры размерностей (энтропий) Реньи D_q, параметры однородности меры носителя f_∞ и упорядоченности Δ_∞ в диапазоне степеней от -40 до +40.

Результаты и обсуждение

Оптические исследования, рентгенофазовый анализ и микрозондовый анализ состава полученных керамик показали, что беспримесными можно считать образцы начиная с концентрации Pr в номинальном составе $x \geq 0.12$. В остальных образцах присутствовали промежуточные соединения: $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. При модифицировании $BiFeO_3$ другими РЗЭ, такими, как La, Nd, Sm, Eu, Gd нами замечено, что с увеличением концентрации РЗЭ как правило происходит постепенное уменьшение количества $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. В керамиках $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ содержание примесных фаз с ростом x уменьшается немонотонно. Наименьшее количество примесей присутствует в ТР с x= 0.075 и x= 0.09. На изображениях зеренной структуры керамик, примеси визуально отличаются по цвету и форме зерен (рис.1). Анализ дифракционных



x =0,050 *x =0,075*

x =0,090 *x =0,130*

Рис.1 Зеренная структура керамик. Серые зерна более прямоугольной огранки - примеси $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$

отражений показал, что при увеличении *x* происходит следующая смена фаз (рис. 2): в интервале $0 \leq x \leq 0.05$ существует только ромбоэдрическая (R) фаза (группа R3c) , в интервале $0.05 < x \leq 0.075$ расположена область сосуществования R и двух ромбических фаз – O_2 типа $PbZrO_3$ (группа Pnam) и O_1 типа $GdFeO_3$ (группа Pnma), содержание последних не превышает 10 %.

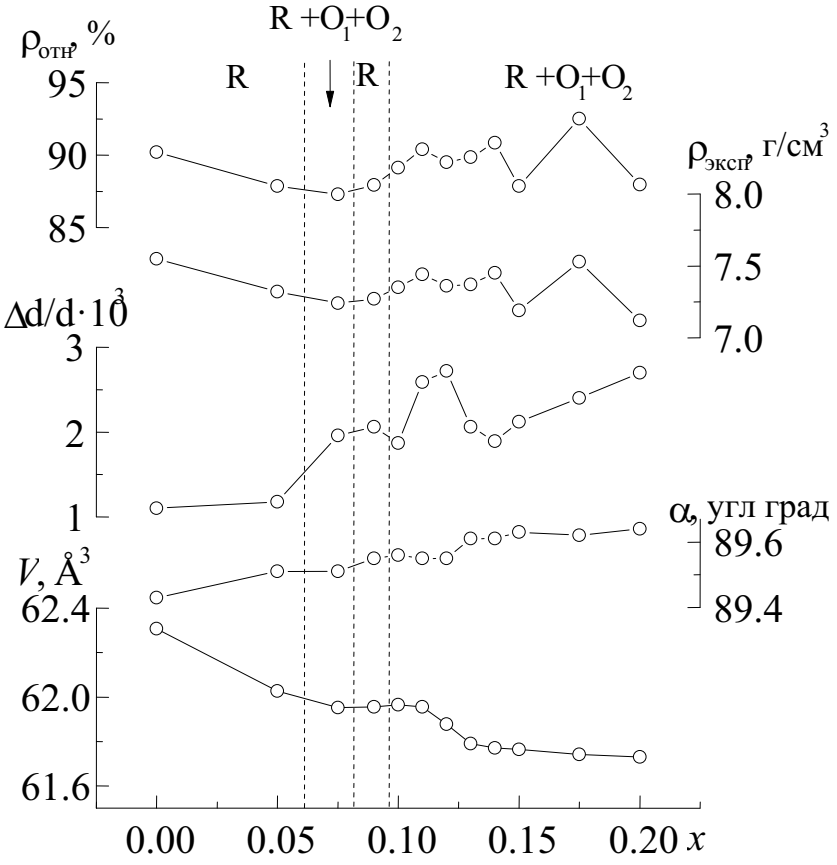
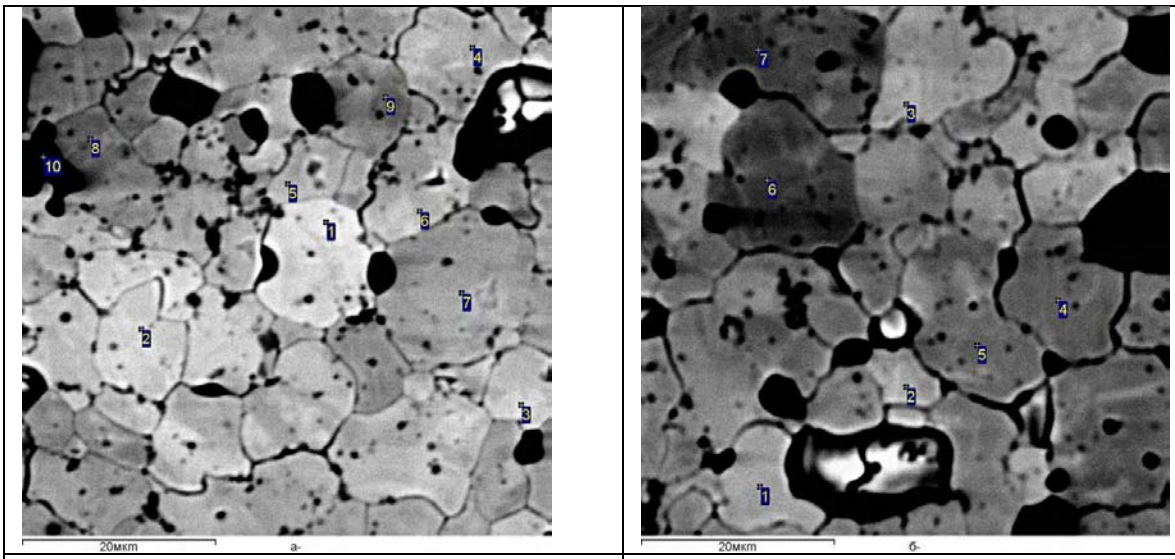


Рис. 2. Зависимости углового параметра, α, экспериментального объема, *V*, ромбоэдрической ячейки, микродеформации, Δd/d, экспериментальной, $\rho_{эксп}$, и относительной, $\rho_{отн}$, плотностей, керамики ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ от *x*.

При $0.075 < x \leq 0.09$ вновь появляется чистая R фаза. В интервале $0.09 < x \leq 0.20$ сосуществуют 3 фазы R, O_2, O_1. В этом интервале содержание R фазы наибольшее до $x = 0.20$. Концентрация и соотношение O_2 и O_1 фаз в этом интервале непостоянны и колеблются от минимума при x=0.13 до максимума при x=0.20. Появление R фазы внутри области сосуществования фаз коррелирует с данными работ [4,5], в которых исследовалась последовательность структурных переходов в ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ [4] и $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ [5] при изменении концентрации РЗЭ ионов и температуры. В [4] в ТР с x=0.16 и 0.185 при увеличении температуры обнаружены фазовые переходы $R+O_2 \rightarrow R \rightarrow O_1$. R фаза в первом ТР существует в интервале 350-530°С, во втором – в интервале 450-500 °С. В [5] также отмечается уменьшение количества R фазы с ростом температуры в двухфазном ($R+O_2$) ТР с x=0.125, а в узком температурном интервале 380-410 °С в нем обнаружено трехфазное $R+O_2+O_1$ состояние. В [6, 7] мы высказали предположение о единой природе концентрационных и температурных фазовых переходов в ТР, обусловленной реальной (дефектной) структурой объектов. Выявленная в данной работе последовательность концентрационных фазовых переходов, аналогичная температурным переходам [4], подтверждает справедливость нашего предположения.

Электронно-зондовый микроанализ показал, что керамики с $0 < x \leq 0.050$ представляют собой твердые растворы, с содержанием Pr, близким к номинальному. В керамиках с $x = 0.075$ наблюдается сосуществование зерен (рис. 3, таблица 1), с содержанием Pr от 4 до 7%. При $x = 0.090$ Pr равномерно распределен в зернах керамики с концентрацией 6-7%. При $x = 0.10$ мы

снова наблюдаем сосуществование зерен с содержанием Pr от 5 до 9% и малые области состава $Bi_{0,70}Pr_{0,30}FeO_3$. Далее для $0.010 < x \leq 0{,}20$ картина принципиально не изменяется. Интервал



a b

Рис.3. Изображение керамики $Bi_{0,935}Pr_{0,075}FeO_3$ в отраженных электронах в растровом электронном микроскопе . «Точки» – области анализа, см. табл.1

Таблица 1.

Соотношения содержания анализируемых элементов и предполагаемый состав в областях анализа (рис.3)

Рис.3, область	%, ат. Bi	Pr	Fe	O	
					Нормировано на ***(Bi+Pr)***->1
a,7	19.4	0.8	18.7	61.1	$(Bi_{0.96}Pr_{0,04})Fe_{0.94}O_{3,1}$
a,3	18.7	0.9	18.5	62.0	
b,2	18.7	0.9	18.4	62.0	
a,4	18.9	0.9	19.1	61.1	
b,7	18.6	0.9	18.8	61.7	
a,5	19.0	1.0	18.4	61.6	
b,5	18.9	1.0	18.4	61.8	
a,6	18.9	1.0	18.8	61.3	
b,3	18.3	1.0	18.2	62.5	
a,8	19.6	1.0	19.2	60.2	
b,6	19.0	1.0	19.4	60.6	
a,1	18.2	1.1	18.3	62.4	
b,4	18.8	1.1	19.3	60.8	
a,9	18.6	1.4	19.1	61.0	$(Bi_{0.93}Pr_{0,07})Fe_{0.94}O_{3,1}$
a,2	18.9	1.4	18.8	60.9	
b,1	18.1	1.4	18.5	62.0	

сосуществования различных концентраций Pr в твердом растворе сдвигается в сторону больших концентраций. При $x = 0.20$ появляются участки состава $Bi_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$.

Таким образом, в области номинальных составов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ для $0.05 < x \leq 0.20$ не происходит непрерывного образования твердого раствора замещения.

С учетом приведенных выше данные о структуре, можно сделать предположение об образовании твердых растворов при модифицировании феррита висмута прозедиумом по следующей схеме (рис.4). По нашему мнению, в составах с $0 < x \leq 0.050$ происходит образование твердых растворов внедрения SS_1 , R-симметрия ячейки BFO при это не изменяется. Начиная с

x = 0. 075 образуется устойчивый твердый раствор, либо соединение, примерного состава $Bi_{0,93}Pr_{0,07}FeO_3$ (SS_2) с R-симметрией. Далее этот продукт, образует с SS_1 твердые растворы SS_3 с O-симметрией. Следующей устойчивой точкой является точкой является состав $Bi_{0,70}Pr_{0,30}FeO_3$ (SS_4). Этот состав образует с предыдущими твердые растворы SS_5 с O-симметрией. Следующая особая точка - $Bi_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$ (SS_6) образует с предыдущими твердые растворы SS_7 с O-симметрией.

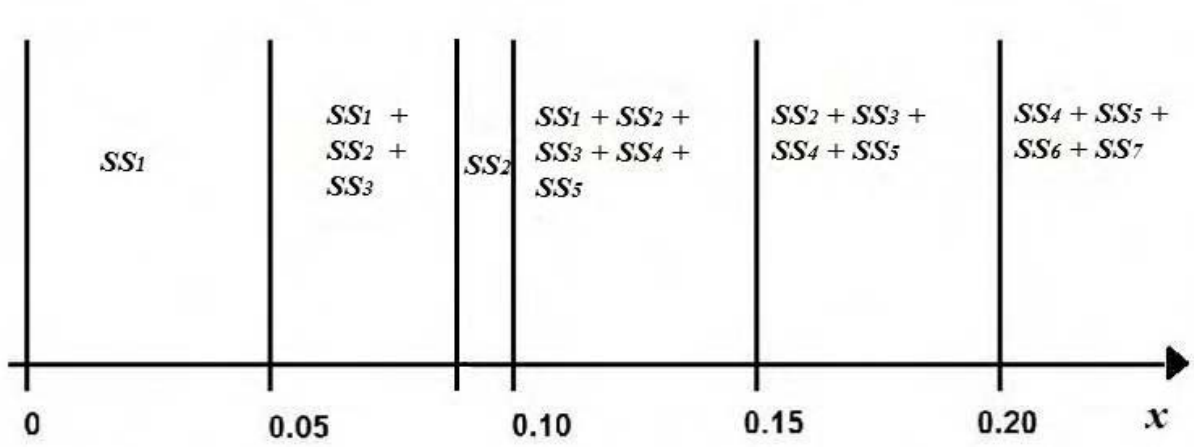


Рис.4 Схема образования ТР в керамиках $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$

При модифицировании происходят как изменения параметров, микродеформации и объема элементарной ячейки, так и реорганизация структуры на мезоскопическом и макроскопическом масштабных уровнях. Поведение мультифрактальных параметров показано на рис. 5.

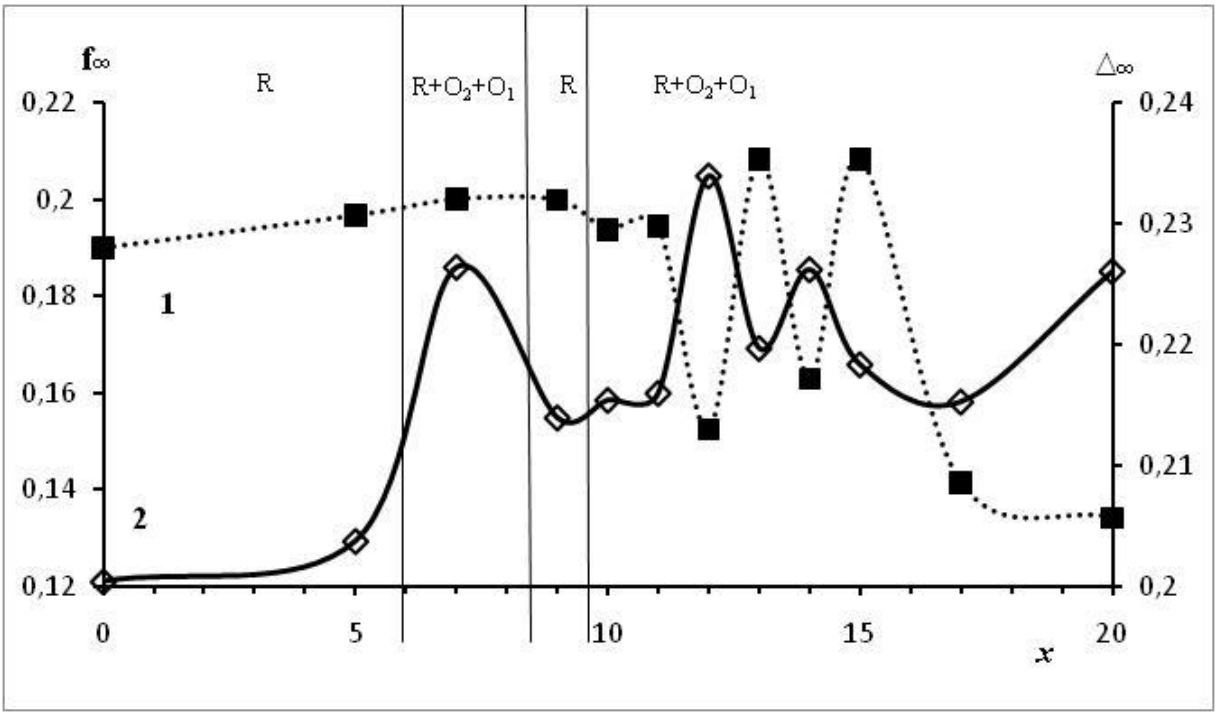


Рис.5 Мультифрактальные параметры f_∞ (сплошная линия) и Δ_∞ при увеличении концентрации Pr в керамиках.

В однофазных областях наблюдаютсяснижения параметра однородности f_∞, которые обусловлены повышенными механическими напряжениями на уровне микроструктуры керамического объекта. Распад системы на три фазы способствует их релаксации. При дальнейшем росте x f_∞ и Δ_∞ изменяются периодически. Такое поведение отражает изменения количественных соотношений ромбоэдрической и орторомбических фаз в керамическом объекте. Зависимость микродеформации $\Delta d/d(x)$ для R фазы имеет два максимума при x=0.09 и x=0.12, разделенных небольшим минимумом при x=0.10 (рис.2). Слабая корреляция поведения $\Delta d/d$ с f_∞ связана с многофазностью системы и наличием примесей $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. С этим же, по видимому, связана и слабая чувствительность параметра упорядоченности Δ_∞ к фазовым изменениям до $x \geq 0.12$. Поведение мультифрактальных параметров и $\Delta d/d$ в области x >0.11 показывает, что увеличение количества R фазы в ТР больше способствует созданию напряжений на уровне зеренной структуры, чем рост микродеформации ячейки R фазы.

Поведение мультифрактального параметра однородности f_∞ - тренд снижения - указывает, что наиболее оптимальное состояние для проявления повышенной чувствительности к внешнему воздействую микроструктура образцов имеет в интервалах x = 0,07-0,08; 0,12-0,13; и 0,14-0,15. В первом и втором интервалах фазы, с большой вероятностью, сосуществуют в виде микрообластей в пределах одного зерна. В последнем интервале вероятность их пространственного разделения становится выше, поэтому он является менее перспективным для получения максимального диэлектрического отклика. Однако в интервале $0.07 < x \leq 0.08$ керамика содержит примесные фазы, что является препятствием к дальнейшей разработке материала. Таким образом, потенциально, интервал $0.05 < x \leq 0.20$ представляется наиболее перспективным. Прояснить этот вопрос помогут диэлектрические исследования керамик, которые проводятся нами в настоящие время.

Заключение

Керамики ТР BFO, модифицированные Pr, при $0,05< x \leq 0,20$ как правило представляют собой сложную многофазную систему. По результатам исследования можно выделить три области составов ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$, перспективных для получения максимального диэлектрического отклика. Это составы с x = 0,07-0,08; 0,12-0,13 и 0,14-0,15. Области являются многофазными, содержат минимальное количество примесей. Мультифрактальные характеристики микроструктуры в этих областях указывают на возможность высокой чувствительности материала к внешним воздействиям. Выявленные механизмы влияния Pr, как одного из перспективных модификаторов, на структуру керамического BFO расширяют возможности управления процессами получения новых магнитоэлектрических материалов.

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)

Литература

1. D.A. Rusakov, A.M. Abakumov, K. Yamaura, A.A. Belik, G. VanTendeloo, E. Takayama-Muromachi. Chem. Mater. 2011, vol. 23, 285-292
2. I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, O.S. Mantytskaya, N.V. Tereshko, V.N. Shut. J. Am.Ceram. Soc. 2011, vol. 94, 4502-4506
3. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов/ Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. 116с
4. Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, M. Tovar, //ФТТ, 2014, том 56, вып. 4, с. 673-678.
5. Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, Е. Ефимова, М.В. Силибин, Г.М. Чобот, E. Willinger//ФТТ, 2014, том 56, вып. 11, с. 2191-2196
6. Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1469-1475.
7. Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 958-965.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$

В.Г. Троценко[1], В.И. Торгашев[1], А.А. Буш[2], Ю.И. Юзюк[1].
[1]*Южный федеральный университет, Физический факультет, ул. Зорге, 5, Ростов-на-Дону, Российская Федерация*
[2]*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Российская Федерация*
e-mail: vasiliytrotsenko@live.ru

Методами комбинационного рассеяния света и дифракции рентгеновских лучей исследованы керамические образцы $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ с шагом по концентрации $\Delta x = 0.1$. Для растворов в концентрационном интервале $0,1 < x < 0,4$ проведены температурные исследования (80 - 1000K) с целью обнаружения фазовых переходов. Используя метод СЭМ, получены изображения поверхности образцов всех составов с высоким (до 1 нм) пространственным разрешением. Продемонстрировано формирование для всех составов $0 \le x \le 0,9$ непрерывной серии твердых растворов со структурой перовскита (или его производных).

RAMAN SCATTIRING AND STRUCTURAL STUDY OF $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ SOLID SOLUTIONS

V.G. Trotsenko[1], V.I. Torgashev[1], A.A. Bush[2]. Yu.I. Yuzyuk[1].
[1]*Southern Federal University, Faculty of Physics, 5 Zorge str., Rostov-on-Don, Russian Federation,*
[2]*Moscow State Technical University of Radio engineering, Electronics and Automation, Moscow, Russian Federation*
e-mail: vasiliytrotsenko@live.ru

Ceramic samples of $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ with a concentration step $\Delta x = 0.1$ have been studied by methods of Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The temperature investigations (80 - 1000K) were carried out to detect phase transitions for all solutions in the concentration region $0,1 \le x \le 0,4$. Images of the surface samples of all compositions have been obtained using scanning electron microscope (SEM) with high (up to 1 nm) spatial resolution. It was demonstrated that a continuous series of solid solutions with the structure of perovskite (or its derivatives) is formed for all compositions in the concentration region $0 \le x \le 0,9$.

Феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) представляет собой материал, который при комнатной температуре одновременно является сегнетоэлектриком ($T_C \sim 830^\circ C$) и обладает магнитным упорядочением, который представляет собой G-типа антиферромагнетизм ($T_N \sim 370^\circ C$) с пространственно модулированной спиновой структурой [1]. Для того чтобы придать материалу $BiFeO_3$ слабый ферромагнетизм его допируют ионами двухвалентных металлов, таких как Pb, Sr, Ca [2]. Настоящая работа посвящена исследованию структурных концентрационных фазовых превращений и температурных фазовых переходов в системе $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ для диапазона $0 \le x \le 1$ методами КРС и дифракции рентгеновских лучей.

Керамические образцы для исследований были получены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. В качестве исходных компонентов использовали оксиды Bi_2O_3, Fe_2O_3 и карбонат $CaCO_3$. Морфология определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (FE-SEM Zeiss SUPRA 25). Рентгеновский фазовый анализ полученных образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-4 (λCuK_α или λCoK_α излучение). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ нм) и регистрировались спектрометром Renishaw, оснащенным фильтром NExT (Near-Excitation Tuneable filter) для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм.

Образцы в основном состоят из агломератов кристаллитов размером до 5 мкм, между которыми имеются вкрапления более мелких частиц. Кристаллиты имели различимую огранку

(см. рис. 1). Обнаруженное на микрофотографиях большое количество пор в исследуемой керамике свидетельствует о низкой плотности полученных таблеток.

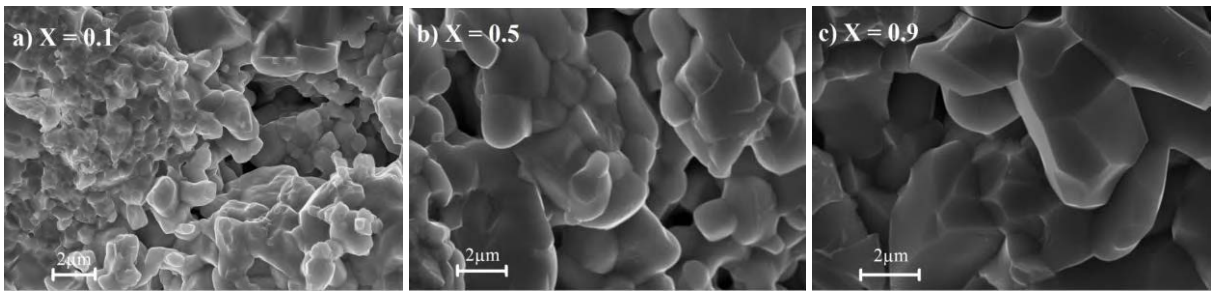


Рис. 1. SEM – микрофотография скола $Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$ (a), $Bi_{0.5}Ca_{0.5}FeO_3$ (b) и $Bi_{0.1}Ca_{0.9}FeO_3$ (c)

Результаты рентгенофазного анализа (РФА) (рис. 2) показали, что образование твердых растворов $(Bi_{1-x}Ca_x)FeO_y$ со структурой перовскита происходит вплоть до $x = 0.9$, в образцах с $x = 0 – 0.9$ эти твердые растворы являются основной фазой. Параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке для образца $BiFeO_3$ ($a=\sqrt{2}\,a_p$ =5.601Å, $c=2\sqrt{3}\,a_p$ =13.718 Å, где a_p=3.965 Å – параметр псевдокубической ячейки) мало отличаются от литературных данных [3]. При этом на дифрактограмме образца $BiFeO_3$ присутствовали рефлексы от примесных фаз $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ [4]. Образцы с $0.7 \le x < 1$ содержали примесную фазу $CaFe_2O_4$ [5], количество которой увеличивается с ростом x до 0.9; образец с x=1 состоял из фазы $Ca_2Fe_2O_5$ со структурой браунмиллерита [6] и фазы $CaFe_2O_4$.

На рис. 2 представлены зависимости размеров элементарной ячейки твердых растворов от задаваемого в шихте их состава. В области $0 \le x \le 0.2$ твердые растворы характеризуются ромбоэдрической симметрией структуры, подобной структуре $BiFeO_3$. Увеличение содержания Ca в образцах вызывает уменьшение параметра a, указывая на то, что ионы Ca входят в элементарную ячейку с сохранением структуры перовскита. В области $0.3 \le x \le 0.9$ с ростом содержания Ca размер псевдокубической элементарной ячейки a продолжает уменьшаться по близкому к линейному закону.

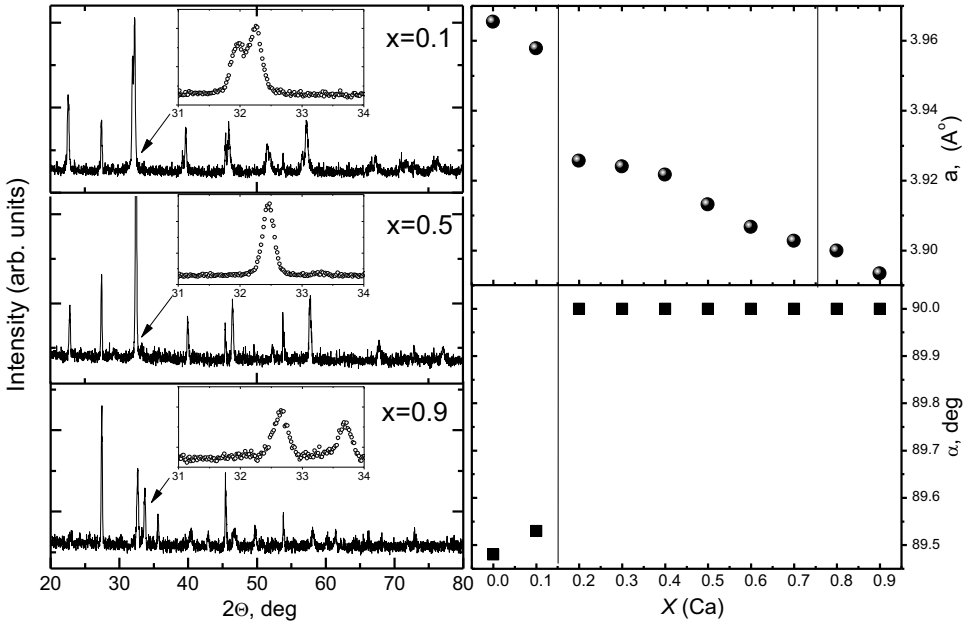


Рис. 2. Рентгенограммы керамических образцов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$, полученные при комнатной температуре, и зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации кальция.

На рис.3 представлены характерные КРС отклики для всех составов системы $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$. Выбор различных точек на поверхности исследовавшихся керамических образцов с x<0.3

позволил зафиксировать все моды, предсказываемые фактор-групповым анализом для группы *R*3*c* [7]. Характерный для ромбоэдрического $BiFeO_3$ мультиплет в области 60 – 200 $см^{-1}$ сильно ослаблен в составе с x=0.3 и не наблюдается для состава с x=0.4. Для всех образцов с 0.4 < x < 0.9 отсутствуют добротные линии, характерные для спектров первого порядка, поэтому мы делаем вывод о сильной разупорядоченности структуры с симметрией близкой к кубической. Спектральное распределение резко изменяется для составов с $x \geq 0.9$. Кроме отклика, характерного для образцов с $0.4 < x < 0.9$, в образце $x = 0.9$ присутствуют кристаллиты, дающие новый вид спектрального распределения, соответствующий составу $CaFe_2O_4$ [8]. В спектрах КРС, полученных от разных кристаллитов образца с x=1 полностью отсутствует отклик, характерный для x<0.9. Однако зарегистрированы спектры, соответствующие композициям $CaFe_2O_4$ и $Ca_2Fe_2O_5$ [6].

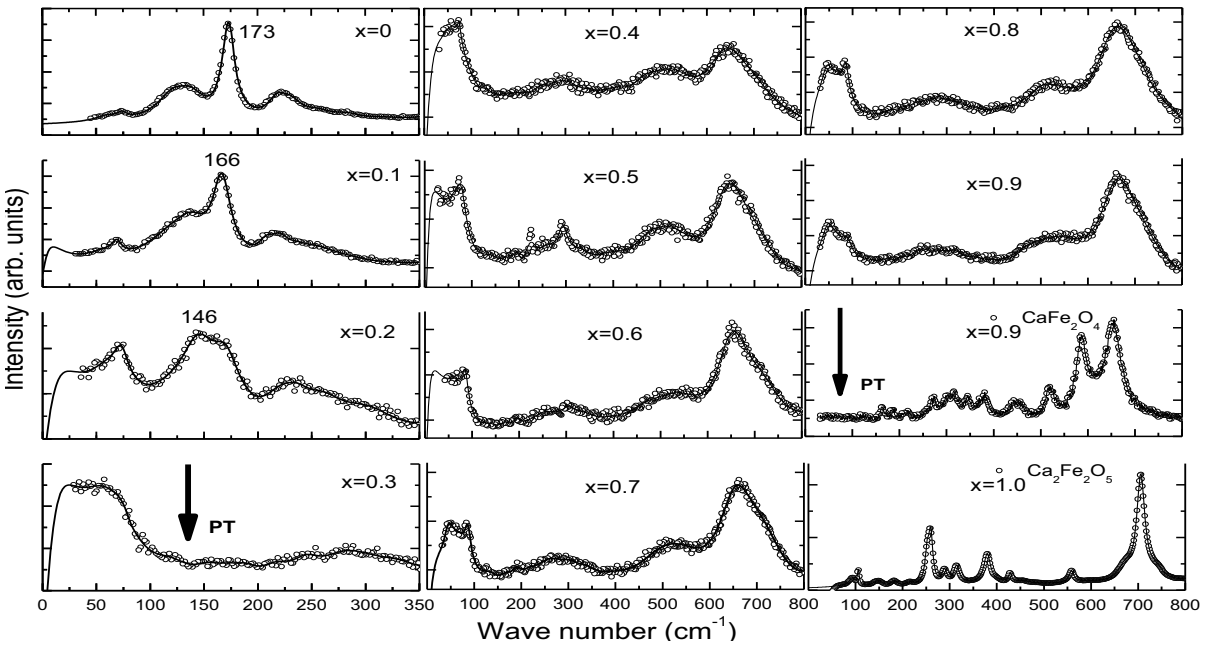


Рис. 3. Эволюция низкочастотной области спектров КРС твердых растворов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_3$ в области первого и второго концентрационного фазового превращения. Кружки –эксперимент, линии – подгонка моделью независимых осцилляторов с затуханием.

Обнаружено наличие температурного фазового перехода с изменением симметрии в образцах (Рис. 4). Спектральный отклик, соответствующий ромбоэдрической фазе (область 60 – 200 $см^{-1}$) постепенно ослабевает при повышении температуры. Резонансная структура исчезает, наблюдается распределение, характерное для плотности фононных состояний. Область температур при которых происходит трансформация спектрального отклика перемещается в сторону более низких температур при увеличении концентрации кальция. Отметим, что изменения спектров КРС происходит постепенно в широком диапазоне температур. Мы предполагаем, что область сосуществования фаз является достаточно большой и вероятно связана с существенным градиентом по концентрации кальция в кристаллитах.

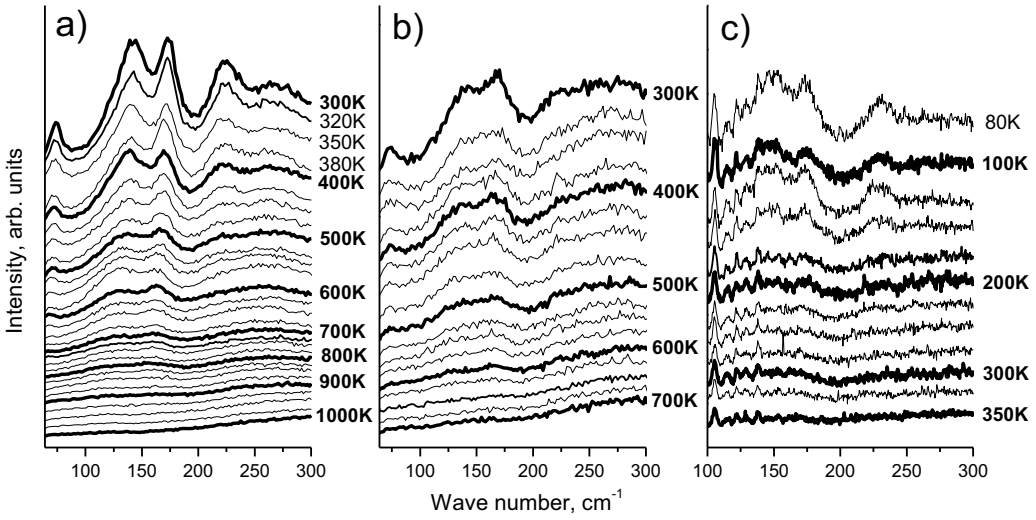


Рис. 4. Температурная эволюция спектров КРС твердого раствора $Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$ (a), $Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$ (b) и $Bi_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3$ (c)

Показано, что в двух концентрационных областях, $0.1 < x < 0.2$ и $0.8 < x < 0.9$, имеют место структурные фазовые превращения с изменением симметрии $R3c \leftrightarrow Pm\bar{3}m$ и $Pm\bar{3}m \leftrightarrow$ ромбические фазы $Ca_2Fe_2O_5$ и $CaFe_2O_4$ (распад раствора). Установлено, что динамический спектральный отклик твердых растворов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ в фононной области частот следует рассматривать как суперпозицию отклика кубического перовскита и откликов, вызванных флуктуациями состава. Отмечено, что в исследованных растворах температура структурных изменений, вызванных фазовым переходом, понижается с увеличением концентрации кальция.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант No.13-02-12416 ofi m2.

Список литературы

1. A.J. Jacobson, B.E..F. Fender. A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO3. J. Phys. C.: Solid State Phys. V.8, 844 -850 (1975).
2. Khomchenko, V. A.; Kiselev, D. A.; Vieira, J. M.; Kholkin, A. L.; Sa, M. A.; Pogorelov, Y. G. Synthesis and multiferroic properties of Bi 0.8 A 0.2 Fe O 3 (A = Ca , Sr , Pb) ceramics. Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 242901-1-242901-3.
3. A. Maitre, M. Francois, J.C. Gashon. J. Phase Equilibria Diffusion **25**, 59 (2004).
4. G.A.Komandin, Torgashev, V.I., Volkov, A.A., Porodinkov, O.E., Pronin, A.A., Iskhakova, L.D., Bush, A.A. Physics of the Solid State 54 (№6) (2012) pp. 1191-1198. Effect of BiFeO3 ceramics morphology on electrodynamic properties in the terahertz frequency range
5. I.O. Galuskina, Y.Vapnik, B. Lazic, T. Armbruster, M. Murashko and E.V. Galuskin. *American Mineralogist, 99,* (2014) *965–975*. Harmunite CaFe2O4 A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel. American Mineralogist, 99, 965–975.
6. A.A. Colville. Acta Cryst. B 26(1970)1469-1473. The crystal structure of Ca2Fe2O5 and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites
7. A. S. Anokhin, A. G. Razumnaya, V. I. Torgashev, V. G. Trotsenko, Yu. I. Yuzyuk, A. A. Bush, V. Ya. Shkuratov, B. P. Gorshunov, E. S. Zhukova, L. S. Kadyrov, G. A. Komandin. Physics of the Solid State 55, Issue 7 (2013) pp 1417-1430
8. N. Kolev, M.N. Iliev, V.N. Popov, M. Gospodinov. Solid State Communications 128 (2003) 153–155. Temperature-dependent polarized Raman spectra of $CaFe_2O_4$.

ИССЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ МЕТОДАМИ КРС-СПЕКТРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И СЭМ

В.Г. Троценко, В.И. Торгашев, Н.В. Лянгузов, Ю.И. Юзюк.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», ул.Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, Российская Федерация,
e-mail: vasiliytrotsenko@live.ru

Методами комбинационного рассеяния света и дифракции рентгеновских лучей исследованы поликристаллические пленки $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ (LCMO) (x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85) на монокристаллической подложке (001) MgO при комнатной температуре. Используя метод СЭМ, получены изображения поверхности и поперечного среза (торца) образцов всех составов с высоким (до 1 нм) пространственным разрешением. Продемонстрировано изменение морфологии и формирование преимущественной ориентации пленок x = 0.75, 0.85 относительно подложки. Установлено уменьшение параметра псевдокубической элементарной ячейки с увеличением содержания кальция. Показано, что КРС отклик поликристаллических пленок представляет собой плотность фононных состояний характерную для манганитов со структурой перовскита с орторомбическим и/или ромбоэдрическим искажением.

INVESTIGATION OF MORPHOLOGY $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ FILMS BY RAMAN SPECTROSCOPY, X-RAY DIFFRACTION AND SEM

V.G. Trotsenko, V.I. Torgashev, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk.

Southern Federal University, 105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: vasiliytrotsenko@live.ru

Polycrystalline films of $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ (LCMO) (x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85) on a substrate (001) MgO have been studied by methods of Raman spectroscopy and X-ray diffraction at room temperature. Images of the surface and cross-section (edge) of samples of all compositions have been obtained using scanning electron microscope (SEM) with high (up to 1 nm) spatial resolution. It was demonstrated that occurs changes in the morphology and the formation of preferential orientation films x = 0.75, 0.85 relative to the substrate. It has been found that decrease parameter pseudocubic unit cell occurs with increase the calcium content. It has been shown that Raman response of polycrystalline films is the phonon density of states characteristic of manganite perovskite with orthorhombic and / or rhombohedral distortion.

Возможность технического применения эффекта колоссального магнитного сопротивления манганитов, а также изучения физики сильно коррелированных систем (обладающих спиновым, зарядовым и орбитальным упорядочением) обуславливает многолетний исследовательский интерес к данным соединениям [1]. В прикладном отношении наиболее перспективными являются редкоземельные манганиты перовскитовой структуры типа $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R – редкоземельный ион, A – двухвалентный элемент, такой как Sr , Ca, Ba). Возникновение растягивающих напряжений в эпитаксиальных пленках LCMO выращенных на подложке MgO приводит к изменению структуры и магнитотранспортных свойств образцов [2].

Целью настоящей работы является проследить влияние концентрации кальция на морфологию и фононный отклик в спектрах комбинационного рассеяния света пленок передопированных манганитов лантан-кальция.

Поликристаллические пленки соединения $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ пленок на подложках MgO с концентрациями кальция (x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85) были получены методом осаждения металлорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD), подробно описанным в работе [3]. Морфология определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (FE-SEM Zeiss SUPRA 25). Рентгенограммы пленок получены на дифрактометре Siemens D5000 (CuK_α излучение). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера (λ = 514.5 нм) и регистрировались

спектрометром Renishaw. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм.

Кристаллическая структура объемных керамических образцов твердых растворов манганитов лантан-кальция определяется в рамках пространственной группы Pnma [4]. Дифрактограммы поликристаллических пленок $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ всех составов содержат рефлексы (100), (110), (200), (220) и (300) псевдокубической элементарной ячейки и следы пиков соответствующих объемным керамическим образцам (пр. группа Pnma) (см. Рис 1). Наличие рефлексов типа (h00) и (hk0) подтверждает отсутствие эпитаксиального роста, а пики характерные для дифракции рентгеновских лучей порошковых образцов указывают на поликристалличность пленок на подложке (001) MgO. Однако стоит отметить, что для $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ относительная интенсивность рефлексов (h00) преобладает над рефлексами (hk0). Обратная ситуация наблюдается для пленки x = 0.85. Мы предполагаем, что данные особенности указывают возможное наличие преимущественной ориентации сформированных пленок указанных составов.

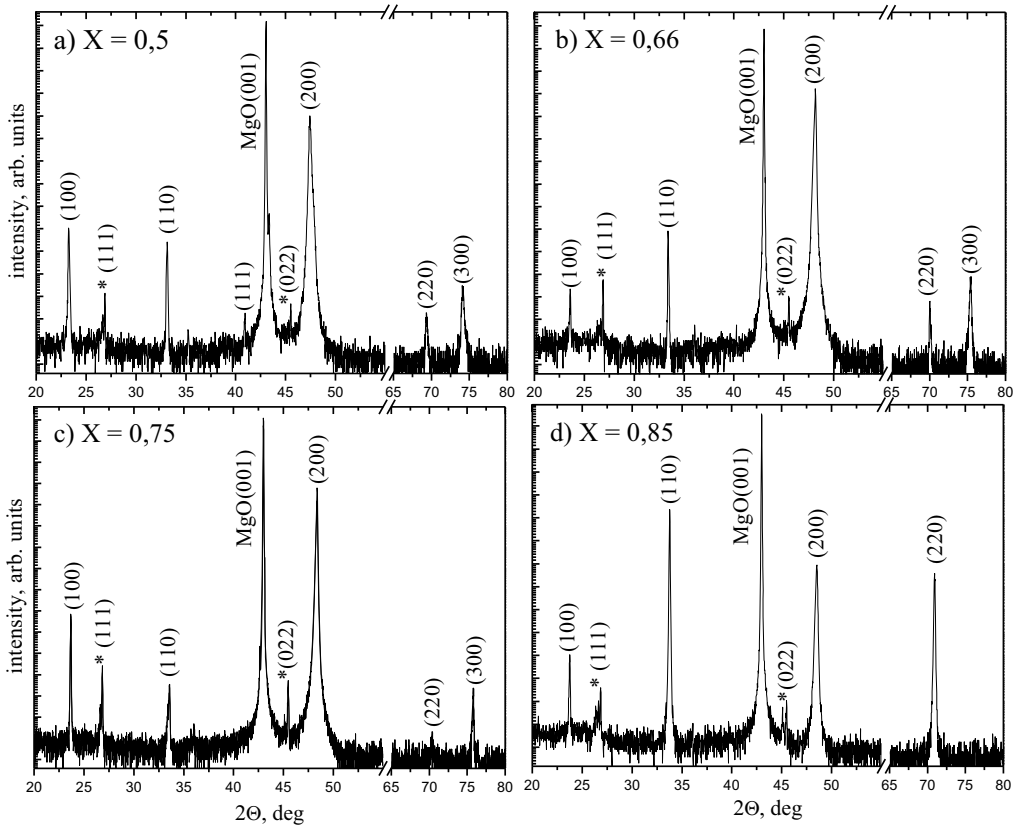


Рис. 1. Дифрактограммы пленок $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (a), $La_{0.34}Ca_{0.66}MnO_3$ (b), $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ (c) и $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ (d) на подложке MgO. Интенсивность приведена в логарифмической шкале. Рефлексы пленок манганитов идентифицированы в рамках псевдокубической и орторомбической (пр. гр. Pnma) элементарных ячеек (отмечены "*").

Параметры кристаллических решеток в установке псевдокубической элементарной ячейки рассчитаны на основе данных рентгеновской дифракции и составляют $a_{pc} \approx 0.383$ нм, 0.378 нм, 0.377 нм, 0.375 нм для пленок x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85 соответственно. Приведенные параметры несколько меньше полученных для пленки x = 0.67 на подложке MgO ($a_{pc} \approx 0.387$ нм) [3] и подложке $NdGaO_3$ ($a_{pc} \approx 0.385$ нм) [5] по результатам других исследований. С увеличением концентрации кальция параметр решетки a_{pc} уменьшается и, естественно, уменьшается объем элементарной ячейки. Такое изменение размеров ячейки может осуществляться за счет увеличивающегося количества ионов Mn^{4+}, обладающих меньшим ионным радиусом, чем ионы Mn^{3+} [6].

Поверхности пленок x = 0.5 и x = 0.66 в основном состоят из кристаллитов размером до 500-700 нм с различимой огранкой (см. рис. 2) расположенные на относительно гомогенном слое толщиной ~700 нм (Рис. 3). Для образца $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ характерна почти гладкая поверхность толщиной ~700 нм с ограненными вкраплениями, что указывает на более качественное формирование пленки, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Пленка состава $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ состоит из вытянутых кристаллитов высотой ~ 1 мкм ориентированных перпендикулярно подложке (см. Рис 3. d) и имеющих правильную огранку верхней части кристаллита в виде ребра (см. Рис 2. d). Данная форма огранки может быть следствием преимущественной ориентации плоскости (110) псевдокубической ячейки пленки параллельно подложке MgO, предположенная на основании данных рентгеновской дифракции.

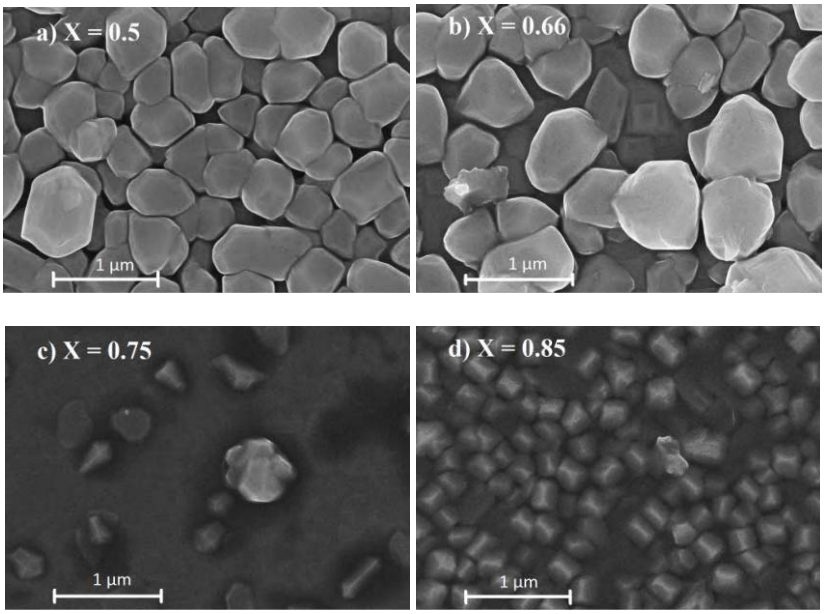


Рис. 2. SEM – микрофотография поверхности $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (a), $La_{0.34}Ca_{0.66}MnO_3$ (b), $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ (c) и $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ (d)

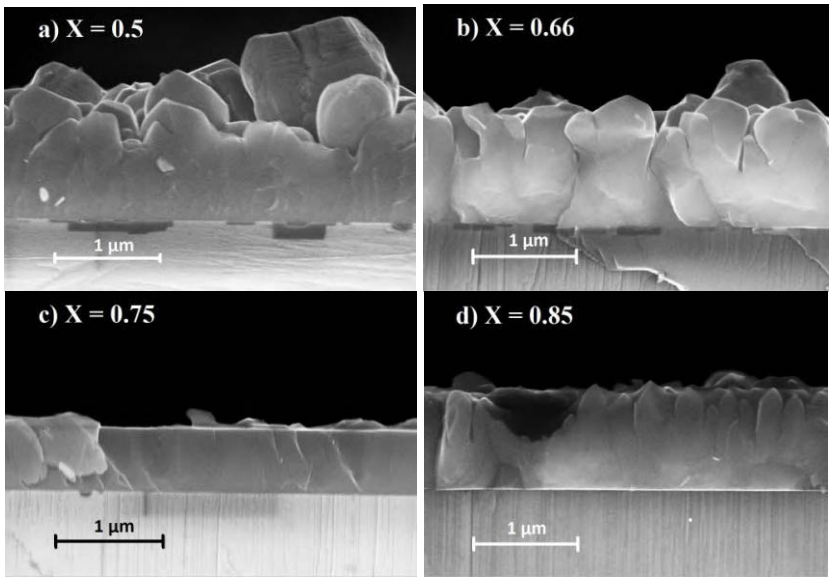


Рис. 3. SEM – микрофотография поперечного среза $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (a), $La_{0.34}Ca_{0.66}MnO_3$ (b), $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ (c) и $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ (d)

На Рис. 4 представлены спектры КРС поликристаллических пленок $La_{1-x}Ca_xMnO_3$/MgO. Спектральный отклик $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ представляет собой плотность фононных состояний с

максимумами 223 см$^{-1}$ и 440 см$^{-1,}$ характерную для неупорядоченных манганитов вследствие вращения кислородных октаэдров и/или искажения Яна-Теллера [7]. Ситуация меняется для составов x = 0.66 и 0,75, в спектрах которых явно проявляются резонансные особенности в области 400-500 см$^{-1}$, что свидетельствует о повышении упорядоченности структуры и преобладании искажений вызванных вращением MnO_6 октаэдра вокруг кубической оси [101] [8]. Для пленки $La_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ резонансный характер спектрального отклика продолжает усиливаться в районах 244 см$^{-1}$ и 550 см$^{-1}$. Моды вблизи этих частот также связаны с вращениями кислородных октаэдров.

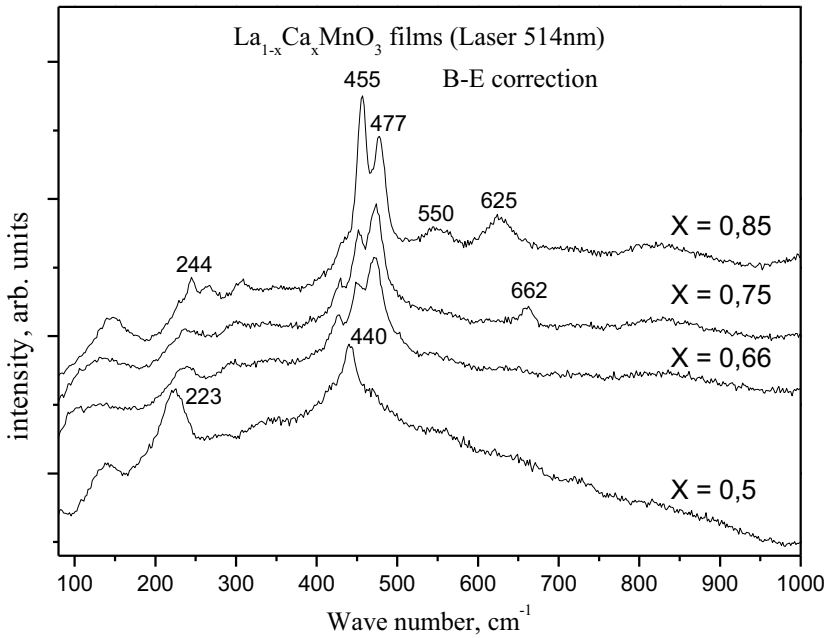


Рис. 4. Концентрационная эволюция спектров КРС пленок $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ (x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85) с коррекцией на температурный фактор Бозе–Эйнштейна.

Следует также отметить возрастание относительной интенсивности линии 455см$^{-1}$ (B_{2g}), которая сильно зависит от поляризации возбуждающего излучения. Линия 625 см$^{-1}$ может быть связана с искажениями Яна-Теллера или относиться к примесной фазе. Происхождение линии 662 см$^{-1}$для пленки $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ неизвестна и требует дополнительного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант No. 14-12-00258)

Список литературы

1. Каган М. Ю., Кугель М. И. // Успехи физических наук, 2001, Т. 171, С. 577.
2. Moshnyaga V., Damaschke B., Shapoval O., Belenchuk A. et al. // Nature materials, 2003, V. 2, P. 247.
3. Moshnyaga V., Khoroshun I., Sidorenko A., Petrenko P., Weidinger A. et al. // Appl. Phys. Lett., 1999, V. 74, P. 2842.
4. Sanchez-De Jesus F., Cortes-Escobedo C.A., Boların-Miro A.M., Lira-Hernandez A., Torres-Villasenor G. // Ceramics International. 2012. V. 38, P. 2139.
5. Бойков Ю. А., Данилов В. А., Бойков А. Ю. // Физика твердого тела, 2003, Т.45, вып. 4, С. 649.
6. Kozakov A.T., Kochur A.G., Googlev K.A., Nikolskii A.V., Torgashev V.I., Trotsenko V.G., Bush A.A. // Journal of Alloys and Compounds, 2015,
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815302772
7. Granado E., N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani. // Physical Review B, 1998, V. 58, P. 11435.
8. Abrashev M. V., Backstrom J., Borjesson L., Popov V. N., Chakalov R. A., Kolev N., Meng R.-L., and Iliev M. N. // Physical Review B, 2002, V. 65, P. 184301.

ЗОННЫЙ МАГНЕТИЗМ КОБАЛЬТОВОЙ ПОДСИСТЕМЫ В СПЛАВАХ $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$

З.С. Умхаева
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», г. Грозный, 364907 Россия
zargan.umhaeva@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования намагниченности и магнитострикции интерметаллических соединений Gd_{1-x} Zr_xCo_2 в магнитных полях до 13 кЭ и в области температур 77 - 700 К. Получено, что в области температуры Кюри происходит смена типа магнитного фазового перехода «порядок - беспорядок» в зависимости от приложенного магнитного поля. В этой же области исследованы особенности поведения магнитострикционных констант. Показано, что наблюдаемые явления обусловлены зонным магнетизмом кобальтовой подсистемы.

THE ITINERANT MAGNETISM OF THE COBALT SYSTEM IN THE $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ ALLOYS

Z.S. Umkhaeva
Chechen State University, Grozny, 364907 Russia

In this paper the results of magnetization and magnitostriction measurements of alloys $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ at the 77 ÷ 700 K temperature and magnetic field up to 13 kθ are presented. For the first time we obtain the phase transition type change at the Curie temperature Tc in dependence of magnetic field value. The Curie temperature is magnetic phase transition temperature «order - disorder» for magnetic materials. For these fields and temperature values peculiarities of the magnitostriction properties was research. The results can be interpreted in terms of the Co system itinerant metamagnetism.

Среди интерметаллических соединений редкоземельных металлов с 3d -переходными металлами особый интерес вызывают соединения RCo_2 (R-редкоземельный элемент) со структурой фаз Лавеса С15, которая характеризуется кубической симметрией. Если говорить об их магнитной структуре, то это двухподрешеточные магнетики, в которых магнитное упорядочение в подрешетке кобальта Со возникает за счет обменного поля H_{f-d}, действующего со стороны редкоземельной подрешетки. Обменное взаимодействие редкоземельный элемент - кобальт таково, что приводит к ферромагнитному упорядочению для соединений легких и ферримагнитному упорядочению для соединений тяжелых лантаноидов [1]. Как показывают расчеты кривой плотности состояний Со и его сплавов и соединений на основе редкоземельных металлов, он является зонным магнетиком, что приводит к аномалиям некоторых магнитных свойств соединений RCo_2 в области температуры магнитного упорядочения – температуры Кюри Тс.

Как известно, температура Кюри является для магнитных материалов температурой магнитного фазового перехода «порядок - беспорядок». Как показывают исследования соединений RCo_2, часть соединений данного класса $DyCo_2$, $HoCo_2$ и $ErCo_2$ испытывают в области Тс магнитный фазовый переход 1рода, тогда как $GdCo_2$ и $TbCo_2$ – 2 рода.

Поэтому в области Тс возможно изменение рода магнитного фазового перехода в фазах переменного состава при замещении магнитоактивного редкоземельного элемента немагнитным элементом, в том числе иттрием Y или цирконием Zr. Иттрий обладает электронной конфигурацией и атомным объемом, аналогичными трехвалентными ионами Gd, и почти не вносит изменений в зонную структуру состава. В ряде работ показано, что в изоструктурной системе сплавов $Tb_{1-x}Y_xCo_2$ при концентрации иттрия x = 0,3 фазовый переход 2 рода переходит в переход 1 рода. При этой же концентрации иттрия наблюдается смена рода перехода из упорядоченного состояния в неупорядоченное и в квазибинарной системе сплавов $Er_{1-x}Y_xCo_2$ [2] .

Для нас представляло интерес исследовать влияние замещения атомов гадолиния Gd атомами немагнитного циркония Zr, который обладает «дополнительным» d- электроном по

сравнению с атомами гадолиния, что должно существенно влиять на обменные взаимодействия, величина которых зависит от поляризации зонных электронов.

В работе были синтезированы и исследованы сплавы квазибинарных систем $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. Сплавы были приготовлены составов x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 0,93; 0,95; 0,99; 1,0.

Рентгеновский фазовый анализ сплавов указанных систем, проведенный при комнатной температуре, показал, что все соединения системы являются однофазными и обладают кубической структурой фазы Лавеса C15. Измерения намагниченности проводилось в температурном интервале 77 - 800 К в полях электромагнита до 13 кЭ. Для всех образцов в области указанных полей и температур насыщения намагниченности не наступает.

При всех концентрациях циркония намагниченность кобальтовой подрешетки меньше намагниченности подрешетки Gd, поэтому на кривых σ(x) и σ(T) не наблюдаются точки магнитной компенсации. Кривые σ(T) имеют обычный для ферримагнетиков характер типа Q для x < 0,5 (рис. 1). При x > 0,5 форма линии становится подобно кривой σ(T) для слабых ферромагнетиков. Кроме того, форма кривых σ(T) свидетельствует о том, что в указанных соединениях магнитная анизотропия достаточно велика, несмотря на то, что атомы гадолиния находятся в S - состоянии.

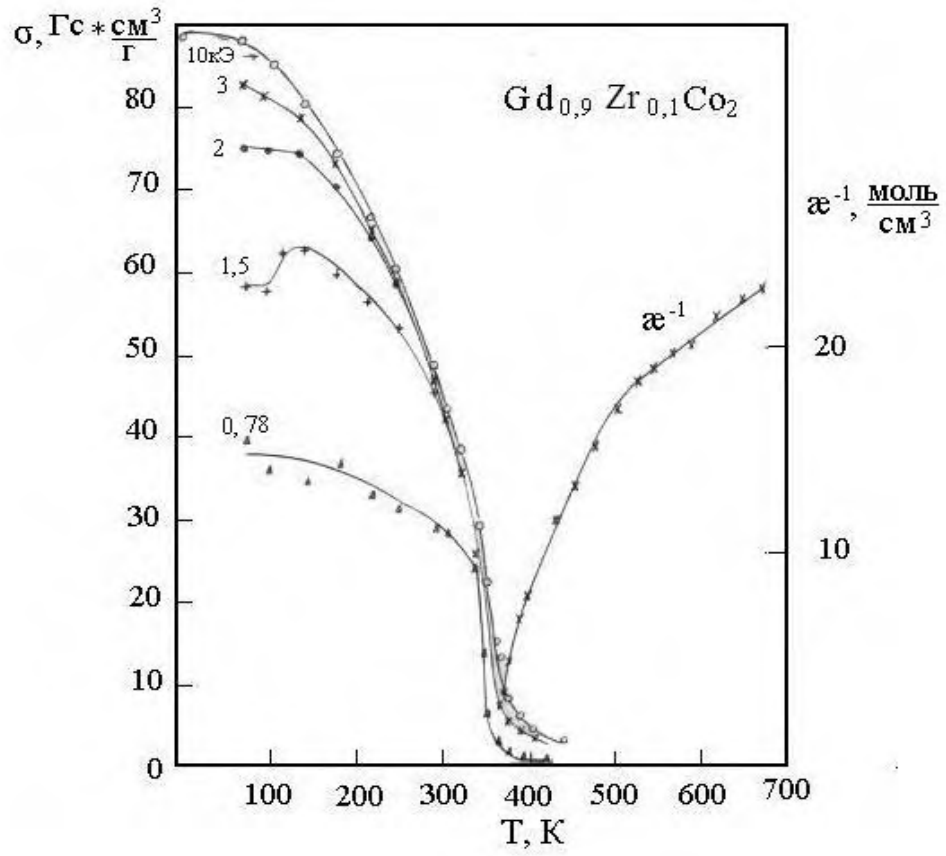


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности соединения $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Co_2$.

Как видно из рис. 1 нами впервые обнаружено изменение рода магнитного фазового перехода перехода в области Tc в зависимости от величины приложенного магнитного поля H. Установлено [3], что в области малых концентраций циркония (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4) в полях, меньших 1 кЭ, переход в парамагнитное состояние является фазовым переходом 1 рода. При H ≥ 2 кЭ переход в области Tc – переход 2 рода для всех сплавов замещения. Полученные результаты достаточно хорошо описываются в рамках модели зонного метамагнетизма кобальтовой подсистемы.

Из проведенных нами измерений следует, что намагниченность насыщения σ_0 линейно падает с ростом концентрации циркония (рис. 2, кр. 3) и при x = 0,96 равна нулю, тогда как в изоструктурной системе сплавов $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ соединения становятся парамагнитными при концентрации иттрия x > 0,8. Магнитный момент кобальта, рассчитанный на основе ферримагнитной модели, изменяется в довольно широких пределах от 1,06 $\mu_в$ в $GdCo_2$ до 0,03$\mu_в$ $Gd_{0,05}Zr_{0,95}Co_2$ (рис. 2, кр.1). $ZrCo_2$, как известно, является парамагнетиком Паули. Падение магнитного момента кобальта μ_{co} с ростом концентрации циркония является нелинейным и не может быть объянено с точки зрения модели локализованных моментов.

Из экспериментальных данных по исследованию удельной намагниченности сплавов определены температуры магнитного упорядочения T_C по методу термодинамических коэффициентов. Температура Кюри данных сплавов также меняется нелинейно (рис. 2, кр.2) от значения 411 К в соединении $GdCo_2$ до нуля для $Gd_{0,01}Zr_{0,99}Co_2$. Полученные результаты указывают на то, что при замещении гадолиния цирконием изменяются сразу два параметра, от которых зависит обменная энергия: концентрация электронов проводимости и фактор де Жена (эффективный спин РЗМ - подрешетки, в нашем случае). Таким образом, магнитное состояние кобальта в первом приближении может рассматриваться как зонное.

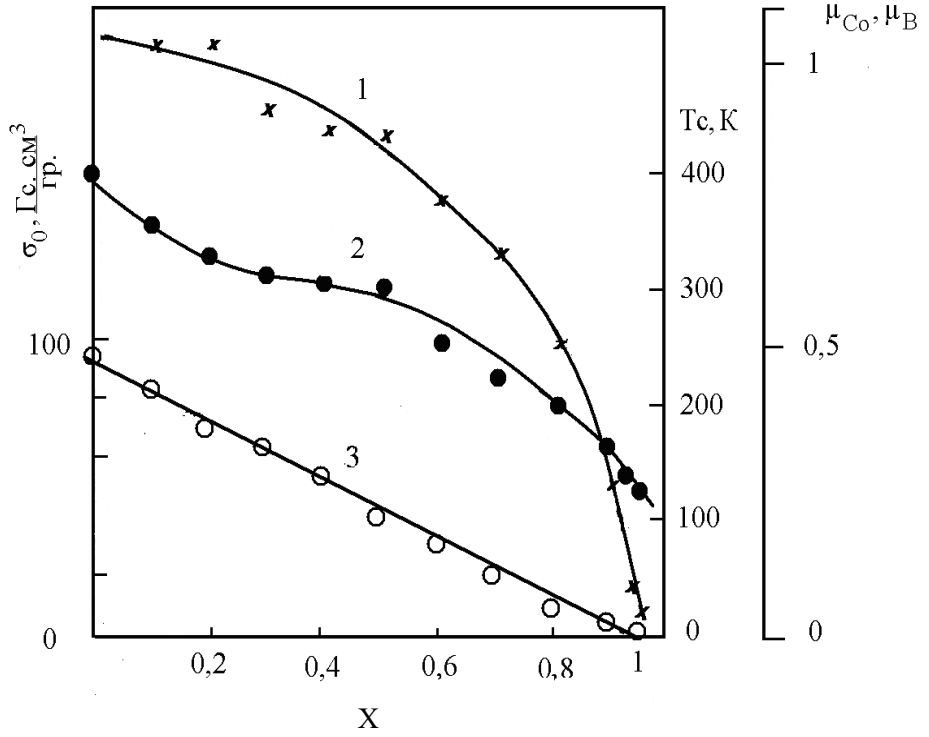


Рис. 2. Зависимость магнитного момента кобальта μ_{Co} (кр. 1), температуры Кюри Tc (кр. 2), намагниченности насыщения σ_0 (кр. 3) соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ от концентрации циркония.

Изменение μ_{Co} по мере увеличения концентрации Zr, вероятно, обусловлено заполнением состояний в 3d-зоне. Цирконий, будучи четырехвалентным металлом, обладает лишним, по сравнению с иттрием, 4d-электроном, который, как видно из экспериментальных кривых $\sigma_0(x)$ и $\mu_{Co}(x)$ и Tc(x) влияет на величину расщепления 3d-зоны кобальта, возникающего за счет f-d - обмена в $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Параметром, чувствительным к величине обменного взаимодействия, является магнитострикция. В области указанных полей и температур до 400 К нами исследованы магнитострикционные деформации в данных сплавах. Получено, что в исходном соединении $GdCo_2$ продольная магнитострикция λ_{II} отрицательна во всем интервале температур, ниже

температуры Кюри. Поперечная магнитострикция $\lambda_\perp$ отрицательна в ограниченной области температур от 77 К до 250 К.

Во всех сплавах замещения поперечная магнитострикция положительна во всем интервале температур, а продольная – отрицательна. Вблизи Тс продольная магнитострикция меняет знак у всех составов и в самой точке Кюри имеет максимум, обусловленный магнитострикцией парапроцесса (рис. 3). На данном рисунке приведены температурные зависимости продольной λ_{II} и поперечной $\lambda_\perp$ магнитострикции соединения $Gd_{0,8}Zr_{0,2}Co_2$ при различных полях от 0,8 до 13 кЭ. Видно, что действительно в области температуры Кюри, которая для данного сплава равна согласно нашим данным Тс = 318 К, наблюдается максимум и продольной и поперечной магнитострикций сплава.

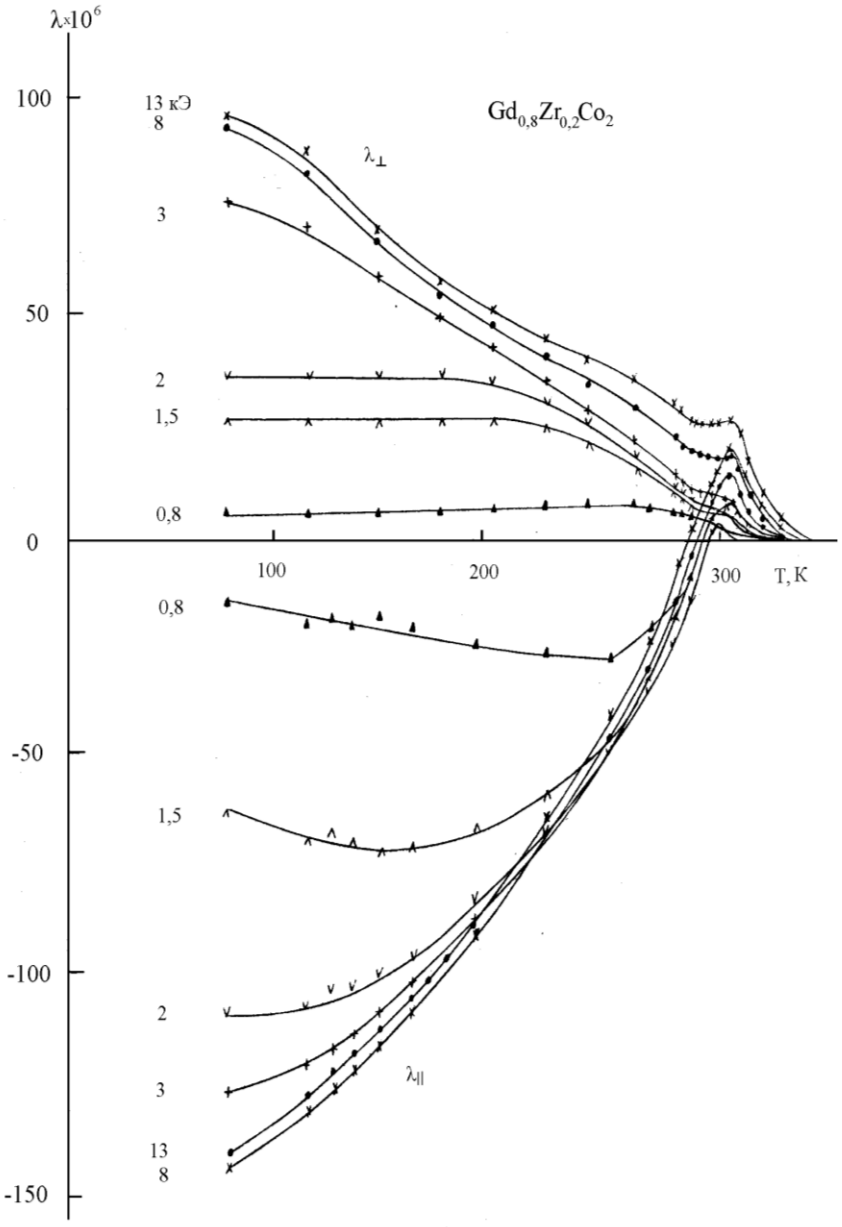


Рис. 3. Температурные зависимости продольной λ_{II} и поперечной $\lambda_\perp$ магнитострикции соединения $Gd_{0,8}Zr_{0,2}Co_2$ в магнитных полях от 0,8 до 13 кЭ.

Наиболее четко это видно на рис.4.

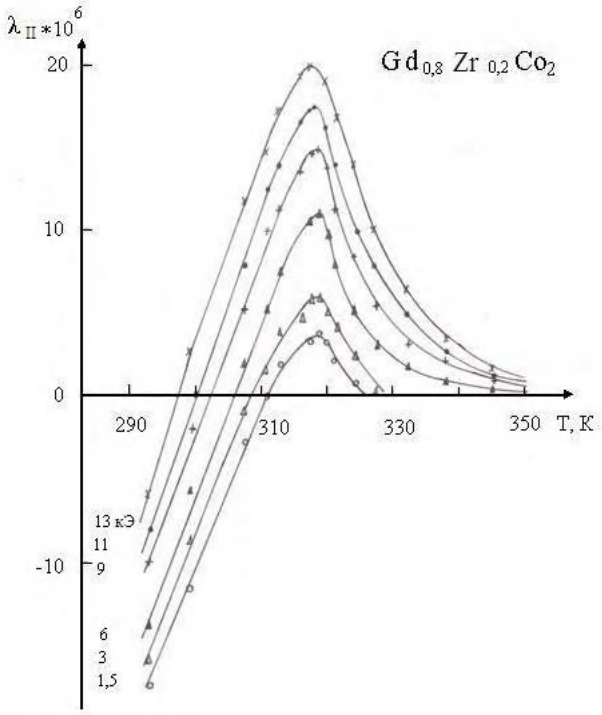


Рис. 4. Температурная зависимость продольной магнитострикции сплава $Gd_{0,8}Zr_{0,2}Co_2$ в области температуры Кюри.

Известно, что при низких температурах сплавы с кобальтом обладают большой объемной магнитострикцией парапроцесса, основной вклад в которую дают магнитоупругие взаимодействия внутри подрешетки кобальта (рис. 5).

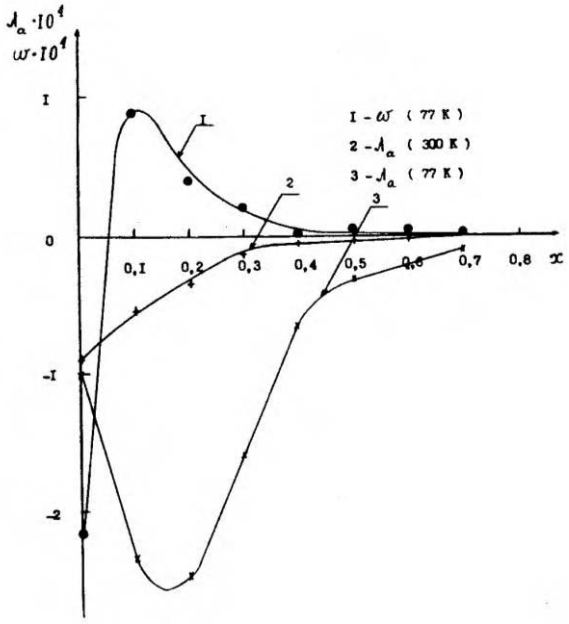


Рис. 5 . Зависимость анизотропной и объемной магнитострикции от концентрации циркония в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Согласно нашим измерениям для соединения $GdCo_2$ при 77К объемная магнитострикция $\omega=-2,2*10^{-4}$. Это значение чуть меньше, чем «гигантская» магнитострикция, но значительно

больше магнитострикции элементов группы железа. При замещении 10% атомов гадолиния атомами циркония происходит изменение знака объемной магнитострикции и для $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Co_2$ $\omega = 0{,}92 * 10^{-4}$. Дальнейший рост параметра замещения x приводит к уменьшению объемной магнитострикции и при x = 0,7 объемная магнитострикция $\omega = 0, 2 * 10^{-6}$. Следует отметить, что сплавы данной системы обладают в области больших концентрации гадолиния значительной анизотропной магнитострикцией, приводящей к искажениям кристаллической структуры в магнитоупорядоченном состоянии.

Параметр анизотропной магнитострикции равен $\lambda_a = \frac{2}{3}(\lambda_{II}-\lambda_{\perp})$ и для $GdCo_2$ при 77 К достигает значений $\lambda_a = -1*10^{-4}$ (рис. 5, кр. 3). С ростом концентрации циркония анизотропная стрикция при азотных температурах возрастает и при x = 0,2 достигает своего максимального значения $\lambda_a = -2{,}6\cdot10^{-4}$. При x > 0,2 она начинает уменьшатся и исчезает при x=0,8 (в пределах чувствительности установки). При комнатной температуре (рис. 5, кр. 2) анизотропная магнитострикция монотонно уменьшается [4]. Согласно одноионной модели, анизотропная магнитстрикция обусловлена взаимодействием анизотропного облака 4f-электронов с кристаллическим полем решетки. Поскольку Gd находится в S-состоянии, то его орбитальный момент равен нулю и магнитострикция, обусловленная одноионным вкладом Gd, должна быть мала. Этот факт указывает на наличие у кобальта локализованной части спиновой плотности 3d - электронов наряду с коллективизированной [5].

Таким образом, сплавы системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ проявляют уникальные магнитные и магнитоупругие свойства в области температуры Кюри. Эта область интересна тем, что в ней не сразу исчезают обменные взаимодействия, приводящие к тому или иному типу магнитного упорядочения. После ферримагнитной точки Кюри существует достаточно существенная переходная область, само существование которой объясняется флуктуациями молекулярного поля [6]. Наличие переходной области характерно для многих магнитоупорядоченных соединений и сплавов. По-видимому, для объяснения свойств $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ в переходной области необходимо учесть флуктуации ближнего магнитного порядка. С повышением температуры выше точки Кюри происходит исчезновение дальнего порядка, но еще остаются флуктуации ближнего порядка, которые обеспечивают упорядоченное расположение моментов в небольших объемах, охватывающих сравнительно небольшое число спинов. Кроме того, хотя вещество при переходе через точку Кюри становится парамагнитным, обменные силы не исчезают, но их величина мала для удержания спинов в магнитоупорядоченном состоянии, что накладывает определенный отпечаток на свойства магнетика в данной области.

В заключение выражаю глубокую благодарность д. ф.-м. н., профессору С.А. Никитину (физфак МГУ им. М.В.Ломоносова) за обсуждение полученных результатов и внимание к работе.

Литература

1. Гшнайднер К. Физика и химия редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1982. 336с.
2. Lemaire R. // Cobalt. 1966. V.33. P. 201-211.
3. Umkhaeva Z.S. // Proceedings 2015 International Conference «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» PHENMA 2015. Rostov- on – Don. Russia. 2015. C. 255.
4. Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $R^{I}_{1-x}R^{II}_xM_2$ и $R(Fe_{1-x}M_x)_2$ (R - РЗЭ, M - 3d-металл). Дис. докт. физ.-мат. наук. Грозный: 2014. 339с.
5. Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 10. С. 367-369.
6. Burzo E. // Phys. Rev. 1984. V. 68. № 7. P. 2882-2887.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАЛОДЕФЕКТНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК Ti_XC_Y(001) ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА: AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ

Д. К. Фам, В. В. Илясов
Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону 344000, пл. Гагарина, e-mail: viily@mail.ru

Выполнено ab initio моделирование адсорбции атома кислорода на поверхности TiC(001), реконструированной лазерным излучением. В рамках DFT изучены релаксированные атомные структуры поверхности O/TixCy(001), наблюдаемые при термическом воздействии. Выполнен DFT расчет их структурных свойств. Впервые установлены длины связи и энергии адсорбции для разных реконструкций атомной структуры поверхности систем O/TixCy(001)

STRUCTURAL PROPERTIES OF LOW DEFECT ULTRATHIN FILMS Ti_XC_Y (001) WITH OXYGEN ADSORPTION: AB INITIO STUDY

D.K. Pham, V.V. Ilyasov
Don State Technical University, Russia, Rostov-on-Don 344000, Sq. Gagarin, e-mail: viily@mail.ru

We have performed ab initio simulation of oxygen atom adsorption on TiC(001) laser-reconstructed surface. Relaxed atomic structures of the O/Ti_xC_y(001) surface observed upon thermal impact have been studied. DFT calculations of their structural properties have been carried out. For the first time we have established the bond length and adsorption energy for various reconstructions of the O/Ti_xC_y(001) surface atomic structure.

Введение

Карбид титана (TiC) привлекает значительный интерес благодаря его уникальным свойствам: экстремально высоким значениям температуры плавления и твердости, устойчивости к коррозии и электрической проводимости. TiC широко применяются в качестве тонких пленок для покрытия электронных устройств [1], материала для первичной стенки ядерных реакторов [2], в составе инструментальных и аэрокосмических материалов [3].

До сих пор не изучена природа адсорбции кислорода на поверхности карбида титана с распределенными углеродными вакансиями и дефектами замещения и внедрения. Целью настоящей работы является изучение адсорбции атомарного кислорода нестехиометрических атомных структур поверхности карбида титана O/TiC(001) из первых принципов, основанных на теории функционала плотности (DFT) и теории деформационного потенциала.

Модель и метод расчета

Теоретическая модель изучаемой системы O/TiC(001) построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку, содержащую элементарные ячейки (2x2) TiC в плоскости (001), вакуумная щель выбиралась шириной 15 Å. На рис. 1a приведен фрагмент пластины TiC(001) и на рис. 1b указаны возможные положения атома адсорбата.

В настоящей работе выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [4]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBEsol в рамках приближения (GGA) [5,6].

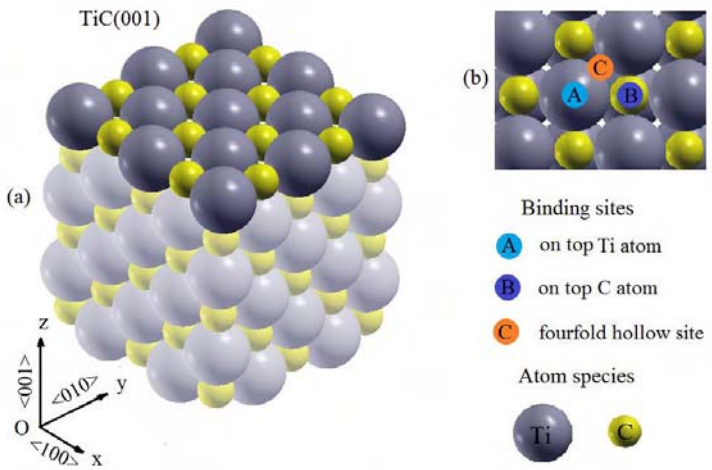


Рис.1. Расчетная поверхность TiC(001) (a) и связывающие позиции атома кислорода (b) на поверхности TiC(001) (вид сверху вниз): (A) - атом O находится над атомом Ti поверхностного слоя; (B) – атом O находится над атомом C; (C) – атом O находится над центром ячейки.

Для плоских волн, использованных в разложении псевдоволновых функций, энергия обрезания составляла от 400 эВ. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-6} Рид/яч. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом мы использовали ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербильта.

Энергия адсорбции атома кислорода в системе O/TiC(001) определялась аналогично работам [7,8]:

$$E_{ads} = E_{tot} - E_{ref} - E_0, \qquad (1)$$

где E_{tot} - полная энергия системы O/TiC(001), E_{ref} - полная энергия релаксированной поверхности без кислорода, и E_0 - энергия изолированного атома кислорода.

Результат и обсуждение

Атомная структура трехслойной пластины с кислородом для пяти различных конфигураций системы O/Ti_xC_y(001) после релаксации, представлена на рис. 2. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атома кислорода и атомов верхнего слоя карбида титана. Определены длины связи между атомом кислорода и атомами пластины стехиометрического и нестехиометрического карбида титана, которые приведены в табл. 1.

Наши расчеты для чистой (001) поверхности карбида титана TiC хорошо согласуются с описанными в литературе: атомы углерода релаксируют вверх, а атомы титана вниз [7,9,10]. В результате в направлении $\langle 001 \rangle$ возникает дистанция между слоями атомов углерода и титана, среднее значение которой составило d_{Ti-C}= 0.10 Å. Данная оценка согласуется с известными данными: с DFT расчетом (0.10 Å [10], 0.11 Å, [7]) и с экспериментом (0.13±0.04 Å, [9]). Представляет интерес изменение этой дистанции для разных реконструкций атомной структуры поверхности TiC(001) при наличии адсорбата, в качестве которого выступает атом кислорода. В поверхностном слое расчетной поверхности (001) системы O/TiC содержится 17 (25) атомов. Среднее значение дистанции d_{Ti-C} для разных конфигураций атомной поверхности O/TiC(001) представлено в табл. 2 в сопоставлении с чистой поверхностью TiC(001). При наличии адсорбата над атомом титана в позиции A происходит уменьшение отмеченной выше дистанции до значения d_{Ti-C}= 0.07 Å.

Таблица.1.

Длины связи Ti-O, C-O, Ti-C для связывающих позиций атома кислорода на поверхности TiC(001) и Ti_xC_y(001) пластин после релаксации

Длина связи, Å	Положение атома кислорода на TiC(001) и Ti_xC_y(001)				
	A	B	C	A, Ti_{vac}	B, C_{vac}
Ti-O	1.68, 1.75[11], 1.71[12]	2.55	1.97, 1.95*	3.09	2.20
C-O	3.00	1.34, 1.35[11]	1.91	2.33	3.06
Ti-C	2.25	2.21	2.10, 2.11*	2.14	2.17

*- результаты при использовании ячейки из 9-ти слоев

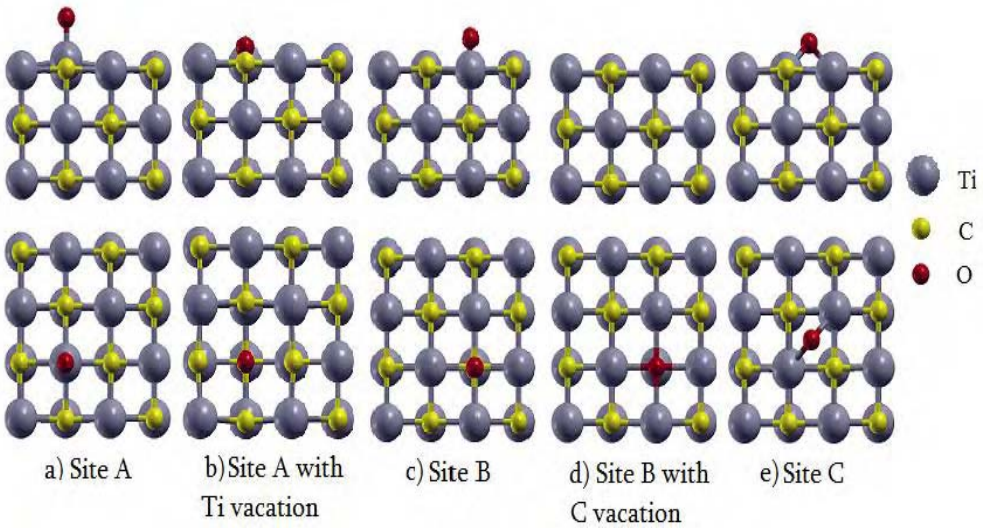


Рис. 2. Суперячейки модели (a, c, e) системы O/TiC(001) и (b, d) системы O/Ti_xC_y(001) после релаксации (виды сбоку и сверху): положение A - атом O находится над атомом Ti поверхностного слоя; положение B – атом O находится над атомом C; положение C – атом O находится над центром ячейки

Из данной закономерности выпадает только один атом титана, который в результате релаксации поднимается вверх к атому кислорода, образуя длину связи d_{Ti-O} = 1.68 Å. Наша оценка длины связи хорошо согласуется с DFT расчетом d_{Ti-O} = 1.71 Å [12]. Кластерный DFT расчет, выполненный авторами работы [11], дает большую длину связи d_{Ti-O} = 1.75 Å. Для рассмотренных пяти различных конфигураций расположения атома кислорода на пластинах TiC(001) и Ti_xC_y(001), приведенных на рис. 2a,b,c,d,e, получены значения полной энергии E_{tot} атома кислорода с поверхностью и полной энергии чистой поверхности E_{ref}, представленные в Табл. 2.

Таблица.2.

Дистанция d_{Ti-C} между слоями атомов углерода и титана в поверхностном слое, энергия адсорбции атома кислорода для связывающих позиций на поверхностях TiC(001) и Ti_xC_y(001), полная энергия подложки с кислородом E_{tot}, полная энергия исходной поверхности подложки E_{ref}

Позиция атома кислорода	d_{Ti-C}, Å	E_{ads}, eV/atom	E_{tot}	E_{ref}
			Ry	
TiC(001)	0.10, 0.11[7] 0.13±0.04 [10]	-	-	-3074.6796
O/TiC (A)	0.07	-4.94, -2.95 [7] -3.44 [12]	-3106.6307	-3074.6796
O/Ti_xC (A,Ti_{vak})	0.07	-2.77	-2989.2569	-2957.4652
O/TiC (B)	0.08	-6.68, -4.96 [7]	-3106.7584	-3074.6796
O/TiC_x (B, C_{vak})	0.12	-10.55	-3095.5863	-3063.2227
O/TiC (C)	0.11	-5.71	-3106.6866	-3074.6796

Заключение

Таким образом, используя первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности, мы изучили энергию адсорбции атомарного кислорода и локальную атомную структуру свойства нестехиометрических систем O/Ti_xC_y(001) для разных реконструкций поверхности. Впервые выполнены DFT расчеты энергии адсорбции атомарного кислорода на нестехиометрической поверхности систем O/Ti_xC_y(001) для разных конфигураций, моделирующих возможные реконструкции поверхности лазерным излучением.

Данная работа является частью диссертационной работы аспиранта второго года обучения Кханга Динь Фама.

Список литературы:

[1] Y.T. Pei, C.Q. Chen, K.P. Shaha, J.T.M. De Hosson, J.W. Bradley, S.A. Voronin, M. Čada, Acta Materialia 56 (2008) 696.

[2] M. Kaminsky, R. Nielsen, P. Zschack, Journal of Vacuum Science & Technology 21 (1982) 903.

[3] S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27 (2009) 521.

[4] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009) 395502.

[5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters 77 (1996) 3865.

[6] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Physical Review Letters 100 (2008) 136406.

[7] C. Ruberto, B.I. Lundqvist, Physical Review B 75 (2007) 235438.

[8] H. Ye, G. Chen, Y. Zhu, S.-H. Wei, Physical Review B 77 (2008) 033302.

[9] M. Tagawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, K. Edamoto, A. Nagashima, Surface Science 517 (2002) 59.

[10] T. Shimada, K. Imamura, K. Edamoto, H. Orita, Surface Science 603 (2009) 2340.

[11] S.V. Didziulis, K.D. Butcher, S.S. Perry, Inorg. Chem. 42 (2003) 7766.

[12] F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J.A. Rodriguez, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 1307.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАЛОДЕФЕКТНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК $TI_XC_Y(001)$ ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА: AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ

Д. К. Фам, В. В. Илясов

Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону 344000, пл. Гагарина, e-mail: viily@mail.ru

В этой работе, используя первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности и теории упругости Лагранжа (в рамках программного пакета ElaStic), мы изучили упругие свойства нестехиометрических систем O/Ti_xC_y (001) для разных реконструкций поверхности. Нами рассмотрены пять реконструкций поверхности карбида титана, обусловленные схемой расположения на ней атомарного кислорода.

ELASTIC PROPERTIES OF LOW DEFECT ULTRATHIN FILMS TI_XC_Y (001) WITH OXYGEN ADSORPTION: AB INITIO STUDY

D.K. Pham, V.V. Ilyasov

Don State Technical University, Russia, Rostov-on-Don 344000, Sq. Gagarin, e-mail: viily@mail.ru

In this work, using ab initio calculations based on density functional theory and the theory of elasticity Lagrange (within the software package ElaStic), we studied the elastic properties of non-stoichiometric systems O/Ti_xC_y (001) for various surface reconstruction. We have considered the five surface reconstruction titanium carbide due to its scheme of the location of atomic oxygen.

Карбид титана (TiC) привлекает значительный интерес благодаря его уникальным свойствам: экстремально высоким значениям температуры плавления и твердости, устойчивости к коррозии и электрической проводимости [1-4]. Карбид титана широко применяются в качестве тонких пленок для покрытия электронных устройств [5], материала для первичной стенки ядерных реакторов [6].

Целью этой работы является изучением упругих свойств малодефектных ультратонких пленок $Ti_xC_y(001)$ с использованием первопринципных расчетов на основе теории функционала плотности и теории упругости Лагранжа (в рамках программного пакета ElaStic).

Теоретическая модель изучаемой системы O/TiC(001) построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку, содержащую элементарные ячейки (2x2) TiC в плоскости (001). На рис. 1a приведен фрагмент пластины TiC(001) и на рис. 1b указаны возможные положения атома адсорбата. Нами были рассмотрены пять различных конфигураций расположения атома кислорода на пластине TiC(001). В первой конфигурации атом кислорода помещался над поверхностным атомом титана, во второй конфигурации – над атомом углерода, в третьей конфигурации - над междоузлием (типа моста). В четвертой конфигурации атом кислорода перед релаксацией помещался над поверхностной вакансией атома титана, а в пятой конфигурации – над поверхностной вакансией атома углерода.

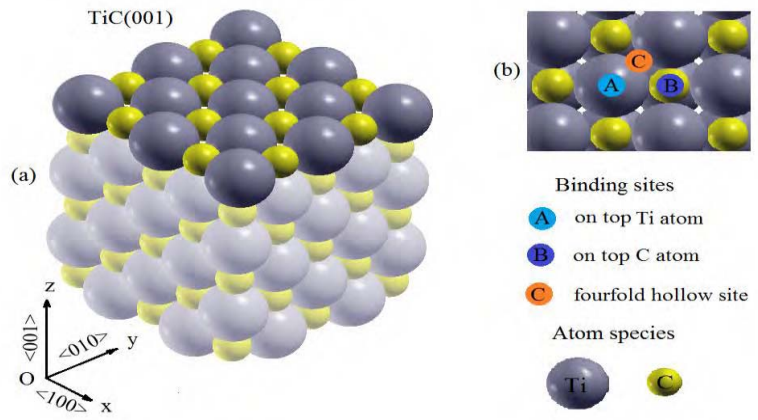


Рис.1. Расчетная поверхность TiC(001) (a) и связывающие позиции атома кислорода (b) на поверхности TiC(001) (вид сверху вниз): A - атом O находится над атомом Ti поверхностного слоя; B – атом O находится над атомом C; C – атом O находится над центром ячейки.

В нашей работе [7] показано, что адсорбция атомарного кислорода на неидеальных поверхностях $Ti_xC_y(001)$ и на идеальных O/TiC(001) в разных связывающих позициях приводит к существенной перестройке локальной атомной структуры систем $O/Ti_xC_y(001)$, также к изменению длины связи d_{Ti-C}. Естественно было предположить, что изменение длины связи d_{Ti-C} может контролировать упругие свойства систем $O/Ti_xC_y(001)$ и O/TiC(001). Поэтому в данном разделе, с использованием DFT расчета полной энергии деформированных структур и программы Elastic [8], изучены усредненные для верхнего слоя упругие свойства реконструированных поверхностей карбида титана TiC(001). Нами рассчитаны упругие модули, такие как объемный модуль B, модуль сдвига G, модуль Юнга E и отношение Пуассона υ, которые являются важнейшими параметрами в установлении зависимости между механическими и динамическими характеристиками кристаллов [9]. Предварительно были рассчитаны упругие константы c_{11}, c_{12} и c_{44}, используемые для расчета упругих модулей, которые удовлетворяют состояниям механической стабильности кубических систем, в соответствии с физическими представлениями авторов работы [10]:

$$c_{11} > 0,\ c_{44} > 0,\ c_{11} - c_{12} > 0,\ c_{11} + 2c_{12} > 0\,. \qquad (2)$$

Упругие константы для рассматриваемых здесь реконструированных поверхностей карбида титана приведены в табл.4. Для сопоставления также приведены упругие константы ультратонкой полосы 2D TiC(001) и кристалла 3D TiC.

Таблица 4.

Средняя длина связи d_{Ti-C}(Å), параметр решетки a (Å), упругие константы c_{11}, c_{12}, c_{44} (в GPa), упругие модули B, G, E (в GPa), отношение Пуассона υ для верхнего слоя в разных атомных конфигурациях систем $O/Ti_xC_y(001)$, O/TiC(001), TiC(001) и в кристалле TiC

Site	d_{Ti-C}, Å	a, Å	C_{11}	C_{12}	C_{11}-C_{12}	C_{44}	B	G	E	υ
			GPa							
O/TiC_x (B, C_{vak})	2.150	4.300	575.6	120.9	454.7	189.9	272.45	204.07	489.9	0.20
O/Ti_xC (A,Ti_{vak})	2.152	4.304	567.9	120.6	447.3	188.5	269.73	201.87	484.69	0.20
O/TiC (B)	2.154	4.308	561.1	120	441.6	187.2	267.01	199.9	479.92	0.20
2D (001)	2.155	4.310	557.4	119.8	437.7	186.5	265.65	198.82	477.38	0.20
O/TiC (C)	2.164	4.328	525.6	117.9	407.7	180.5	253.82	189.48	455.18	0.20
O/TiC (A)	2.169	4.338	508.2	117.1	391.3	177.3	247.43	184.39	443.1	0.20
3D TiC (теория)	2.165	4.330	522.2	117.8	404.4	179.9	252.56, 251.4[23]	188.51 205.7 [23]	452.65, 481.4 [23]	0.20 0.181 [23]
3D TiC (Experiment)		4.33 [10]	500 [11]	113 [11]	387 [11]	178.3 [11]	242.0 [11]	182 [11]	437 [12]	0.199 [12]

В первом столбце табл. 4 распределены сверху вниз атомные конфигурации в зависимости от длины связи титан-углерод d_{Ti-C}, приведенной во втором столбце. Для расчета упругих констант использованы параметры модельной элементарной решетки (3-й столбец), равные удвоенной длине связи титан-углерод d_{Ti-C} в рассматриваемых атомных конфигурациях. В качестве длины связи d_{Ti-C} принималась ее величина, усредненная для верхнего слоя, как в плоскости слоя, так и между верхним слоем и нижележащим слоем. Для

усреднения длины связи d_{Ti-C} использовано 40 пар атомов Ti и C. Рассчитанные упругие константы c_{11}, c_{12} и c_{44} характеризуют весь реконструированный верхний слой ультратонкой полосы TiC(001) с покрытием 0.25 ML атомарного кислорода. Используя эти упругие константы рассчитаны объемный модуль B, модуль сдвига G, модуль Юнга E и отношение Пуассона υ, которые представлены в табл.4.

Анализ данных в табл. 4 позволяет отметить некоторые закономерности. В частности, что упругие константы c_{11}, c_{12} и c_{44}, объемный модуль B, модуль сдвига G, модуль Юнга E уменьшаются с увеличением длины связи между атомами титана и углерода d_{Ti-C}. Зависимость упругих констант и упругих модулей от длины связи между атомами титана и углерода d_{Ti-C} иллюстрирует рис. 7. Наибольшее изменение имеют упругая константа c_{11} и модуль Юнга E, а наименьшее изменение характерно для упругой константы c_{12}. Отношение Пуассона υ не меняется для данных атомных конфигураций, составляет величину υ=0,20, что совпадает с значением коэффициента υ для ультратонкой полосы 2D TiC(001) и для кристалла 3D TiC.

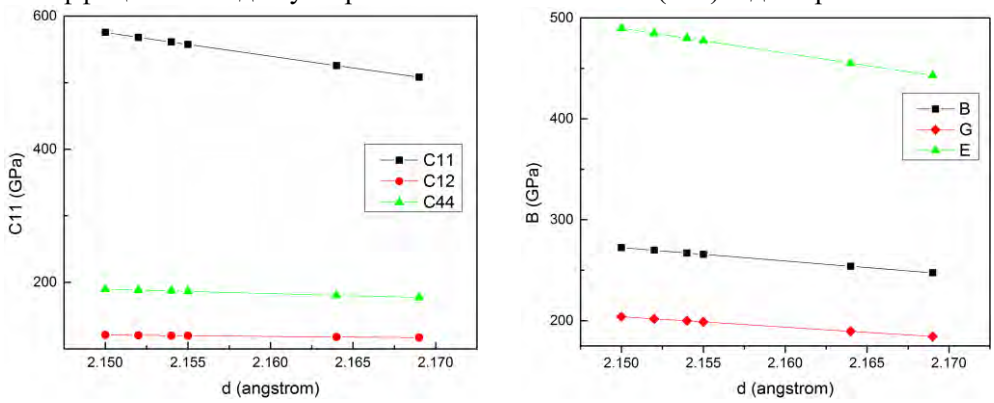


Рис. 7. Зависимость упругих констант (a) и упругих модулей (b) от длины связи между атомами титана и углерода в атомных конфигурациях систем O/Ti_xC_y(001), O/TiC(001), TiC(001) и в кристалле TiC

Таким образом, используя первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности (с помощью программного пакета Quantum Espresso) и теории упругости Лагранжа (в рамках программного пакета ElaStic), мы изучили упругие свойства нестехиометрических систем O/Ti_xC_y(001) и стехиометрических систем O/TiC(001) для разных реконструкций поверхности. Проверена гипотеза о существовании связи «упругие модули (константы) – длина связи атомов титана и углерода» и возможности ее применения к оценке упругих свойств реконструированного верхнего слоя поверхности O/TixCy(001) в зависимости от положения на ней атомарного кислорода. Данная работа является часть диссертационной работы аспиранта второго года обучения Кханг Динь Фама.

Список литературы:

1. Y. Yang, H. Lu, C. Yu, J.M. Chen, Journal of Alloys and Compounds 485 (2009) 542.
2. B. Jiang, N. Hou, S. Huang, G. Zhou, J. Hou, Z. Cao, H. Zhu, Journal of Solid State Chemistry 204 (2013) 1.
3. M. Chauhan, D.C. Gupta, Diamond and Related Materials 40 (2013) 96.
4. B. Wang, Y. Liu, Y. Liu, J.-W. Ye, Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 2542.
5. Y.T. Pei, C.Q. Chen, K.P. Shaha, J.T.M. De Hosson, J.W. Bradley, S.A. Voronin, M. Čada, Acta Materialia 56 (2008) 696.
6. M. Kaminsky, R. Nielsen, P. Zschack, Journal of Vacuum Science & Technology 21 (1982) 903.
7. V.V. Ilyasov, K.D. Pham, O.M. Holodova, I.V. Ershov, Applied Surface Science 351 (2015) 433.

8. R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, Computer Physics Communications 184 (2013) 1861.
9. J. Xiao, B. Jiang, K. Huang, H. Zhu, Computational Materials Science 88 (2014) 86.
10. Y. Li, Y. Gao, B. Xiao, T. Min, Z. Fan, S. Ma, L. Xu, Journal of Alloys and Compounds 502 (2010) 28.
11. J. Holliday, PAPER FROM ADVANCES IN X-RAY ANALYSIS, PLENUM PRESS, NEW YORK. 1970, 13, 136-157 (1970).
12. E. Francisco, M. Blanco, G. Sanjurjo, Physical Review B 63 (2001) 094107.

PbВ ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ НОВОЧЕРКАССКОЙ ГРЭС

В.А.Чаплыгин[1],Т.М. Минкина[1], С.С. Манджиева[1], , Л.Ю. Маштыкова[1].,Р. Орлович-Леко[2]
[1]Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1
[2]Университет Загреба, факультет горнодобывающая промышленности, геологии и нефтяного машиностроения
e-mail: otshelnic87.ru@mail.ru

Изучено содержание Pb в почвах и растениях зоны распространения аэротехногенных выбросов Новочеркасской ГРЭС. Установлено присутствие многолетнего загрязнения Pbвыбросами Новочеркасской ГРЭС травянистой растительности и почв. Наибольшая концентрация Pb обнаруживается в непосредственной близости от предприятия (до 5 км) по линии преобладающего направления розы ветров.

Pb IN SOIL AND PLANTS FROM THE AREA OF NOVOCHERKASSK POWER STATION INFLUENCE

V.A. Chaplygin[1], S.S. Mandzhieva[1], T.M. Minkina[1], L.Yu. Mashtykova[1], P. Orlovic-Leko[2]
[1]Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, pr. Strikes, 194/1
[2]Universityof Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
e-mail: otshelnic87.ru@mail.ru

The Pbcontent in soils and plants under the aerotechnogenic emissions of theNovocherkassk Power Station are studied. The long-term contamination of herbaceous vegetation and soil by Pbwith emissions of power station was established. The highest concentration of Pbdetected in the immediate vicinity of the power station (up to 5 km) along the direction of the prevailing wind rose.

Введение

В нынешнее время в окружающую среду поступает более 500 тысяч различных химических веществ и соединений – продуктов техногенеза, основная масса которых аккумулируется в почве[5, 11, 14, 15].Предприятия энергетической отрасли, как и предприятия металлургической и рудодобывающей отраслей промышленности являются источниками загрязнения окружающей среды ТМ. Так, 1% всех выбросов поллютантов в атмосферный воздух в РФ приходится на филиал ОАО «ОГК-2» «Новочеркасская» ГРЭС (НчГРЭС), в Ростовской области - свыше 50%, на Новочеркасск - приходится порядка 99%. Свинец является распространенным поллютантом, характерным для почв городских территорий [6]. Способность Pb перемещаась по пищевой цепи попадать и накапливаться в организме животных и человека делает этот элемент опасным веществом, за содержанием которого в объектах окружающей среды необходим строгий надзор.

Целью работы являлось изучение содержания Pb в почвах и растениях мониторинговых площадок, расположенных на разном расстоянии от НчГРЭС по результатам многолетних мониторинговых наблюдений.

Объект и методы исследований.

Мониторинговые площадки были заложены в 2000 году на различном расстоянии от Новочеркасской ГРЭС (табл. 1) (1-20 км) и приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха, производимого при разработке проекта по организации и обустройстве санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркасска [10, 12, 14]. В соответствии с розой ветров по линии «генерального направления» отбирались образцы почв и растений мониторинговых площадок № 4, № 8, № 9, № 10 и близлежащей к данному направлению площадки № 5. Исследовались почвы прилегающей к НчГРЭС территории, представленные черноземом обыкновенным, лугово-черноземной и аллювиально-луговой почвами поймы р. Тузлов, а также укосы травянистых растений, произрастающих на данной территории,основная часть которых представлена семействами Астровые (*Asteraceae*) и Мятликовые (*Poaceae*): амброзия полыннолистная (*Ambrosiaartemisiifolia*L.), полынь австрийская (*Artemisiaaustriaca*Pall. ex.Wild.), пырей ползучий (*Elytrigiarepens*(L.)Nevski.) (табл 2). Отдельно следует отметить мониторинговую площадку № 10, расположенную в 20 км от НчГРЭС внутри

V-образного пространства, ограждённого двумя автомагистралями. Окружающие её крупные автомобильные магистрали, Ростов - Москва с северо-западной стороны и Ростов - Новочеркасск с юго-восточной, оказывают техногенное воздействие на окружающие территории при разных направлениях ветра [13].

Образцы почв и растений отбирались ежегодно в течение 14 лет во второй декаде июня в период массового цветения растений, поскольку принято считать, что максимальное поступление химических элементов в надземную фитомассу приурочено все же к фазе цветения растений [4].

Общее содержание Pb в почве определялось ренген-флюорсцентным методом. Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления по ГОСТ 26657-85 [3].Кислотная экстракция ТМ из золы осуществлялась растворением в 20%-ном растворе HCl с последующим определением на атомно-абсорбционном спектрофотометре[7].

Для оценки накопления Pb растениями был рассчитан коэффициент биологического поглощения (КБП). КБП рассчитывается как отношение концентрации элемента в растении к общему содержанию его в почве [9]. Этот показатель позволяет косвенно судить о степени доступности элемента для растений [8].

Результаты исследований

Содержание Pb в почвах мониторинговых площадок представлено в таблице 1. Отмечается многолетнее техногенное загрязнение почв мониторинговых площадок № 4, № 5 и № 6, расположенных в пределах 2-х км в северо-западном направлении от предприятия.Аналогичная тенденция наблюдается и для содержания Pb в травянистых растениях, произрастающих на мониторинговых площадках (табл. 2). Наибольшие превышения МДУ для кормовых трав [2] установлены в пределах 2 км от электростанции по линии «генерального направления». Также отмечается высокое содержание элемента в растениях и почвах на мониторинговой площадке № 10, наиболее удаленной от НчГРЭС, но подверженой дополнительному техногенному загрязнению выбросами автотранспорта.

За период наблюдений 2000-2013 гг.обнаружена тенденция к постепенному снижению содержания Pb как в почвах, так и в растениях изучаемой территории до 1,3 раза в почвах и до 2 раз в растениях. Следует отметить, что для растений эта тенденция прослеживается значительно сильнее, чем для почв. По-видимому, это связано со снижением содержания в почвах подвижных форм металла, доступных растениям.

На поглощение Pb растениями указывает корреляция содержания металла в растениях с содержанием в почвах. Коэффициент биологического поглощения (КБП), представленный отношением содержания элемента в растениях и его общим содержанием в почве, имеет наибольшие значения на площадках № 4 и № 10, испытывающих высокую техногенную нагрузку (табл. 3).

Таблица 1. Общее содержание Pb в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок за период 2000 - 2013 гг., мг/кг (совместно с С.С. Манджиевой, М.В. Бурачевской)

№ площадки	Направление и расстояние от источника, км	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	среднее
1	1,0 СВ	**39**	**40**	**38**	**42**	**41**	**43**	**39**	**43**	**45**	**41**	**44**	**41**	**48**	**59**	**43**
2	3,0 ЮЗ	18	21	19	24	17	23	20	24	22	26	23	13	24	9	20
3	2,7 ЮЗ	28	27	29	28	27	30	28	29	31	**37**	**33**	27	**36**	28	30
4	1,6 З	**64**	**63**	**66**	**64**	**65**	**68**	**66**	**67**	**69**	**65**	**68**	**66**	**74**	26	**64**
5	1,2 СЗ	**61**	**60**	**58**	**59**	**61**	**62**	**60**	**63**	**65**	**54**	**59**	**62**	**53**	**42**	**59**
6	2,0 СЗ	**59**	**61**	**60**	**62**	**60**	**63**	**62**	**63**	**61**	**57**	**53**	**40**	**51**	**44**	**57**
7	1,5 С	32	30	**33**	31	**34**	32	**33**	**34**	30	**39**	**33**	20	**38**	19	31
8	5,0 СЗ	**43**	**37**	**45**	**39**	**44**	**47**	**45**	**43**	**47**	**48**	**42**	28	**36**	26	**41**
9	15,0 СЗ	25	24	23	26	27	26	24	25	27	**35**	31	**33**	**41**	24	28
10	20,0 СЗ	**36**	**38**	**37**	**36**	**39**	**35**	**38**	**38**	**36**	**43**	**38**	**38**	**30**	**50**	**38**

Примечание: полужирным шрифтом выделены превышения ПДК для общего содержания Pb в почвах (32 мг/кг)

Таблица 2. Содержание Pb в надземной части травянистых растений за период 2000 - 2013 гг., мг/кг

№ площадки	Направление и расстояние от источника, км	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	среднее
1	1,0 СВ	**5,4**	**5,9**	**6,5**	**5,6**	**6,8**	**6,0**	**6,9**	**7,2**	1,5	**6,2**	1,6	**29,7**	**17,0**	**7,0**	**7,8**
2	3,0 ЮЗ	4,4	**5,9**	**6,1**	4,3	**5,7**	4,9	**5,4**	**5,9**	1,7	**5,2**	1,4	2,5	2,7	3,0	4,0
3	2,7 ЮЗ	4,7	**5,8**	4,3	4,5	**5,4**	**5,2**	**5,5**	**5,2**	**8,7**	**5,1**	4,8	1,5	**12,0**	1,5	5,0
4	1,6 З	**15,1**	**17,5**	**13,4**	**16,5**	**15,0**	**16,6**	**17,0**	**16,8**	**13,1**	**15,9**	**8,1**	**7,0**	**8,0**	**12,0**	**12,9**
5	1,2 СЗ	**9,0**	**11,0**	**9,1**	**9,6**	**11,5**	**12,5**	**14,3**	**15,1**	**1,9**	**11,0**	**6,0**	1,0	3,3	1,8	**7,9**
6	2,0 СЗ	**6,9**	**8,6**	**8,0**	**6,8**	**9,2**	**8,7**	**9,1**	**9,3**	1,3	**8,2**	1,6	1,4	**20,0**	**12,0**	**7,5**
7	1,5 С	**7,5**	**6,5**	**7,2**	**6,8**	**5,4**	**5,9**	**8,0**	**8,5**	1,7	**6,8**	2,1	3,2	2,5	1,3	5,0
8	5,0 СЗ	4,0	4,9	**5,8**	4,1	**5,5**	4,3	4,6	**5,2**	2,5	4,7	**5,5**	1,3	2,5	2,1	3,9
9	15,0 СЗ	**5,3**	4,7	3,3	4,8	**5,5**	4,5	3,7	**5,9**	2,4	4,5	**5,6**	1,4	2,6	0,6	3,7
10	20,0 СЗ	**13,5**	**12,8**	**14,0**	**13,6**	**14,2**	**11,9**	**13,3**	**13,7**	**10,3**	**13,3**	**6,9**	**6,8**	**12,0**	1,4	**10,6**

Примечание: полужирным шрифтом выделены превышения МДУ для общего содержания Pb в кормах (5 мг/кг)

Таблица 3. Коэффициент биологического поглощения Pbтравянистыми растениями мониторинговых площадок НчГРЭС

№ площадки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КБП Pb	0,20	0,20	0,19	0,21	0,15	0,13	0,16	0,10	0,15	0,32

Однако необходимо отметить, что величины КБП слабо отражают тенденцию, установленную для содержания Pb в почвах и растениях мониторинговых площадок. Это вызвано тем, что не все соединения Pb, присутствующие в почве, являются доступными растениям.

Заключение

Проведенные исследования позволили установить негативное техногенное воздействие НчГРЭС на окружающие её территории. На линии преобладающего направления ветра установлено наиболее сильное загрязнение почв и растений Pb. Среднее содержание данного элемента на большинстве мониторинговых площадок превышает ПДК для почв в 1,3-2 раза и МДУ для кормовых трав в 1,2-3 раза. Отмечено, что выбросы автотранспорта также являются источником загрязнения растений и почв Pb.

Работа выполнено при поддержке проектной части госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации № № 5.885.2014/К, Ведущей научной школы НШ-5548.2014.5.

Список литературы

1. Временные максимально допустимые уровни (МДУ) некоторых химических элементов госсипола в кормах сельскохозяйственных животных. Утвержден Главным Управлением Ветеринарии министерства сельского хозяйства РВ, 1991.
2. ГОСТ 26657-85. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания фосфора.
3. Ильин В.Б., Сысо А.И. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение / РАН, Сибирское отделение, ин-т. Почвоведение и агрохимии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.
4. Кизилкая Р., Денгиз О., Озязици М.А., Ашкин Т., Микайылов Ф., Шейн Е.В. Пространственное распределение тяжелых металлов в почвах равнинной территории Бафра (Турция) // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1465-1474.
5. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли юго-восточного административного округа г. Москва // Почвоведение. 2009. № 1. С. 106-118.
6. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
7. Отчёт о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки г. Новочеркасска, проведённых в 1991-1994гг. Отчёт о НИР. – Новочеркасск: ГНПП «Прогресс», 1995. - Кн. 1-5. С. 178.
8. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. - М.: Астрея – 2000, 1999. 768 с.
9. Полынов Б.Б. Избранные труды. - М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 103-255.
10. Свинец в окружающей среде. М.: Наука, 1987. 181 с.
11. Топорская Л.Е., Данилова Г.Н. Экологическое состояние окружающей среды г. Новочеркасска // Проблемы геологии и геоэкологии юга России и Кавказа. Материалы междунар. конф. - Новочеркасс: НА-БЛА, 1997. - Т. 2. С. 75-78.
12. Чаплыгин В.А., Бурачевская М.В., Чернигина Н.В., Бауэр Т.В., Минкина Т.М. Накопление меди, свинца и цинка естественной травянистой растительностью в условиях воздушного загрязнения // Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». СОЛ «Лиманчик». Ростов-на-Дону, 2010. С. 439-441.
13. Экологический паспорт г. Новочеркасска. Отчёт о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки. - Новочеркасск, 2012. 178 с.
14. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. BocaRaton, CRC Press Inc., 1984.
15. Shakery A., Razikordmahalleh L., Ghasemi M.R., Modabberi S. Distribution of soil heavy metal contamination in Hashtgerd, Iran // Proceedings of the International Soil Science Congress on Management of Natural Resources to Sustain Soil Health and Quality / Eds. R. Kizilkaya, C. Gulser, O. Dengiz Samsun. Turkey: OndokuzMayisUniversity, 2010. P. 433–438.

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ InAs/GaAs(001)

С.Н. Чеботарев[1], A. Williamson[2]
[1]Южный научный центр РАН, 344006,Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
chebotarev.sergei@gmail.com
[2]Aix-Marseille Université, 13541, France, Gardanne, route de Mimet, 880
adam_williamson@univ-amu.fr

Предложен метод ионно-лучевой кристаллизации наноструктур InAs/GaAs(001) с квантовыми точками. Уточнены коэффициенты распыления GaAs и InAs в диапазоне энергий E_{Ar+}=200 – 300 эВ и угле падения аргонового пучка θ = 30°. Продемонстрирована возможность достижения скоростей роста до 0.1 МС/с для InAs 0.05 Мс/с для GaAs. Данные атомно-силовой микроскопии, фотолюминесценции и комбинационного рассеяния показывают, что повышение плотности тока пучка с 5 до 15 мкА/см^2 при энергии E_{Ar+}=200 эВ и температуре подложки T=480 °С приводит к увеличению латеральных размеров квантовых точек с 15 до 25 нм и поверхностной плотности с $2\cdot10^{10}$ см$^{-2}$ до $9\cdot10^{10}$ см$^{-2}$.

ION BEAM FORMATION OF InAs/GaAs(001) NANOCLUSTERS

S.N. Chebotarev[1], A. Williamson[2]
[1]Southern Scientific Centre of Russian Academy of Science Russia, Rostov-on-Don, Chehova 41
chebotarev.sergei@gmail.com
[2]Aix-Marseille Université, 13541, France, Gardanne, route de Mimet, 880
adam.williamson@univ-amu.fr

A technique for ion beam crystallization of InAs/GaAs(001) nanostructures with quantum dots is proposed. The GaAs and InAs sputtering yields in the energy range E_{Ar+} = 200–300 eV and argon beam incidence angle θ = 30° are refined. It is demonstrated that growth rates of up to 0.1 ML/s for InAs and 0.05 ML/s for GaAs can be attained. According to atomic force and electron microscopy, photoluminescence, and Raman scattering data, enhancement of beam current density from 5 to 15 μA/cm^2 at energy E_{Ar+} = 200 eV and substrate temperature T = 480°C leads to an increase in the quantum dot lateral size from 15 to 25 nm and in surface anisotropy from $2\cdot10^{10}$ to $9\cdot10^{10}$ cm^{-2}. Current density growth to 20 μA/cm^2 at the same ion energy is accompanied by a sharp increase in the mean lateral size of quantum dots to 70 nm and a decrease in the density to $3\cdot10^{10}$ cm^{-2}.

Введение

Полупроводниковые гетероструктуры на квантово-размерных эффектах получили широкое распространение в современной электронике. Наибольшие успехи достигнуты в создании лазеров и фотодетекторов на квантовых ямах и квантовых точках (КТ). Обнадеживающие перспективы наблюдаются в разработке фотоэлектрических преобразователей на гетероструктурах с КТ [1]. Общепризнанными и хорошо исследованными технологическими методами получения наногетероструктур являются молекулярно-лучевая и газофазная эпитаксии [2]. Помимо указанных технологических методов для получения наноматериалов с КТ активно адаптируются «классические» методы: жидкофазная эпитаксия [3], распыление лазерными, электронными и ионными пучками [4]. Последний из вариантов использован нами ранее для формирования КТ в системе Ge/Si [5-7]. Цель работы заключалась в демонстрации возможности самоорганизованного роста КТ InAs на подложках GaAs(001), используя для создания ростового массопотока распыление мишени низкоэнергетическим аргоновым пучком малой плотности.

Методика эксперимента

Получение экспериментальных образцов осуществляли в рабочей камере магистрально-модульного комплекса «ЦНА-9». Предварительный вакуум обеспечивался двухступенчатой системой откачки, состоящей из форвакуумного (НВР-16Д) и турбомолекулярного (ТМН-1500) насосов. Глубокий вакуум в ростовой камере создавался магниторазрядными геттерными насосами (НВГМ-5-1); в транспортной камере – двумя геттерными насосами (НМДИ-0,25). Система вакуумирования поддерживала в транспортной камере давление порядка 10^{-4} Па; в ростовой камере не хуже 10^{-6} Па. Ростовая камера оснащена азотной криогенной панелью для вымораживания остаточных газов и несорбированных массопотоков. Нагрев подложки осуществлялся вольфрамовой спиралью в диапазоне температур 300–900 °С.

Описанная установка оснащалась ионным источником IQE 11/35 производства SPECS GmbH. Рабочим газом служил аргон сверхвысокой чистоты (ТУ 2114-006-45905715-2010). Диаметр ионного пучка в области контакта с мишенью составлял 21 мм при рабочем расстоянии «мишень – подложка» 125 мм. Угол между аргоновым потоком и мишенью равнялся 30°. Энергия ионов изменялась в диапазоне 200 – 300 эВ. Мишенями и подложками служили пластины арсенида галлия АГЧТ-1(001) и арсенида индия ИМЭТ-1(001) диаметром 50 мм.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе Solver HV в полуконтактном режиме зондами серии NSG10. Изучение смачивающих слоев и отдельных квантовых точек проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai G2 Spirit. Фотолюминесценцию наноструктур исследовали в спектральном диапазоне от 620 до 2480 мэВ при температуре 77 К. Источником оптического излучения служил инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8,5 мВт. Регистрацию фотолюминесцентного сигнала осуществляли с помощью монохроматора МДР-23 и германиевого p-i-n-фотодиода, охлаждаемого жидким азотом. Спектры комбинационного рассеяния измеряли на InVia Raman спектрометре производства Renishaw Inc. Возбуждение осуществлялось лазером мощностью 10 мВт на длине волны 476 нм.

Обсуждение результатов

В системе InAs/GaAs переход от 2D к 3D росту в режиме Странского-Крастанова происходит при критической толщине слоя InAs 1.5 МС [8]. Для поддержания режима самоорганизации при ИЛК на поверхности GaAs важно обеспечить сверхмалую скорость осаждения (доли монослоя в секунду). Она определяется массопотоком распыленного материала, который характеризуется коэффициентом распыления *Y*. Для создания сверхмалых скоростей роста на подложке необходимо обеспечить условия реализации минимальных коэффициентов распыления. Определение коэффициентов распыления обычно осуществляют прецизионным взвешиванием или измерением высоты ступеньки маскированного слоя на подложке [9]. Нами предложено измерять объем образовавшегося на мишени кратера, что в совокупности с данными о токе аргонового пучка и плотности материала позволяет рассчитать коэффициенты распыления. Изображение типичного кратера показано на рис. 1,*a*. Оптическая и электронная микроскопия не могут быть использованы для измерения объема. Атомно-силовая микроскопия не позволят измерять объекты с размерами более 50x50 мкм. Идеальным вариантом решения этой задачи является лазерная сканирующая конфокальная микроскопия. Встроенное программное обеспечение микроскопа Keyence VK-9700 автоматически рассчитывает объем кратера.

Отметим, что результаты измерения коэффициента распыления арсенида галлия аргоновым пучком представлены в статье [10]. Известные нам результаты исследования распыления арсенида индия при нормальном падении аргонового пучка выполнены только в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [11]. Однако для распыления материала на подложку нормальное падение пучка непригодно. Необходимы данные о распылении материала под другими углами. На рис. 1,*b* показаны литературные и авторские данные о низкоэнергетичных коэффициентах распыления GaAs и InAs аргоновым пучком. В выделенной серым цветом области энергий 200 – 300 эВ показаны результаты измерений коэффициентов распыления при угле падения $\theta = 30°$, выполненные по описанной выше методике. Более высокие значения коэффициентов распыления GaAs и InAs для угла $\theta = 30°$ согласуются с теорией Ямамуры [12].

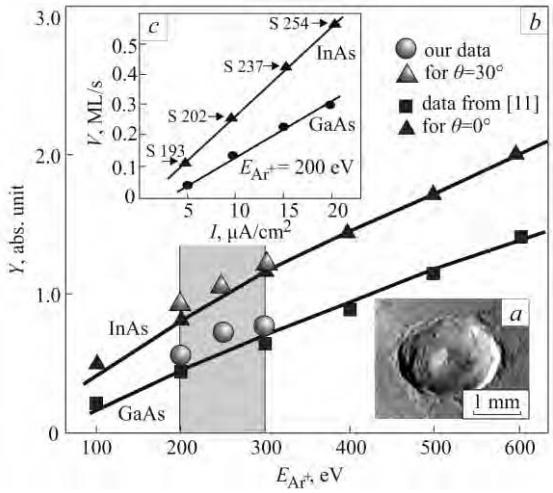


Рис. 1. Кратер после распыления (*a*). Коэффициенты распыления InAs и GaAs (*b*). Скорость ионно-лучевой кристаллизации (*c*)

При выбранной конфигурации «мишень – подложка» осаждается весь распыленный материал. На рис. 1,*c* показаны калибровочные зависимости скорости осаждения GaAs и InAs в зависимости от плотности тока аргонового пучка. Энергия ионов поддерживалась постоянной и составляла E_{Ar+} = 200 эВ. Видно, что для выбранной пары двухкомпонентных полупроводников даже на широко распространенном ионном оборудовании достижимы скорости роста в десятые доли монослоя в секунду.

Использовались мишени InAs(001) и GaAs(001), подвергнутые стандартной химической обработке. Подложка и мишень предварительно отжигались. На подложку при температуре 580 °C наносился 0.5 мкм слой арсенида галлия. Варьируемым параметром выступала плотность тока аргонового пучка, задающая скорость процесса *V*. Самоорганизованный рост массива КТ осуществлялся из распыленного потока InAs при температуре подложки 480 °C. Толщина «квазислоя» в экспериментах с разной скоростью осаждения выдерживалась постоянной и равнялась 2.5 нм. Прерывание процесса роста осуществлялось стоп-экраном. Выращенные образцы (S193, S202, S237, S254) подвергались микроскопическим исследованиям. Для фотолюминесцентных, рамановских и ПЭМ измерений приготовлялась другая партия образцов. Вначале получали массив КТ InAs при разных плотностях тока аргонового пучка в условиях описанных выше. Затем на образцы при температуре 450 °C со скоростью 0.2 МС/с наносился покровный слой арсенида галлия толщиной 25 нм.

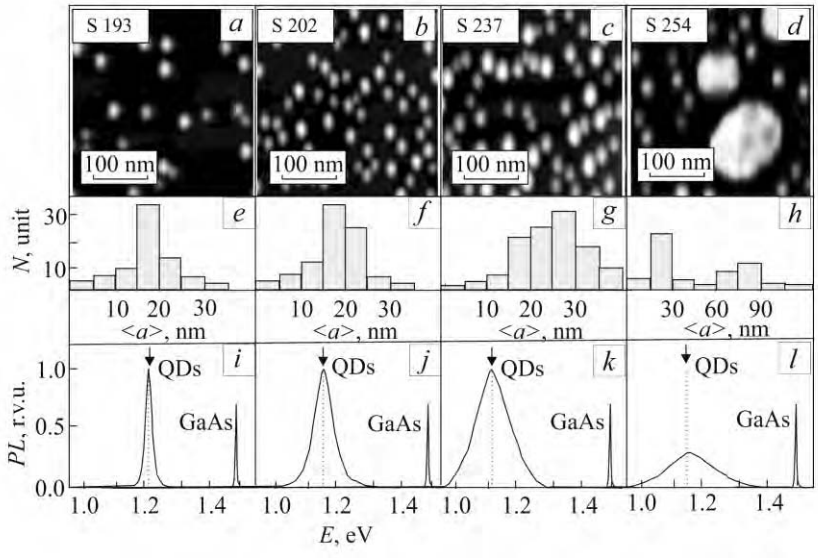


Рис. 2. АСМ-изображения массивов КТ InAs (*a–d*).
Гистограммы распределения по размерам (*e–h*). Спектры фотолюминесценции (*i–l*).

Результаты АСМ-исследования морфологии поверхности образцов без покровного слоя показаны на рис. 2,*a–d*. Возрастание плотности первичного аргонового пучка с 5 до 15 мкА/см^2 приводит при равных температурных условиях к повышению поверхностной плотности КТ с $2\cdot10^{10}$ см$^{-2}$ до $9\cdot10^{10}$ см$^{-2}$. Также наблюдается увеличение среднего латерального размера КТ с 15 до 25 нм, что наглядно демонстрируется диаграммами на рис. 2,*e–g*. При повышении плотности тока до 20 мкА/см^2 наблюдается формирование *dome* структур с размерами 60-100 нм (рис. 2,*d*). Средняя поверхностная плотность падает до $3\cdot10^{10}$ см$^{-2}$, а усредненный размер наноструктур составляет порядка 55 нм (рис. 2,*h*).

Нормализованные по интенсивности спектры фотолюминесценции образцов с покровным слоем приведены на рис. 2, *i–l*. Пики фотолюминесценции, формируемые при переходах на квантовых ямах, менее интенсивны. Можно выделить две особенности фотолюминесценции выращенных образцов. Первая – проявляется в виде уширения пика фотолюминесценции КТ и связывается нами с увеличением неоднородности их размеров при больших плотностях аргонового пучка. Вторая – вызывает смещение максимума спектра с повышением скорости роста и обусловлена увеличением размеров КТ для образцов S193, S202, S237. При высокой плотности тока (образец S254), как установлено выше, на поверхности GaAs формируются массив КТ InAs с большой долей *dome* структур. Этот факт проявляется на спектре фотолюминесценции сильным снижением интенсивности КТ пика, обусловленного уменьшением доли *hut* структур (рис. 2,*l*).

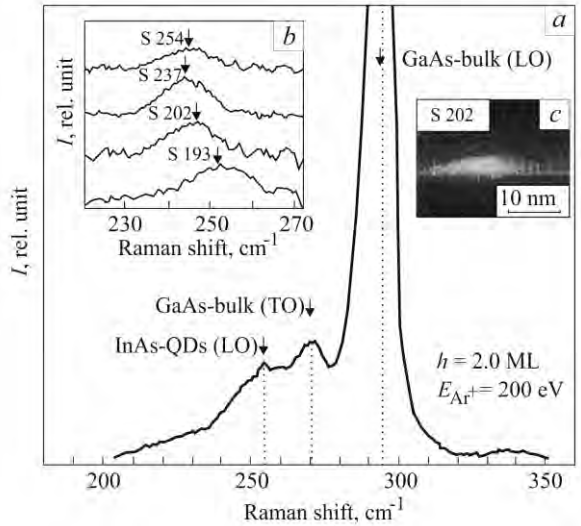


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца S193 (*a*).
Фононные спектры наноструктур InAs-КТ/GaAs (*b*). ПЭМ-изображение КТ обр-азца S202 (*c*)

Рис. 3,*a* отражает спектр комбинационного рассеяния образца S193 с покровным слоем. Наблюдается интенсивный пик при 295 см$^{-2}$, обусловленный рассеянием *LO* фононов подложки GaAs при $x(yz)\bar{x}$ поляризации. Слабый пик при 270 см$^{-2}$ отвечает рассеянию на *TO* фононах GaAs. Правее при 254 см$^{-2}$ различим пик комбинационного рассеяния на КТ InAs. На рис. *3,b* приведены спектры комбинационного рассеяния для образцов, полученных при разных плотностях ионного тока. Смещение пиков обусловлено в первую очередь уменьшением упругих напряжений в слоях с КТ; во вторую – с увеличением средних размеров КТ. Пики дрейфуют к *LO* фононному рассеянию на недеформированном монокристаллическом арсениде индия при 242 см$^{-2}$. Отметим, что увеличение размеров КТ образца S254 сопровождается незначительным обратным смещением КРС пика. Это объясняется, по-видимому, сильной релаксацией упругих напряжений в слое с *dome* структурами. На рис.3,*c* в качестве примера представлено ПЭМ изображение одиночной КТ *hut* типа, где отчетливо виден смачивающий слой. Полученные данные комбинационного рассеяния коррелируют с результатами микроскопических и фотолюминесцентных измерений.

Выводы

В работе продемонстрирована возможность получения методом ионно-лучевой кристаллизации наноструктур InAs-QD/GaAs(001). Уточнены коэффициенты распыления монокристаллических арсенида галлия и арсенида индия при малых энергиях распыления E_{Ar+}=200 – 300 эВ и угле падения аргонового пучка $\theta = 30°$. Коэффициенты распыления рассчитывались по результатам измерений объемов кратера распыленного материала, выполненных с использованием лазерной конфокальной микроскопии. Показана возможность достижения сверхмалых скоростей роста до 0.1 МС/с для InAs и 0.05 МС/с для GaAs. Данные атомно-силовой и электронной просвечивающей микроскопии, фотолюминесценции и комбинационного рассеяния показывают, что повышение плотности тока пучка с 5 до 15 мкА/см^2 при энергии E_{Ar+}=200 эВ и температуре подложки T=480 °С приводит к увеличению латеральных размеров КТ *hut* типа с 15 до 25 нм и поверхностной плотности с $2 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ до $9 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Повышение плотности тока до 20 μA/cm^2 при той же энергии ионов сопровождается образованием не пригодных для изготовления приборных структур *dome* типа со средним размером 70 нм. Поверхностная плотность падает до $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Таким образом показано, что условия выращивания образца S 202 (средний латеральный размер *hut* КТ – 15 нм, поверхностная плотность - $6 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$) являются приемлемыми для получения методом ионно-лучевой кристаллизации квантоворазмерных оптоэлектронных гетероструктур.

Список литературы

1. Luque A., Linares P.G., Mellor A., Andreev V.M., Marti A. Some advantages of intermediate band solar cells based on type II quantum dots// Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 123901.
2. Антонов А.В., Востоков Н.В., Дроздов М.Н., Молдавская Л.Д., Шашкин В.И., Хрыкин О.И., Яблонский А.Н. Фотопроводимость структур InAs/GaAs с нанокластерами InAs в ближнем инфракрасном диапазоне // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. В. 11. С.1511-1513.
3. Моисеев К.Д., Пархоменко Я.А., Гущина Е.В., Анкудинов А.В., Михайлова М.П., Берт Н.А., Яковлев Ю.П. собенности эпитаксиального роста узкозонных квантовых точек InSb на подложке InAs // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. В. 8. С. 1142–1150.
4. Verma V.B., Reddy U., Dias N.L., Bassett K.P., Li X., Coleman J.J. Patterned Quantum Dot Molecule Laser Fabricated by Electron Beam Lithography and Wet Chemical Etching // Journal of quantum electronics. 2010. V. 46. № 12. P. 1827–1833.
5. Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации// Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 16. С. 30–37.
6. Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С. Структура нанокластеров Ge на Si(001) при ионно-лучевой кристаллизации // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. №5. С. 457–461.
7. Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Дудников С.А. Взаимосвязь размеров квантовых точек в InAs-QD/GaAs со спектром фотолюминесценции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. №1. С. 40–45.
8. Leonard D., Pond K., Petroff P.M. Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs // Physical Review B. 1994. Vol. 50. № 16. P.11687-11692.
9. Н.А. Берт, И.П. Сошников Распыление полупроводниковых мишеней $Al_xGa_{1-x}As$ Ar^+ иоами с энергией 2-14 кэВ // Журнал технической физики. 1997. Т. 67. № 6. С. 113-117.
10] P. Sigmund Recollections of fifty years with sputtering // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 6031–6049.
11. I.P. Soshnikov, Yu.A. Kudriavtsev, A.V. Lunev, N.A. Bert Sputtering of III–V semiconductors under argon atom and ion bombardment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1997. V. 127/128. P. 115–118.
12. Matsunami N., Yamamura Y., Hikawa H., Itoh N., Kazumata Y., Miyagawa S., Morita K., Shimuzu R., Tawara H. Sputter rate distribution of semiconductors // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 2002. V.31. P. 1-80.

NEW METHODS AND TRANSDUCERS DESIGNS FOR ULTRASONIC DIAGNOSTICS AND THERAPY

I.A. Shvetsov, S.A. Shcherbinin, N.A. Shvetsova, D.I. Makariev, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University, 194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: wbeg@mail.ru

The purpose of this study was to evaluate the feasibility of high intensity focused ultrasound (HIFU) for hemostasis of deep arterial bleeding. In this paper, the design, development and evaluation of an ultrasound applicator capable of creating thermal lesions in the arterial vessels were presented. New effective HIFU transducers designs and ultrasonic methods for deep arterial bleeding were developed and estimated. Mathematical modeling of the HIFU transducers and acoustic fields were performed. The experiments were made on acoustic vascular phantoms as well as on lamb's femoral artery at a standard protocol. During ultrasound exposure, arterial blood flow was temporarily stopped using intravascular balloon. Postponed hemostasis was observed at lamb's femoral artery experiments for all HIFU treatments. We have demonstrated that HIFU can be used to stop active bleeding from vascular injuries including punctures and lacerations. The results of theoretical modeling, acoustic measurements, and in vivo vascular experiments prove the efficacy, safety and selectivity of developed HIFU transducers and methods used for enhancing of tissue lysis and hemostasis.

НОВЫЕ МЕТОДЫ И КОНСТРУКЦИИ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ

И.А. Швецов, С.А. Щербинин, Н.А. Швецова, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: wbeg@mail.ru

Целью настоящей работы является оценка целесообразности применения фокусированного ультразвука высокой интенсивности (HIFU) для гемостаза глубокого артериального кровотечения. В этой статье, были представлены конструкция, разработка и оценка ультразвукового аппликатора, способного создавать тепловые повреждения в артериальных сосудах. Были разработаны и оценены новые эффективные конструкции HIFU преобразователей и ультразвуковых методов для глубокого артериального кровотечения. Проводилось математическое моделирование HIFU преобразователей и акустических полей. Эксперименты проводились на фантомах акустических сосудов, а также на бедренной артерии барана по стандартному протоколу. Во время ультразвукового воздействия, артериальное кровотечение было временно остановлено образованием внутрисосудистой пробки. Наблюдалась отсрочка гемостаза в экспериментах на бедренной артерии ягненка для всех HIFU процедур. Мы показали, что HIFU может быть использован, чтобы остановить интенсивное кровотечение из поврежденных сосудов, включая проколы и порезы. Результаты теоретического моделирования, акустических измерений, и опытов на сосудах in vivo доказывают эффективность, безопасность и селективность разработанных HIFU преобразователей и методов, используемых для повышения лизиса и гемостаза тканей.

INTRODUCTION

Ultrasound has found usage in all aspects of the medical field, including diagnostic, therapeutic, and surgical applications. The use of ultrasound as a valuable diagnostic and therapeutic tool in several fields of clinical medicine is now so well established that it can be considered essential for good patient care [1]. Traditional therapeutic applications of ultrasound include the treatment of soft tissue and bone injuries, wound healing, hyperthermic cancer treatment, benign prostatic hyperplasia, the liver, the kidney, prostate and bladder tumours, vascular occlusion therapy, and tool surgery [1, 2]. Therapeutic transducers are usually made of low loss lead zirconate-titanate (PZT) or recently from 1-3 connectivity type piezocomposites [3].

Applications of HIFU for hemostasis

Application of HIFU therapy to hemostasis was primarily initiated in an attempt to control battlefield injuries on the spot. High-intensity ultrasound (ISA = 500-3000 W/cm^2) is usually adopted for hemostasis. The thermal effect has a major role in hemostasis. Structural deformation of the parenchyma of a solid organ due to high temperature induces a collapse of small vessels and sinusoids or sinusoid-like structures. Heat also causes coagulation of the adventitia of vessels, and subsequently, fibrin-plug formation. The mechanical effect of acoustic cavitation also appears to play a minor role in hemostasis. No statistically significant hemolysis or changes in the number of white blood cells and platelets have been observed when blood is exposed to HIFU with intensities up to 2000 W/cm^2 [4]. The main drawback of the hemostasis applications is low ultrasound absorption ability of blood and, as a result, low heating and coagulation rate at real blood flow.

Theoretical calculations and numerical modeling of HIFU

The characterization of medical acoustic devices that operate at high output levels has been a research topic and an issue of practical concern for several decades [5]. The importance of nonlinear effects has been considered and addressed even at diagnostic levels of ultrasound [6]. Numerical algorithms, most commonly based on the nonlinear parabolic Khokhlov-Zabolotskaya-Kuznetsov (KZK) equation, have been developed and applied to the nonlinear fields of different devices. Even more complex models based on the solution of the full nonlinear wave equation have been developed [7].

The characterization of medical acoustic devices that operate at high output levels has been a research topic and an issue of practical concern for several decades [1]. The importance of nonlinear effects has been considered and addressed even at diagnostic levels of ultrasound [5].

HIFU transducers design

HIFU transducer comprised 1,6 MHz spherical element made from porous piezoceramics [8-12] with 80 mm aperture and 40 mm centre hole having radius of curvature 54 mm. The piezoelement was sealed in custom-designed cylindrical housing filled with the mineral oil providing acoustic contact and cooling of the element. The housing had an acoustic window made of very thin (0.15 mm) PVC membrane. Centre opening was reserved for ultrasonic imaging transducer (Figure 1).

a) b)

Figure 1 - Focusing piezoelement (a) and assembled HIFU ultrasonic transducer (b).

Acoustic field calculations

On Figure 2 acoustic pressure signals in the focus calculated at different initial intensities for 1,6 MHz frequency are shown. It is obvious that even at initial intensity level of 5 W/cm^2 non-linear effects lead to pressure profile asymmetry that transforms to a shock front in focus at initial intensity 20 W/cm^2 that give rise to extreme heating [6].

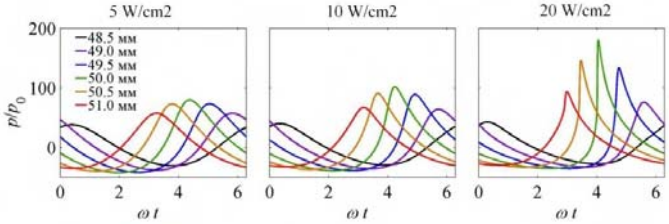


Figure 2 - Acoustic pressure signals in the focus calculated at different initial intensities for 1,6 MHz frequency.

Calculations of acoustic fields of HIFU transducers were made using the models and algorithms described above. Figure 3 shows two-dimensional distributions of heat sources power in HIFU transducer's acoustic axis plane. Power density levels are represented in absolute values (kW/cm^3).

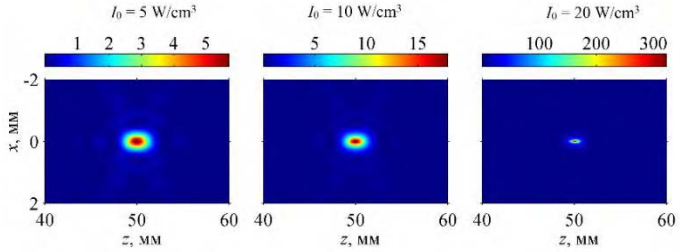


Figure 3 - Two-dimensional distributions of heat sources power in acoustic axis plane of HIFU transducer for 1,6 MHz frequency.

Ex vivo experiments on tissues

Fresh porcine liver, mussel and adipose tissues were obtained from a butcher within 24 h of slaughter. A single element spherical PZT transducer (1,6 MHz, 80 mm aperture and 40 mm centre hole has been used for experiments. The acoustic intensity for porous PZT transducer was 750 W/cm^2 (ISAL). The samples were placed in an oil bath and positioned right under the transducer such that focal point was placed inside the sample. The samples were irradiated by the harmonics frequency HIFU for 3-20 s at different duty cycles (from 1/2 to 1/100) and burst lengths (from 10 to 200 cycles) of the signals. After exposure the samples were sectioned along the beam axis respectively to compare the dimensions of the lesions.

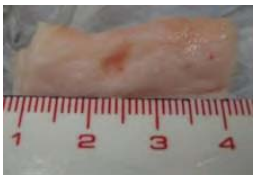
a) b) c) 

Figure 4 - Thermal (a, b) and cavitational (c) lesions in the mussel, liver and porcine samples induced by HIFU transducers. Treatment parameters: (a) cw - exposure time = 3 s and 9 s, b) cw - exposure time = 3 s, d) burst mode - duty cycle = 1/20, burst length = 10 cycles, exposure time = 9 s.

In vivo experiments on blood vessels

The experiments were made on lamb's femoral artery at a standard protocol. All acoustic measurements were performed in 3D Scanning System (UMS3) using a **f**iber-optic hydrophone (FOPH 2000) from Precision Acoustics Ltd. Waveforms from the hydrophones and the driving voltage were recorded using a digital oscilloscope LeCroy. The transducer was driven by a function generator Agilent 33521B and a linear RF amplifier E&I model 2400L RF and operates in a CW mode. After sonication procedure and angiography study, the samples of femoral artery were extracted to confirm hemostasis and disclose vessel thrombus.

Figure 4 - Angiography image of blood vessels showing ultrasound hemostasis and photograph of vessel thrombus in dissected femoral artery.

Conclusions

The results of theoretical modeling and experimental study of different HIFU transducers were presented. *Ex vivo* experiments in tissues (fresh porcine adipose tissue, bovine liver) and *in vivo*

experiments in lamb's femoral artery were carried out using different protocols. The results of theoretical modeling and tissue experiments prove the efficacy, safety, and selectivity of the developed HIFU transducers and methods enhancing the tissue lysis and hemostasis and can be used for various therapeutic, surgical and cosmetic applications. We have demonstrated that HIFU can be used to stop active bleeding from vascular injuries including punctures and lacerations. Using HIFU transducers, operated at a frequency of 1 or 2 MHz in continuous mode with intensities of 2000–5000 W/cm^2, we were able to stop bleeding from major blood vessels that were punctured with an 18- or a 14-gauge needle. Postponed hemostasis was observed at lamb's femoral artery experiments for all HIFU treatments. We have demonstrated that HIFU can be used to stop active bleeding from vascular injuries including punctures and lacerations. Those methods and transducers can be used also for various therapeutic, surgical and cosmetic applications.

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Physical Principles of Medical Ultrasonics // Second Edition. Edited by C. R. Hill, J. C. Bamber and G. R. ter Haar., John Wiley & Sons Ltd. 2004.
2. Ter Haar G.R. // Prog Biophys Mol Biol. 2007. V. 93. P. 111–129.
3. Rybyanets A.N. // In: Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2012. Chapter 5. P. 143-187.
4. Rybyanets A.N. // IEEE Trans.UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
5. Dyson M., Brookes M. // In: Lerski, R.A., Morley, P. Ultrasound. Oxford: Pergamon. 1983. P. 61–6.
6. Khokhlova V., Ponomarev A., Averkiou M. and Crum L. // Acoustical Physics. 2006. V. 52. P. 481–489.
7. Khokhlova V. A., Souchon R., Tavakkoli J., Sapozhnikov O.A. and Cathignol D. // J. Acoust. Soc. Am. 2001. V. 110. P. 95–108.
8. Rybyanets A. N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
9. Rybyanets A. N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
10. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In.: Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
11. Rybyanets A.N. // IEEE Trans.UFFC. 2011. V. 58, P. 1492-1507.
12. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
13. Rybyanets A.N., Zakharov Y.N., Raevskii I.P., Akopjan V.A., Rozhkov E.V., Parinov I.A. // In: Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications, Ivan A. Parinov, Shun Hsiung-Chang (Eds.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2013. Chapter 22. P. 275-308.

DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF HIGH TEMPERATURE POROUS PIEZOCERAMICS

I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, N.A. Shvetsova, T.V. Rybyanets, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: wbeg@mail.ru

A manufacture technology of porous ferroelectric ceramics on the base of high temperature compositions of pure and modified lead titanate and lead metaniobate compositions, as well as lead free sodium-potassium niobate solid solutions were developed. Special attention was given to the microstructure studying of porous ceramics with different porosity types. The porosity dependencies of elastic, dielectric and piezoelectric properties of the specified compositions were measured in 0-40% relative porosity range. It was shown that, the porous ceramics technology allows to produce stable in time piezoelements of such “technologically difficult” ceramics as lead titanate and lead metaniobate with excellent and reproducible properties.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

И.А. Швецов, М.А. Луговая, Н.А. Швецова, Т.В. Рыбянец, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: wbeg@mail.ru

Представляется технология производства пористой сегнетоэлектрической керамики на основе высокотемпературных соединений чистого и модифицированного титаната свинца и соединений метаниобата свинца, а также безсвинцовых твердых растворов ниобата натрий-калия. Особое внимание было уделено изучению микроструктуры пористой керамики с различными типами пористости. Зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств указанных композиций от их пористости были измерены в диапазоне относительной пористости 0-40%. Было показано, что данная технология позволяет производить стабильные во времени пьезоэлементы из таких «технологически сложных" керамик, как титанат и метаниобат свинца с хорошими и воспроизводимыми свойствами.

INTRODUCTION

To date, PZT-type compositions are mainly used as initial materials for porous ferroelectric ceramics manufacture [1]. Other ceramic systems were not investigated as PFC owing to high initial anisotropy, low piezoelectric activity and technological difficulties inherent for ceramic compositions of these systems.

With the growing demands to piezoceramics for advanced piezoelectric applications alongside with rising operational and inviromental requirements [2, 3], lead titanate ($PbTiO_3$) and lead metaniobate ($PbNb_2O_6$), as well as lead free porous ferroelectric ceramics are of considerable interest in both scientific research and practical applications. Due to unique properties, first of all high Curie temperature, high d_{33} /d_{31} ratio and low mechanical quality factor Q_M, $PbNb_2O_6$ and $PbTiO_3$ are optimum for application in the broadband ultrasonic transducers working in extreme operational conditions. Unfortunately, pure $PbNb_2O_6$ and $PbTiO_3$ as a materials are very difficult to produce because of the inherent internal stresses resulting in cracking and destruction of piezoceramic samples. In the same time, available on the market modified piezoceramics based on $PbNb_2O_6$ and $PbTiO_3$ are in part deprived the advantages inherent for pure ceramic compositions. Lead free compositions based on $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ and $Na(Li_x,Nb_{1-x})O_3$ solid solutions are also characterized by unique set of properties (low acoustic impedance, high electromechanical anisotropy and sound velocity, and high Curie temperature) and can be used in high temperature ultrasonic transducers.

In this work, porous piezoceramics based on $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$, $(Pb_x,K_{1-x})Nb_2O_6$, $(Pb_x,Ca_{1-}$

$_x)TiO_3$ and $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ compositions with excellent and reproducible properties were fabricated and studied. Standard powders of piezoceramic compositions prepared using routine ceramic technology (solid phase synthesis) were chosen as the starting materials. For the porous ceramics preparation specially developed technology, supposing controllable formation of microporous structures were used. Special attention was given to the microstructure studying of porous ceramics with different porosity types.

A line of high temperature ultrasonic transducers and sensors for NDT and ultrasonic applications with high sensitivity and resolution was manufactured and tested. Additional advantages of the developed porous ceramics are the possibility of controllable change of main parameters in a wide range, compatibility with standard fabrication technologies and processing flexibility.

Porous ceramic preparations

Standard powders composed of $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$, $(Pb_x, K_{1-x})Nb_2O_6$ and $(Pb_x, Ca_{1-x})TiO_3$, as well as $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ prepared using routine ceramic technology (solid phase synthesis) were chosen as the starting materials. For the preparation of porous ceramics, a specially developed methods [4, 5] were used, that enabled the controllable formation of micro (intracrystalline), mesa (intercrystalline) and macro porous structures.

The macro porous ceramics were prepared by burning out organic powders. Mixtures of organic crystal powders with different particle shapes, decomposition temperatures and grain-size distribution (from 5 to 150 μm) were used for producing the pore volumes. For intracrystalline micro porosity formation (capture of initial pores during crystalline growth) special sintering and heat treatment regimes were used. For intercrystalline (mesa) porosity creation, the inhibitors of densification and shrinkage (presintered fine grain ceramic powder of the same composition, or passive fine-grained refractory powders) were added to the initial ceramic powder before green body compacting.

The porous ceramics samples with vacuum deposited Cr/Ni electrodes were poled in silicone oil at 140 ÷ 160^{o}C by applying a dc field of 4 ÷ 6 kV/mm for 30 min. Micrographs of polished and thermally etched surfaces of PFC samples were made using high resolution optical and scanning electron microscopes.

Methods of measurements

The basic techniques for finding material constants of piezoelectric materials are outlined in the IEEE Standard on Piezoelectricity (1987) [6]. The IEEE Standard works for many of the most widely used commercial piezoceramics based on lead-titanate-zirconate (PZT) compositions that are high-Q_M and high-coupling coefficient piezoelectric materials.

Numerous techniques using complex material constants have been proposed to take into account losses in low-Q_M materials and to overcome limitations in the IEEE Standard [7-11]. Iterative methods [7, 8] provide a means to accurately determine the complex coefficients in the linear range of poled piezoceramics from complex impedance resonance measurements.

Smits [9] proposed a general method for the thickness extensional (TE), thickness shear (TS), length extensional (LE), and length-thickness extensional (LTE) resonators using three points around resonance.

The PRAP software [11] analyses impedance spectra to determine complex material properties. This software uses a generalized form of Smits's method to determine material properties for any common resonance mode, and a generalized ratio method for the radial mode [10] valid for all material *Q*'s. By analyzing on each harmonic, PRAP can determine complex material properties as a function of frequency.

Measurements were carried out on standard samples of porous piezoceramics fabricated in the same technological regimes. For each porosity value, not less than 10 samples of each composition were measured. Measurement error for porosity (density) was not exceeding ± 1,5 %. Dielectric, piezoelectric and elastic parameters were measured using the Solartron Impedance/Gain-Phase Analyzer SL 1260 and Agilent 4291A Impedance Analyzer according IEEE Standard [6] and PRAP software [11, 12] methods.

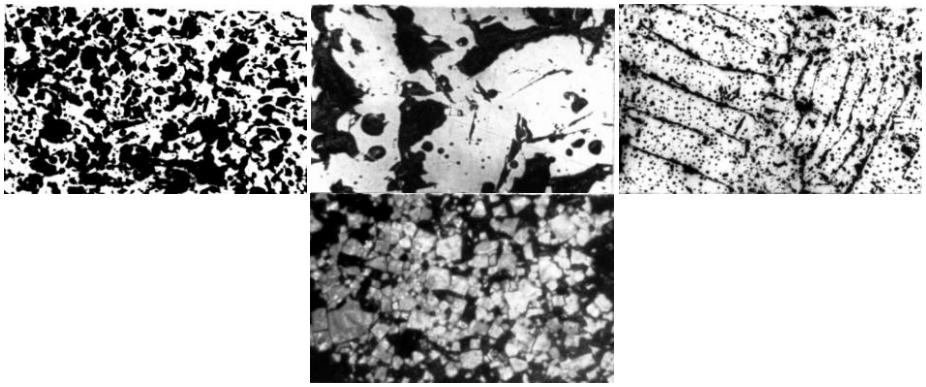
The porosity dependencies of elastic, dielectric and piezoelectric properties of the specified PFC compositions were measured in a 0 ÷ 40% relative porosity range.

The microstructure of polished, chemically etched, and chipped surfaces of composite samples was observed with optical (NeoPhot-21).

Sound velocity and attenuation of longitudinal waves in porous ceramic samples were measured by pulse-echo and through-transmit ultrasonic methods in the frequency range 1-5 MHz using a LeCroy Wave Surfer 422 digital oscilloscope and Olympus 5800, 5077 pulser/receivers using standard Olympus transducers.

Results and discussions

Figure 1 shows a typical optical micrograph of polished and thermally etched surfaces of $PbNb_2O_6$, (Pb, K)Nb_2O_6 and $PbTiO_3$ porous ceramics with different types of porosity. An optimized micro, mesa and macro porosity combination in all $PbNb_2O_6$ porous ceramics samples prevents excessive crystalline growth and cracking. For $PbTiO_3$ porous ceramics, mixed macro and mesa porosity prevent ceramic cracking and destruction on grain boundaries.



a) b) c) d)

Figure 1 - Optical micrograph of polished and thermally etched surfaces of different porous ceramics:
a) $PbNb_2O_6$ porous ceramics with mixed macro-, mesa- and micro porosity (p = 15%) - magnification 115X;
b) $PbNb_2O_6$ porous ceramics with mixed micro- and mesa porosity (p = 15%) - magnification 735X;
c) (Pb,K)Nb_2O_6 porous ceramics with optimized micro porosity (p = 15%). - magnification 300X;
d) $PbTiO_3$ porous ceramics with mixed macro- and mesa porosity (p = 25%) - magnification 740X.

Table 1 and 2 summarize the results of elastic, dielectric and piezoelectric constants measurement for $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$, and $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ porous ceramics with optimal porosities.

It was found that for $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$ and $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ porous ceramics (in contrast to PZT based porous ceramics [2, 5], piezoelectric constant d_{33} and electromechanical coupling factor k_t as a function of relative porosity decrease slightly.

It was also shown that the porous ceramics technology results in increasing of piezoelectric anisotropy, removal of internal mechanical stress, increasing of mechanical durability, preventing of cracking and finally, allows production of stable in time elements of such “technologically difficult” ceramics as lead titanate and leading metaniobate with excellent and reproducible properties [6, 7].

Table 1 - Properties of $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ porous piezoceramics.

Material/ Parameter	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ, %	d_{33}, pC/N	$\lvert d_{31}\rvert$, pC/N	k_t	k_p	V_t, m/sec	Q_M^t	ρ, g/cm^3	Z_A, Mrayl
PCR-34*	310	2,5	102	32	0,52	0,09	3250	20	2,75	8,93
PCR-34**	200	2,75	98	56	0,51	0,13	4500	35	3,5	15,75

Note: * - relative porosity p = 0,4; ** - relative porosity p = 0,2.

Table 2 - Properties of $PbTiO_3$ and $PbNb_2O_6$ porous piezoceramics.

Parameter/Material	$PbNb_2O_6$ Porosity 15%	$(Pb, K)Nb_2O_6$ Porosity 15%	$PbTiO_3$ Porosity 25%	$(Pb, Ca)TiO_3$ Porosity 25%
k_p	0	0	0	0
k_t	0.4	0,42	0.50	0.56
d_{33} (10^{-12}), C/N	65	70	50	75
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	160	160	150	80
$\tan\delta$, %	0.6	0.8	2	2
Q_M^t	< 10	< 10	< 10	< 10
ρ (10^3), g/cm^3	5,7	5.6	6	5,6
T_C, °C	560	550	490	325
N_t, kHz·mm	1300	1380	1400	1300

Conclusions

In this work, porous piezoceramics based on $PbTiO_3$, $PbNb_2O_6$, $(Pb_x,K_{1-x})Nb_2O_6$, $(Pb_x,Ca_{1-x})TiO_3$ and lead free $Na(K_x,Nb_{1-x})O_3$ compositions with high Curie temperature and reproducible properties were fabricated and studied. The porosity dependencies of elastic, dielectric and piezoelectric properties of the high temperature porous piezoceramics were measured in 0-40% porosity range using impedance spectroscopy and ultrasonic methods. Temperature dependences of piezoelectric and dielectric parameters were measured in the 0 - 600º C range. It was shown that, the porous ceramics technology allows to produce stable in time piezoelements of such "technologically difficult" high temperature ceramics ceramics as lead titanate and lead metaniobate with excellent and reproducible properties. A line of high temperature ultrasonic transducers and sensors for NDT and ultrasonic applications with high sensitivity and resolution was manufactured and tested. Additional advantages of the developed porous ceramics are the possibility of controllable change of main parameters in a wide range, compatibility with standard fabrication technologies and processing flexibility.

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
2. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
3. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
4. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
5. Rybyanets A.N. // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
6. IEEE Standard on piezoelectricity // ANSI/IEEE Std. 1987. pp. 176.
7. Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 209-212.
8. Alemany C., Gonzalez A.M., Pardo L., Jimenez B., Carmona F., Mendiola J. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 945.
9. Smits J.G. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. SU-23. P. 393-402.
10. Holland R. // IEEE Trans.Sonics Ultrason. 1967. SU-14. P. 18-24.
11. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com
12. Rybianets A.N, Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
13. Rybyanets Andrey and Naumenko Anastasia // In: Parinov IA, Hsiung-Chang S, eds. Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. New York: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 3-18.

ULTRASONIC METHODS FOR PIEZOELECTRIC MATERIALS CHARACTERIZATION

N.A. Shvetsova, A.N. Reznitchenko, I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090
e-mail: yfnfif_71@bk.ru

The paper presents new surface acoustic waves (SAW) method for material parameters assessment and studying of the relaxation process in ferroelectrics. Detailed experimental study of a DC electric field influence on the propagation of SAW in PZT and lead titanate piezoceramics with different ferroelectric "hardness" allowed developing a new method for domain orientation and space charge relaxation process studying in piezoelectrics. The qualitative analysis of the influence of domain orientation and space charge relaxation processes on SAW propagation have shown that a character of SAW parameters changes under the influence of the dc electric field depends on a ferroelectric "hardness". Automatic (auto-generator) measurements of $\Delta f/f$ (E) dependencies at different SAW frequencies (different penetration depths of SAW to piezoelectric substrate) provide a new method for measuring of coercive field E_c and relaxation times of space charge and domain orientations on surface and in subelectrode layers of piezoceramics.

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, И.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: yfnfif_71@bk.ru

В настоящей работе представлен новый метод, основанный на применении поверхностных акустических волн (ПАВ) для оценки параметров материалов и изучения релаксационных процессов в сегнетоэлектриках. Детальное экспериментальное исследование влияния электрического поля постоянного тока на распространение ПАВ в пьезокерамиках на основе титаната и цирконата-титаната свинца с различными значениями «сегнетожёсткости» позволяет развить новые методы изучения ориентации доменов и пространственной релаксации заряда в пьезоэлектриках. Качественный анализ влияния ориентации доменов и процессов пространственной релаксации заряда на процессы распространения ПАВ показал, что характер изменений параметров ПАВ под действием электрического поля зависит от «сегнетожёсткости» материала. Автоматические измерения зависимостей $\Delta f/f$ (E) на разных частотах ПАВ (чему отвечают различные глубины распространения ПАВ вдоль пьезоэлектрической подложки) позволяют развить новый метод измерения коэрцетивного поля E_c, времени релаксации пространственного заряда и ориентации доменов на поверхности и в подэлектродных слоях пьезокерамики.

INTRODUCTION

Surface acoustic waves (SAW) are widely used in acoustoelectric devices as wel as for material parameters assessment [1]. The effects of external influences on the propagation of surface acoustic waves (SAW) in piezoelectric materials were an object of wide experimental studying [2, 3] mainly because of the possibility of designing controllable signal-processing devices, or compensation of temperature dependences of the SAW parameters. From the other hand, SAW is a powerful ultrasonic method for material parameters measurement and studying a physical process in piezoelectric materials [4, 5]. The influence of a dc electric field E on the SAW propagation has been studied in details for lithium niobate crystals [3]. For the YZ cut of lithium niobate a weak nonlinear $\Delta\tau/\tau$ (E) was found [3]. It has been shown [6] that lead zirconate titanate (PZT) and lead titanate (PT) piezo-ceramics can demonstrate significantly bigger $\Delta\tau/\tau$ changes under dc bias than crystals. The dependence $\Delta\tau/\tau$ (E) in this case was nonlinear and $\Delta\tau/\tau$ decreased in time at fixed E. However, the

cited studies were not of a systematic nature, and no physical interpretation of the observed effects was offered.

Experimental results and discussion

The material chosen for the studies were ferroelectrically "soft" PZT compositions from the morphotropic region with a low coercive field and a high lability of the domain structure, rombohedral and tetragonal PZT compositions with intermediate "hardness" as well as ferroelectrically "hard" tetragonal PZT and PT piezoceramics with high coercive field and strongly clamped domain structure [7, 8, 9]. The samples were rectangular substrates of hot-pressed piezoceramics with dimensions polarized in the thickness direction. Interdigital transducers (IDT) for transmitting and receiving SAW were deposited on the working surface of the samples. Control electrodes were placed on the front and back surfaces of the substrates on the path of SAW propagation between IDT. The delay time and SAW attenuation were measured by the standard rf pulses superposition techniques [1, 4].

Ferroelectrically "Soft" piezoceramics

Figure 1 shows the relative changes in the SAW delay time $\Delta\tau/\tau$ and the additional SAW attenuation α as a function of the applied dc electric field E for ferroelectrically "soft" PZT piezoceramics. Positive values of E correspond to opposite directions of applied dc field and polarization P_R of the piezoceramics. The samples were held for 10 min at each dc field value. Concurrently with the delay time, the changes in the amplitude of the output SAW signal were measured. The curves $\Delta\tau/\tau$ *(E)* and α *(E)* shown on Figs. 1 have several characteristic regions. The partial depolarization of the piezoceramic SAW delay line in the field interval $0 < E < E_c$ ($E_c \approx 8$ kV/cm is the coercive field at 50 Hz) leads to an increase in the delay time (segment a-b in Fig. 1) as a result of the decrease in the contribution of the SAW coupling factor k_s to the effective elastic constants and an enhancement of the piezoelectric interaction of the domains [9-12].

The increase in $\Delta\tau/\tau$ is accompanied by an increase in α (segment a-b in Figure 1) caused by mechanical stresses at the boundaries of the depolarized region. On further increase in the field ($E > E_c$) a polarization reversal of the part of the piezoceramics beneath the control electrodes (the vertical dashed lines b-c-d in Fig. 1 was observed. For a detailed study of the behavior of $\Delta\tau/\tau$ and α during piezoceramics polarization reversal we chose a dc field E = 7,25 kV/cm, which ensured complete polarization reversal during ~ 30 min (Fig. 2).

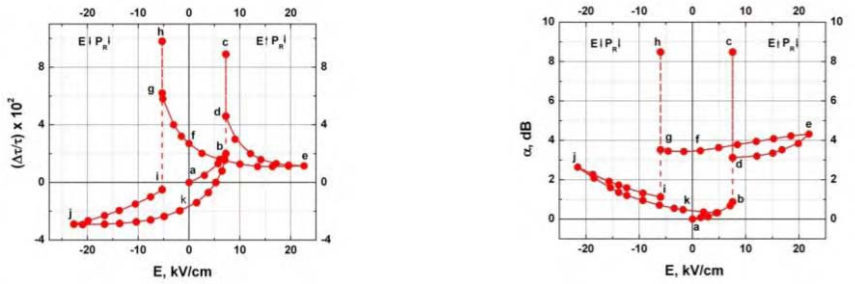


Figure 1 - Dependence of the relative change in the SAW delay time $\Delta\tau/\tau$ (left) and additional attenuation α (right) on the dc electric field E for ferroelectrically "soft" PZT piezoceramics; $\Delta\tau = \tau' - \tau$, where τ = 6410 ns is the delay time at $E = 0$ and τ' is the current value of the delay time; $\alpha = 20 \log (u1/u2)$, where *u1* and *u2* are the amplitudes of the output SAW signal at $E = 0$ at the current value of E respectively.

The changes in $\Delta\tau/\tau$ during polarization reversal is accompanied by the changes in α (Figure 1), which is determined by the following factors: reflection and scattering of SAW on the boundaries of the depolarized region; scattering of SAW by moving domain walls; scattering of SAW by mechanical stresses due to 90-degree domain rotations. The decrease in a (segment c-d) in the final stage of the polarization reversal is due to a decrease in the number of scattering domain walls and a partial relaxation of the mechanical stresses.

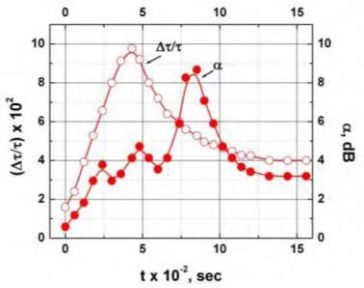


Figure 2 - Relative changes in the SAW delay time $\Delta\tau/\tau$ and attenuation α as functions of the time t during polarization reversal of a segment of ferroelectrically "soft" PZT piezoceramics delay line at E = 7,25 kV/cm.

The attenuation fluctuations observed in the initial stage of the polarization reversal (Figure 2) are caused by individual switching events in different regions of the ceramics. After the polarization reversal is complete, the polarization of the ceramics coincides with the direction of E. A further increase in E ($E_c < E < 22$ kV/cm) gives a gradual decrease in $\Delta\tau/\tau$ and an insignificant increase in α (segment d-e in Fig. 1). A repeated depolarization of the ceramic ($0 < E < 7{,}25$ kV/cm) leads to a decrease in $\Delta\tau/\tau$ and to an insignificant change in α (segments a-b in Fig.1). The complete loops described by $\Delta\tau/\tau\ (E)$ and $\alpha\ (E)$ are reproduced on subsequent measurement cycles.

Ferroelectrically "Hard" piezoceramics

Figure 3 shows dependencies of $\Delta\tau/\tau$ and α SAW as a function of the dc electric field E for ferroelectrically "hard" PT piezoceramics.

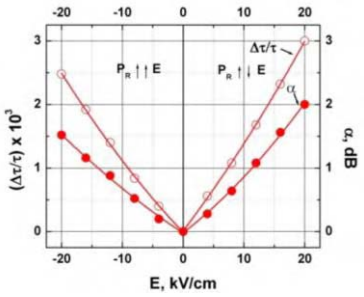


Figure 3 - Dependences of the relative change in the SAW delay time $\Delta\tau/\tau$ and additional attenuation α (maximum final values) on the dc electric field E for ferroelectrically "hard" PT piezoceramics.

Experimental points are maximal values of $\Delta\tau/\tau$ and α for each E value peaking during 3 sec after applying E. Values of $\Delta\tau/\tau$ and α at each E are significantly decrease in time (on 80-100% during 60-120 sec). It can be seen from Fig. 3, that $\Delta\tau/\tau$ and α increase practically linearly with $|E|$. These dependencies unlike results for ferroelectrically "soft" piezoceramics (Figure 1) cannot be explained by domain orientation processes (at coinciding directions of P_R and E a decrease in $\Delta\tau/\tau$ connected with additional polarization of piezoceramics as a result of 90-degree domain rotations must be observed [6, 9, 12]. Besides, the character and time of relaxation demonstrated by $\Delta\tau/\tau$ and α are not typical for domain orientation processes.

Conclusion

The qualitative analysis of the influence of domain orientation and space charge relaxation processes on SAW propagation have shown that a character of SAW parameters changes under the influence of the dc electric field depends on a ferroelectric "hardness" and is controlled by the following mechanisms:

- for ferroelectrically "hard" piezoceramics - by the interaction of SAW with moving carriers of the space charge shielding the applied electric field and preventing polarization switching;

- for ferroelectrically “soft” piezoceramics - by the interaction of SAW with moving domain walls (domain orientation processes);
- for materials with intermediate ferroelectric “hardness”, at low electric fields ($E<E_c$) space charge relaxation process are dominate, whereas at high electric fields ($E>E_c$) domain orientation processes are determinative.

Automatic (auto-generator) measurements of $\Delta f/f$ (E) dependencies at different SAW frequencies (different penetration depths of SAW) provide a new method for measuring of coercive field E_c and relaxation times of space charge and domain orientations in surface and subelectrode layers of piezoceramics.

Acknowledgements

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices, NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.
2. White R. // Proc. IEEE. 1970. V. 58. N 8. P. 68-110.
3. Joshi S.G. // J. Acoust. oc. Amer. 1982. V. 72. N 12. P. 1872-1877.
4. Rybyanets A. // Proc. 2007 IEEE Ultrason. Symp. 2007. P. 1909-1912.
5. Rybianets A.N., Turik A.V., Dorohova N.V., Miroshnichenko E.S. // Sov. Tech Phys. Journ. 1986. V. 31. P. 1418–1421.
6. Gulyaev Y.V., Karinskii S.S. and Mondikov V.D. // Sov. Tech. Phys. Lett. 1975. V. 1. P. 346.
7. Rybianets A.N., Turik A.V. // Izvestia Acad. Nauk USSR. Ser. Phys. 1987. V. 51. P. 2244-2248.
8. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
9. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
10. Rybyanets A.N. // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
11. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
12. Rybianets A.N., Nasedkin A.V. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.

DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF CERAMIC MATRIX PIEZOCOMPOSITES

N.A. Shvetsova, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, T.V. Rybyanets, D.I. Makariev, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: yfnfif_71@bk.ru

A new method of PZT/PZT ceramic piezocomposites fabrication is proposed. Samples of piezocomposites with the volume fraction of components 0 - 100% for different PZT compositions were fabricated and measured. Complex sets of elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of piezocomposites were determined by ultrasonic and impedance spectroscopy method using piezoelectric resonance analysis (PRAP) software. Microstructure of polished, chemically etched, and chipped surfaces of piezocomposite samples was observed with optical and scanning electron microscopes. New PZT/PZT ceramic piezocomposites are characterized by a unique spectrum of the electrophysical properties unachievable for standard PZT ceramic compositions and fabrication methods and can be useful for wide-band ultrasonic transducer applications.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМОМАТРИЧНЫХ ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ

Н.А. Швецова, М.А. Луговая, И.А. Швецов, Т.В. Рыбянец, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: yfnfif_71@bk.ru

Предлагается новый метод ЦТС/ЦТС изготовления керамических пьезокомпозитов. Были изготовлены и измерены образцы пьезокомпозитов с объемной долей компонентов 0 - 100% в зависимости от состава ЦТС. Комплексные наборы упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств пьезокомпозитов были определены с помощью ультразвукового метода и метода импендансной спектроскопии, с использованием программного обеспечения (PRAP). Микроструктуры полированных, подвергнутых химическому травлению и сколы поверхности образцов пьзокомпозитов наблюдалось на оптических и электронных микроскопах. Новые ЦТС/ЦТС керамические пьезокомпозиты характеризуются уникальным спектром электрофизических свойств, недостижимых для стандартных ЦТС-керамик и способов изготовления и могут быть полезны для широкополосных ультразвуковых преобразователей.

INTRODUCTION

Limited transducer materials are currently available for use in ultrasonic transducer design in Non Destructive Testing (NDT) inspection and medical diagnostics systems, considering combinations of high sensitivity (efficiency), resolution (bandwidth) and operational requirements (working temperature). There are currently no commercially available piezoceramic materials that offer high piezoelectric properties together with low Q, low acoustic impedance, electromechanical anisotropy and high operating temperatures (>250°C) [1].

To date, practically all broadband transducers are based on strongly externally damped PZT or lead metaniobate (PN) ceramics. PN ceramics show the better properties ($Q_M^t \sim 8$, $Z_A \sim 18$) and are widely used at high temperatures, but the piezoelectric properties of PN are weak. Therefore, efforts have been made to replace lead metaniobate by 1-3 piezocomposite materials.

Porous piezoceramics based on different piezoceramic compositions were proposed as a promising candidate for PN replacement in wide-band ultrasonic transducers [3, 4]. Despite their long history and unique characteristics, so far porous piezoelectric ceramics have not been commercialized and their application in transducers and devices is limited [2-4]. Intensive research and technological

work, as well as improvements in fabrication methods, have allowed large-scale manufacture of porous piezoelectric ceramics with reproducible and controllable porosity and properties [5-7].

Numerous technologies based on incorporation of functional ceramics into structural ones and vice-versa have been developed, and a novel design ideas have applied in the field of functional ferroelectric ceramics [8, 9].

This chapter presents a new method of low-Q PZT/PZT ceramic piezocomposites fabrication as well as complex sets of elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of the piezocomposites.

Experimental procedures

At first, a line of chemically, thermally, and technologically compatible ceramic matrix and scattering phase materials were chosen. Special pressing and firing regimes and porosifiers were used for the formation of microporous piezoceramic matrices. Sintering of the green bodies was carried out at special thermal profiles to prevent cracking caused by difference in shrinkage and thermal expansion coefficients of the composite components. Figure 1 shows two examples of ceramic composite microstructures.

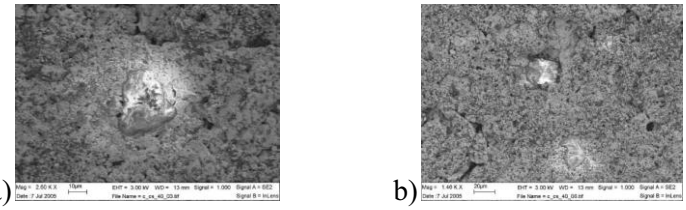


Figure 1 - SEM micrographs of ceramic composite structures: (a) pre-sintered PZT granules in porous PZT matrix; (b) milled dense PZT particles in porous PZT matrix.

Complex electrical coefficients of piezocomposite elements were determined by impedance spectroscopy using Piezoelectric Resonance Analysis (PRAP) software [10, 11]. Measurements were made on Solartron Impedance/Gain-Phase Analyzer SL 1260. Sound velocity and attenuation of longitudinal and shear waves in different directions of polarized and non-polarized samples were measured by pulse–echo and through-transmit ultrasonic methods in the frequency range 1 ÷ 5 MHz using digital LeCroy oscilloscope, Olympus pulser/receivers and various Olympus transducers. Microstructures of polished, chemically etched, and shipped surfaces of composite samples were observed with scanning electron microscopes (SEM, Karl Zeiss).

Results and discussion

PZT/PZT ceramic piezocomposites composed by the hard PZT matrix with randomly distributed pre-sintered PZT granules with a mean particle diameter ~ 30 μm and volume fraction from 0 up to 100 m% were chosen as model samples for illustration of the "damping by scattering" approach.

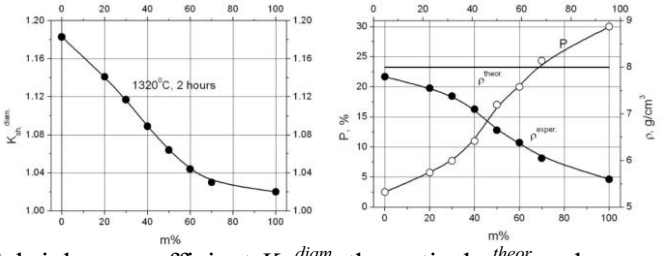


Figure 2 - Dependences of shrinkage coefficient K_{sh}^{diam}, theoretical ρ^{theor} and measured ρ^{exper} density, as well as relative porosity P% of ceramic composites as function of concentration of pre-sintered ceramic granules m%.

It is readily seen in Figure 2 that K_{sh}^{diam} decreases drastically with m% caused by the increase of the nonshrinking phase concentration (pre-sintered ceramic granules), which prevents shrinkage of ceramics matrix and leads to microporosity appearance. Also observed in Figure 2 that the density of

the ceramic composite drops and relative porosity grows rapidly with concentration m%, which corresponds well to shrinkage coefficient behavior.

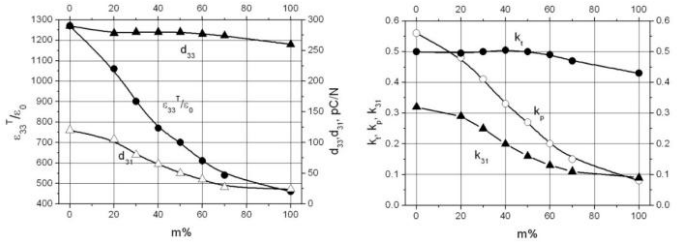


Figure 3 - Dependences of piezoelectric modulus d_{33}, d_{31}, relative dielectric constant $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, electromechanical coupling factors k_t, k_{31} and k_p on concentration of pre-sintered ceramic granules m% for ceramic composites PZT/PZT.

Table 1 - Complex set of parameters of PZT/PZT composite disks for different concentrations of pre-sintered ceramic granules m%.

Parameter / mass. %	0	20	60	100
Porosity, vol. %	2.5	5.75	20	30
d_{33} quasi static (pC/N)	290	280	280	260
f_s rad (kHz)	113.4	109	84.4	70.3
$S'_{11}{}^{E}$, 10^{-11} (m²/N)	1.17	1.33	2.60	4.48
$S''_{11}{}^{E}$, 10^{-14} (m²/N)	– 1.25	– 2.33	– 19.44	– 56.73
$S'_{12}{}^{E}$, 10^{-12} (m²/N)	– 3.49	– 4.09	– 7.77	– 13.22
$S''_{12}{}^{E}$, 10^{-14} (m²/N)	0.485	9.61	32.06	43.21
d'_{31} (pC/N)	120	98	45	20
d''_{31} (pC/N)	– 0.0974	– 1.4713	– 1.7495	– 2.0596
$\varepsilon'_{33}{}^{T}$, 10^{-9} (F/m)	11.20	9.35	5.86	4.05
$\varepsilon''_{33}{}^{T}$ 10^{-12} (F/m)	– 3.93	– 56.32	– 32.52	– 23.81
k'_p	0.561	0.473	0.201	0.109
k''_p	– 0.0002	– 0.0056	– 0.0015	– 0.0073
e'_{31} (C/m²)	14.7	10.8	2.6	0.8
e''_{31} (C/m²)	– 0.0038	– 0.1480	– 0.0088	– 0.0430
f_s^{thick} (kHz)	2010	1789	1076	941
k'_t	0.498	0.498	0.516	0.440
k''_t	– 0.00899	– 0.01842	– 0.02829	– 0.03118
$C'_{33}{}^{D}$, 10^{10} (N/m²)	17.2	12.48	4.04	2.33
$C''_{33}{}^{D}$, 10^{8} (N/m²)	7.71	12.24	15.99	19.89
$C'_{33}{}^{E}$, 10^{10} (N/m²)	13.01	10.19	2.99	1.91
$C''_{33}{}^{E}$, 10^{8} (N/m²)	21.2	21.9208	23.552	25.3558
e'_{33} (C/m²)	19.6	14.2	6.6	3.5
e''_{33} (C/m²)	– 0.1	– 0.15	– 0.30	– 0.50
$\varepsilon'_{33}{}^{S}$, 10^{-9} (F/m)	7.62	6.59	4.41	3.22
$\varepsilon''_{33}{}^{S}$, 10^{-9} (F/m)	– 0.81	– 1.75	– 0.23	– 0.43

The dielectric constant of the composite $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ decreases drastically with m% because porosity grows. The piezoelectric modulus d_{33} for ceramic composite has minor changes in all m% range caused by continuity of rigid "quasi-rod" ceramic skeleton in the polarization direction (sample thickness).

Elastic compliances $S_{11}{}^{E}$ and $S_{11}{}^{D}$ of ceramic composite increase with concentration m% because of porosity growth. $S_{11}{}^{E}$ and $S_{11}{}^{D}$ increase approximately 4 - 5 times in a concentration range of 0 ÷ 100%. At the same time, elastic moduli $C_{33}{}^{D}$ and $C_{33}{}^{E}$ decrease very fast with concentration m% and

practically linearly up to m = 60 %. With further m% growth, C_{33}^{D} and C_{33}^{E} decrease slowly, as a result of a rearrangement of porous composite structure and formation of quasi-rod structure in thickness direction. The average decrease in C_{33}^{D} and C_{33}^{E} in concentration range 0 ÷ 100 % is to 7 ÷ 9 times. The difference in C and S behavior is caused by an inequality in porous composite structure in thickness and lateral direction.

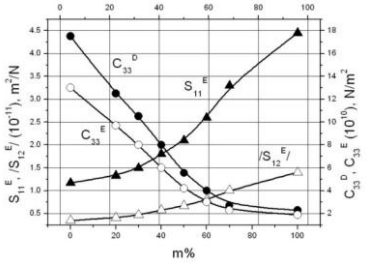


Figure 4 - Elastic moduli C_{33}^{D}, C_{33}^{E} and elastic compliances S_{11}^{E}, S_{11}^{D} as a function of concentration of pre-sintered ceramic granules m%.

Conclusions

New ceramic piezocomposites composed by pre-sintered piezoceramic granules embedded in porous piezoceramic matrix were developed and investigated. PZT/PZT ceramic piezocomposites are characterized by a unique spectrum of the electrophysical properties unachievable for standard PZT ceramic compositions fabricated by standard methods and can be useful for wide-band ultrasonic transducer applications.

Acknowledgements

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Wersing W. // In: Piezoelectric Materials in Devices. Setter, N.; Swiss Federal Institute of Technology: Lausanne, Switzerland. 2002. P. 29-66.
2. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
3. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
4. Rybyanets A. N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
5. Rybyanets A.N. // In: Parinov IA, ed. Piezoceramic Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
6. Rybyanets A. // Proc. 2007 IEEE Ultrason. Symp. 2007. P. 1909-1912.
7. Rybianets A.N., Nasedkin A.V. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
8. Rybianets A.N., Razumovskaya O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 197-200.
9. Rybjanets A.N., Nasedkin A.V., Turik A.V. // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 63. P. 179-82.
10. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
11. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In: Parinov IA, ed. Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. NY: Nova Science Publishers Inc. 2013. Chapter 1. P. 275-308.

ОПТИМИЗАЦИЯ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ПЬЕЗОПАКЕТНОГО ТИПА

С. Н. Шевцов[1,2], В.А. Акопьян[2], Е.В. Рожков[2], И.А. Паринов[2], В.А. Чебаненко[2], C.-C. Yang[3], C.-Y. Jenny Lee[3], C.-X. Kuo[3]

[1] Южный научный центр РАН, 344000, ул. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, aeroengdstu@list.ru

[2] Южный федеральный университет, ИММ и КН им. И.И. Воровича, 344090, ул. Мильчакова 8а, г. Ростов-на-Дону, vchebanenko@sfedu.ru

[3]National Kaohsiung Marine University, 3No. 142, Haijhuan Rd., Nanzih District, Kaohsiung City 81143, Taiwan, R.O.C

На основе метода конечных элементов (КЭ) формулируется упрощенная задача сбора и накопления энергии, использующая модель пьезопакета с сосредоточенными параметрами, который испытывает произвольное механическое возбуждение в спектре низких частот, а также электрически нагружен выпрямительным мостиком, и подключен к фильтрационной схеме, в которой имеется возможность варьировать параметры, с последующим подключением к аккумуляторной батарее. При рассмотрении случая литий-ионного аккумулятора в качестве электрического накопителя энергии, предлагается модель с сосредоточенными параметрами, описывающая процесс зарядки-разрядки данной батареи. В предположении линейности выходных характеристик используемого пьезоматериала и ограничений пьезопакета, вызванных внешними размерами и механическим возбуждением, исследуются параметры пассивной электрической нагрузки, которые обеспечивают максимально достижимые значения выходной мощности. Полученные численные результаты показали очень слабую зависимость количества получаемой электрической энергии от пассивных параметров цепи и высокую энергоэффективность пьезопакетов с наибольшим числом тонких пьезоэлектрических слоев.

OPTIMIZATION OF THE ELECTRIC POWER HARVESTING SYSTEM BASED ON THE PIEZOELECTRIC STACK TRANSDUCER

S.N. Shevtsov[1,2], V.A. Akopyan[2], E.V. Rozhkov[2], V.A. Chebanenko[2], C.-C. Yang[3], C.-Y. Jenny Lee[3], C.-X. Kuo[3]

[1] South Center of Russian Academy, Tchekhova., 41, Rostov on Don, aeroengdstu@list.ru

[2] Southern Federal University, Milchakova. 8a, Rostov on Don, vchebanenko@sfedu.ru

[3]National Kaohsiung Marine University, No. 142, Haijhuan Rd., Nanzih District, Kaohsiung City 81143, Taiwan, R.O.C.

On the basis of the finite element (FE) investigation we formulate the simplified problem of the energy harvesting, using the lumped model of PZT stack, which experiences the random mechanical excitation in the low frequency spectrum, and is loaded on a full bridge rectifier, on a filtering circuit with the varied parameters, and charged electric battery. Considering the case of Li-Ion battery as an electric energy harvester we propose the lumped model for the charge-discharge of this battery. Assuming the linearity of the used PZT material and stack's constraints caused by the external dimensions and the mechanical excitation, we are looking for the parameters of the passive electric load, which provide the maximum achievable values electric power. Our numerical results demonstrated a very weak dependence of harvested electric energy on the passive circuit's parameters and the best efficiency of the power PZT stacks with the largest number of thin piezoelectric layers.

Введение

Проблема эффективного использования возобновляемых источников энергии таких, как солнечная, геотермальная, гидроэнергия, энергия окружающих механических колебаний привлекает всё большее внимание широкого спектра специалистов. Среди различных способов сбора и накопления энергии выделяется применение пьезоэлектрических материалов, которые могут напрямую преобразовывать механическую энергию окружающих колебаний в электрическую. Источниками таких механических колебаний могут быть мосты, здания, железные дороги, поверхность автомобильных дорог и даже человеческие движения. Наиболее важным требованием к устройствам, которые могут преобразовывать механическую энергию колебаний в электрическую, является их эффективность. Многие трудности, которые возникают в процессе создания систем накопления энергии, и пути их преодоления описаны в фундаментальной монографии [1], а также в обзорных работах, таких как [2 - 4]. Эти трудности обусловлены, в частности, сложностью согласования импедансов пьезоэлектрического преобразователя и электрической цепи в диапазоне частот возбуждаемых колебаний. В тех случаях, когда колеблющаяся конструкция относительно легка, процесс преобразования энергии сопровождается увеличением демпфирования самой конструкции [5 - 7]. Для оптимизации процесса преобразования энергии было предложено множество различных решений для электрических цепей, подключаемых к преобразователю. Среди предложенных схем имеются пассивные схемы, которые могут включать в себя комбинированные резистивные (емкостные) индуктивные нагрузки с выпрямителем, полуактивные схемы, открывающие или закрывающие ключи, когда достигается пиковое усилие на преобразователе, а также применяемые для активного сбора энергии, которые используют двунаправленный импульсный преобразователь для управления напряжением на электродах пьезоэлектрического устройства. [8 -13]. Моделирование подобных систем накопления с целью их оптимизации, подразумевает некоторое преобразование конечно-элементной модели пьезоэлектрического преобразователя к модели с сосредоточенными параметрами, а затем совместное решение этих уравнений вместе с уравнениями, описывающими поведение электрической цепи [8, 10, 11, 13]. Большинство теоретических работ, приведённых выше, посвящены изучению рабочих характеристик кантилеверных генераторов в частотной области, обладающих малой массой, что позволяет представить уравнения эквивалентной цепи в простой форме.

Доклады, посвященные изучению генераторов повышенной мощности на базе пьезоэлектрических стеков, встречаются довольно редко. В этих работах [14 - 16] приведена модель с одной степенью свободы и сосредоточенными параметрами для пьезопакета, полученная на основе предварительного конечно-элементного анализа, которая затем вместе с уравнениями для электрической цепи была рассмотрена в частотной области. Тем не менее, высокая механическая жесткость пьезопакета приводит к очень высокой резонансной частотой, которая находится далеко от частоты механических возбуждений. Wang и др. [17] представили аналитическую модель, описывающую динамическое поведение пьезоэлектрических преобразователей пьезопакетного типа под действием внешних механических, гармонических нагрузок, которая основана на линейной теории электроупругости. Данная модель довольно точно описывает поведение пьезопакета в широком диапазоне частот, но решение, полученное на основе этой модели, громоздко и сложно для анализа.

Известны три различных подхода к решению задачи оптимизации пьезогенератора. В то время как первый основан на согласовании импеданса преобразователя и сопротивления электрической нагрузки [6 - 8], второй, предполагающий использование автоматических ключей, ориентирован на устранение разрядки конденсатора и феномена возврата энергии [1, 5, 12, 13]. В отличие от этих двух подходов, третий предполагает оптимизацию конструкции самого пьезопакета, которая обладает такими параметрами, как число пьезоэлектрических слоев, форма, размеры, толщина, а также учитывает некоторые ограничения (общая масса, объем, высота и т.д.) [9, 16]. Поскольку условия эксплуатации пьезопакетов повышенной мощности значительно отличаются от условий для маломощных генераторов (низкочастотный диапазон, произвольность, высокий уровень силы возбуждения), последний подход является более пригодным для оптимизации рабочих характеристик пьезопакета. Рабочие условия пьезопакетов повышенной мощности вводят дополнительные ограничения в силу высокого

уровня возбуждающего усилия. Минимальное значение площади поперечного сечения пьезопакета определяется прочностью пьезоэлектрической керамики. Во многих работах сообщалось о значительном снижении усталостных свойств поляризованной пьезокерамики [18] при циклическом нагружении, особенно испытующей механическую нагрузку в сочетании с электрическим полем [19 - 22]. Такое комбинированное электромеханическое нагружение может в два раза снизить допустимые циклические нагрузки [20].

Во всех цитируемых выше статьях рассматривались различные виды генераторов, но все они изучались в случае пассивной нагрузки, которая потребляла всю электроэнергию. В случае произвольного характера механического возбуждения, пьезопакет повышенной мощности не может являться стабильным источником электрической энергии, таким образом, генерируемая электроэнергия не может быть использована эффективным образом. В подобных условиях эксплуатации, применение электрической батареи, в качестве приёмника генерируемой электрической энергии, является довольно перспективным техническим решением. Сложностью применения батареи является то, что её сопротивление изменяется в процессе зарядки и разрядки. Следовательно, пьезоэлектрический источник энергии, должен эффективно работать при различных электрических нагрузках. Дополнительная сложность анализа такой нагрузки связана с тем, что явление зарядки/разрядки сопровождается еще и гистерезисными явлениями [23]. Такие явления особенно выражены в свинцово-кислотных, никель-металлогидридных и NiSD батарей, и в значительно меньшей степени в литий-ионных аккумуляторах [23 - 25].

Эта статья организована следующим образом. Мы исходим из заданного спектра возбуждающих колебаний, характерного для дорожного покрытия, а также из максимально возможных механических нагрузок. В первой части с помощью конечно-элементного анализа мы исследуем пьезопакеты с различным количеством слоев, площадь которых определяется максимально допустимыми нагрузками и значениями усталостной прочности, взятыми из [19 - 22]. Для этих конечно-элементных моделей мы получаем АЧХ выходного напряжения при различных значениях сопротивления нагрузки. Затем все полученные данные используются для подстройки упрощенной модели пьезопакета с сосредоточенными параметрами, которая входит в стандартные библиотеки MATLAB Simscape. Выбирая в расчёт ограниченные размеры изучаемого пьезопакета, мы исследуем влияние количества и толщины слоёв на эффективность работы накопителя.

Переход от конечно-элементной модели пьезопакета к модели с сосредоточенными параметрами

Для того чтобы упростить сравнение модельных и экспериментальных данных, модели пьезопакета были сделаны сходными с доступными образцами с различным количеством и толщиной пьезослоев, изготовленных из керамики PZT-5H. Конечно-элементные модели были построены и исследованы для случааев 4, 8, 16, 32 пьезослоёв, покрытых серебряными электродами. Толщина пьезослоев была принята постоянной и равной 1 мм, тогда как толщина электрода составила 0.1 мм. Для любой конфигурации пьезопакетов определяющие уравнения для конечно-элементной модели пьезослоёв предполагаются в виде:

$$\begin{aligned} S &= s^E T + d\mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= dT + \varepsilon^T \mathbf{E}, \end{aligned} \qquad (1)$$

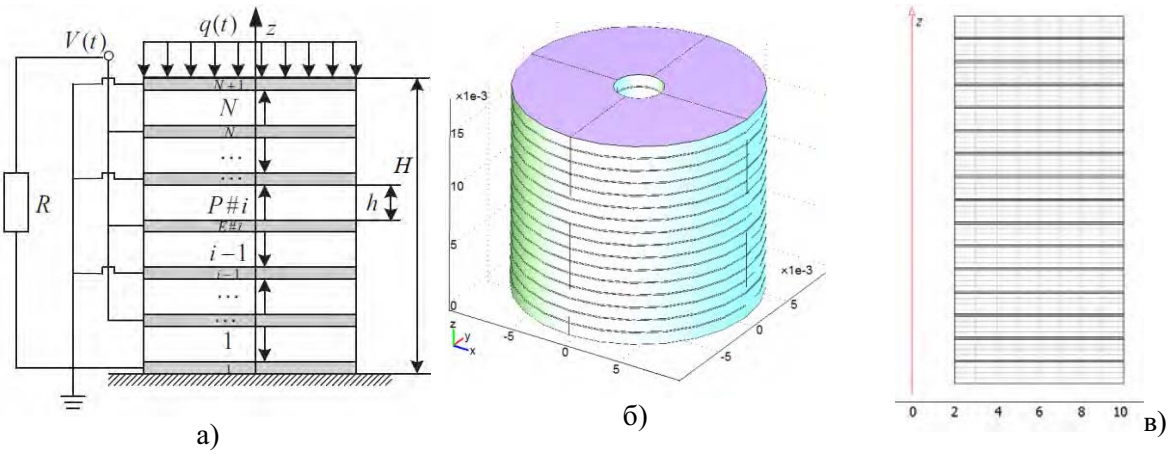
где S – тензор деформации, T – тензор напряжений, $\mathbf{E}, \mathbf{D}$ – векторы электрического поля и электрического смещения, соответственно, s^E – матрица упругих податливостей, d – матрица пьезоэлектрических констант, и ε^T – диэлектрическая проницаемость, измеренная при постоянном механическом напряжении.

Все пьезоэлектрические слои были соединены параллельно (см. рис. 1) и нагружены резистором переменной величины. Задача была сформулирована, как осесимметричная. На каждом временном шаге электрический ток, протекающий через нагрузку, был рассчитан

путем интегрирования плотности тока в каждом пьезоэлектрическом слое. Электрическое напряжение, генерируемое пьезопакетом, мы нашли, используя закон Ома:

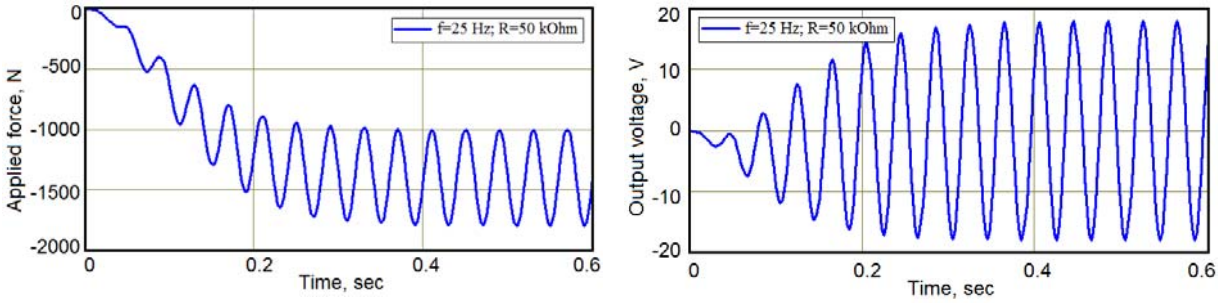
$$V - R\sum_{k}\int_{\Omega} J(t)ds = 0 \quad . \tag{2}$$

При численном моделировании пьезопакет предварительно был медленно нагружен сжимающей силой, а затем нагружался равномерно распределенной силой различной частоты (см. 2).



а) б) в)

Рис. 1. – КЭ модель пьезоэлектрического генератора пьезопакетного типа, находящегося под действием равномерно распределённой механической нагрузки:
а) – схематическое изображение [17]; б) – пример геометрии моделируемого стека; в) – КЭ-сетка осесимметричной модели



а) б)

Рис. 2. – Пример двух временных диаграмм: приложенной возбуждающей силы (а) и выходного напряжения (б) для пьезопакета из 16 слоев толщиной 1 мм и площадью поверхности 3.016 см^2

Расчеты были проведены при различных значениях числа слоев N, сопротивления нагрузки R и частоты возбуждения f. Полученные зависимости (см. рис. 3), которые необходимы для модели пьезопакета с сосредоточенными параметрами, которая будет изучена в дальнейшем, были сопоставлены с экспериментальными данными. В этих экспериментах пьезопакеты возбуждались с помощью механического возбудителя, управляемого программными средствами. Полученная максимальная разница между результатами численного расчета и экспериментальными данными на всём интервале исследованных частот и сопротивлений нагрузки не превышала 5%.

Используя средства Simscape, мы приняли в качестве модели пьезопакета с сосредоточенными параметрами штатный блок "Piezo Stack", чье поведение описывается

одномерными уравнениями (1) только по оси *z*. Этот блок пренебрегает любыми поперечными эффектами и гистерезисными явлениями. Моделирование пьезопакета может быть реализовано двумя независимыми путями. Первый способ предполагает прямое задание пьезокерамических констант вместе с размерами каждого пьезоэлектрического слоя, а также их количества. Второй позволяет использовать данные, которые получены во время экспериментов, проводимых, как в статике, так и в динамике. Эта возможность позволяет правильно учитывать блокирующую силу, механическую добротность, электрические утечки, которые трудно определить из численного моделирования. В нашем исследовании мы использовали эту возможность, чтобы подстроить модель пьезопакета с сосредоточенными параметрами, а также устранить существенные отклонения от конечно-элементной модели и экспериментальных данных.

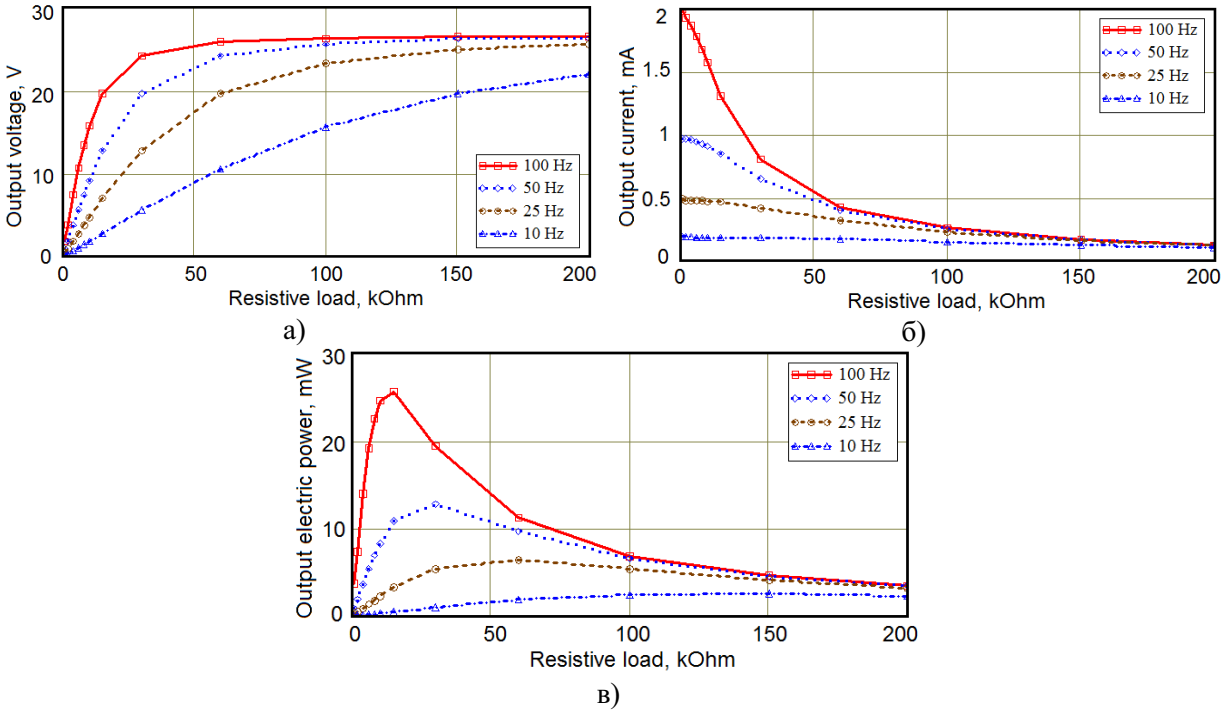


Рис. 3. – Зависимости выходного напряжения (а), тока (б), и генерируемой выходной мощности (в) от сопротивления нагрузки *R* на частоте возбуждения *f*

Динамическая модель литий-ионного аккумулятора

Различные модели эквивалентных схем, такие как модель Rint, RC модель, модель Thevenin или модели PNGV в настоящее время широко используются в исследованиях, ориентированных на обеспечение эффективного управления состоянием заряда аккумулятора (SOC). Эта переменная определяется, как отношение фактического заряда батареи к максимальной емкости аккумулятора. Хорошая модель батареи должна четко представлять динамику напряжения при изменении тока и принимать во внимание напряжение при разомкнутой цепи, как функцию, зависящую от SOC. Известны три основных типа моделей аккумуляторов, а именно: экспериментальный, электрохимический и основанный на электрической схеме. Большинство моделей, основанных на электрической схеме, делятся на модели разрядки и зарядки. Мы использовали здесь модель разрядки, разработанную в [23] для литий-ионных аккумуляторов:

$$E_{bat} = E_0 - K\frac{Q\cdot it}{it - 0.1Q} + A\exp\left(-B\cdot it\right) - R\cdot i \quad , \tag{3}$$

где E_0 – постоянное напряжение батареи (В), Q – емкость батареи (А·ч), i – ток батареи (А), K – постоянная поляризация (В/(А·ч)), A – амплитуда экспоненциальной зоны (В), B – временная

константа экспоненциальной зоны (А·ч)$^{-1}$, R – внутреннее сопротивление батареи (Ом), и it – фактический заряд аккумулятора (А·ч):

$$it = \int idt \,. \tag{4}$$

Модели процесса зарядки, предложенные в литературе, достаточно сложны. Наше тестирование большинства из них показало их низкую стабильность и отсутствие точности. Мы предложили простую модель, которая учитывает фактическое состояние заряда батареи SOC_{in} и добавочного заряда Q_{add}, выраженную в терминах SOC:

$$SOC(Q_{add}, SOC_{in}) = 1 - (1 - SOC_{in}) \cdot \exp\left[-\frac{2Q_{add}}{Q \cdot (1 - SOC_{in})} \right]. \tag{5}$$

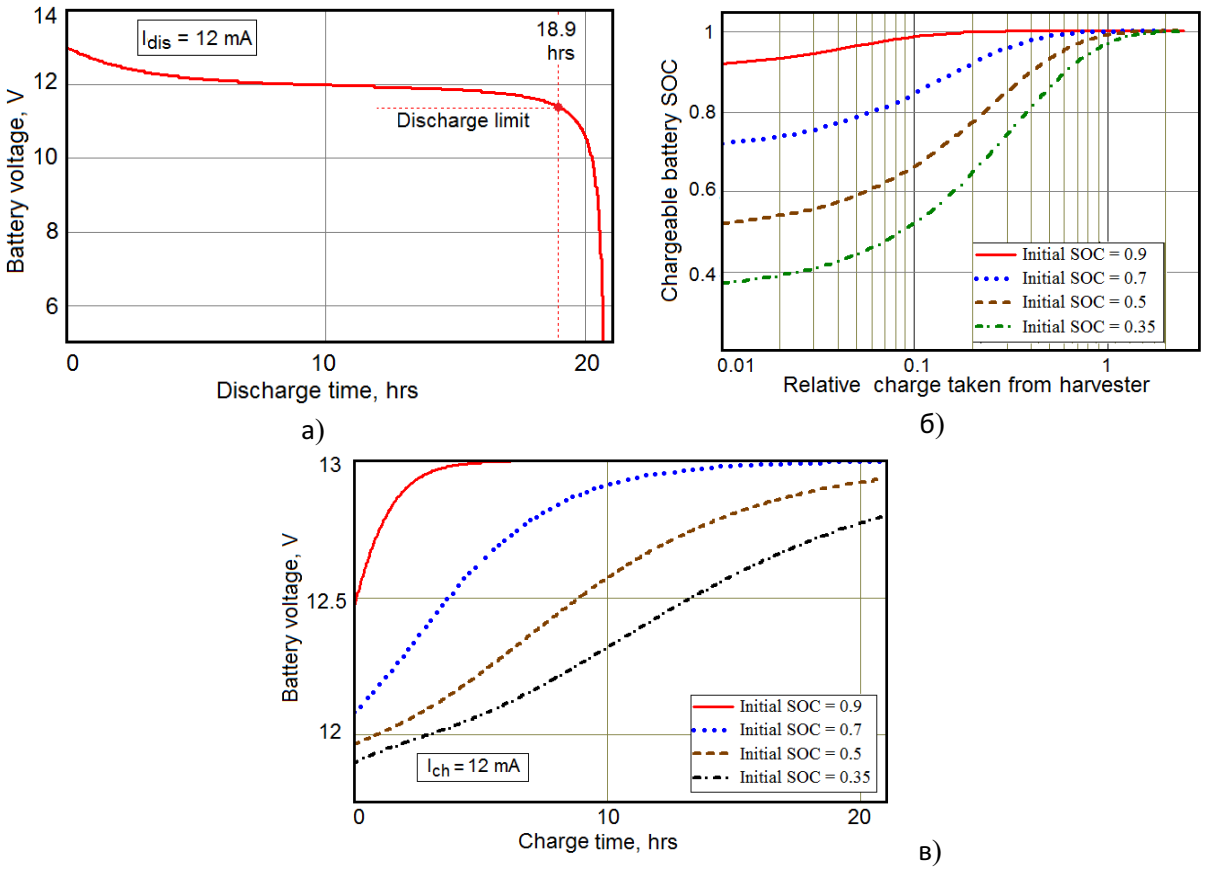


Рис. 4. – Графики зависимостей: напряжение батареи при разрядке (а), изменение SOC (б) и напряжение (в) на батарее при зарядке.

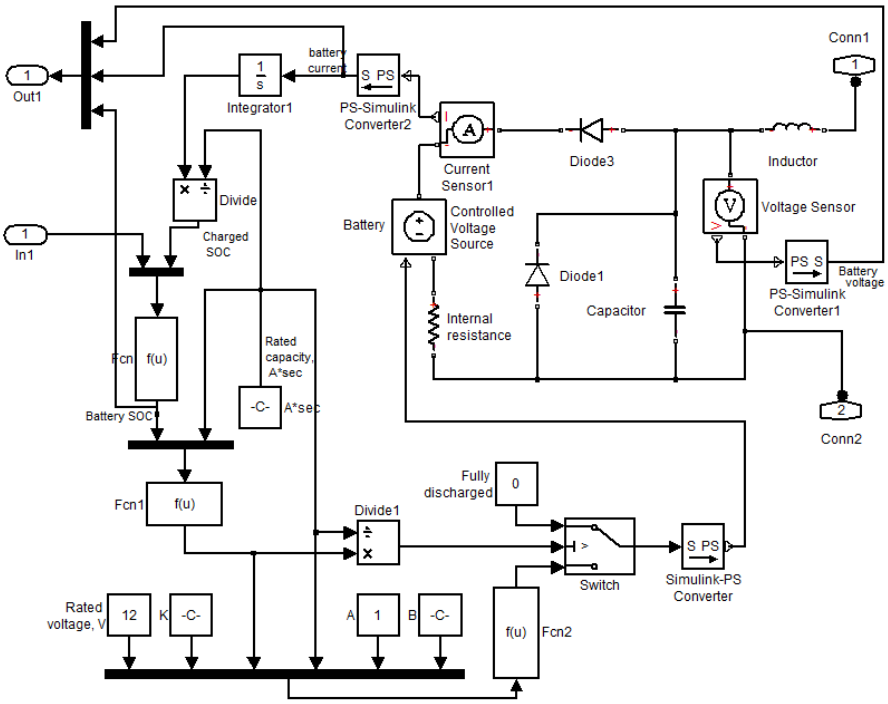


Рис. 5. – Рабочая диаграмма в среде Simscape/Simulink для электрической цепи, нагружающей пьезопреобразователь.

Эти две модели были получены при следующих предположениях. Внутреннее сопротивление предполагается постоянным в течение циклов зарядки и разрядки и не изменяется с амплитудой тока. Параметры модели, полученные из характеристик разрядки, предполагаются такими же и для зарядки. Емкость батареи не меняется с амплитудой тока, саморазряд батареи не учитывается, а аккумулятор не имеет эффекта памяти.

Для исследованной батареи с номинальной ёмкостью 0.25 А·ч, номинальным напряжением 12 В и номинальным током 12 мА зависимость напряжения при разряде, определяемая по формуле (3), изменение SOC батареи при её зарядке, рассчитанное по формуле (5), и соответствующее напряжение представлены на рис. 4. Эти данные были рассчитаны для батареи, обладающей следующими параметрами: $K = 0.25$, $A = 1$ В, $B = 30$ $(\text{А}\cdot\text{ч})^{-1}$. Схема нагрузки, подключенной к пьезопакету, включающая в себя батарею, индуктивность, конденсатор, резистор и элемент, поддерживающий интерфейс Simscape/Simulink, представлена на рис. 5.

Моделирование системы накопления

Полная эквивалентная схема модели была построена в среде Simscape/Simulink (см. рис. 6). Основными модулями диаграммы рабочего процесса являются: пьезопакет, выпрямительный мостик, модуль генерации случайных механических возбуждений (см. рис. 7), полная нагрузка, включающая батарею (см. рис. 4) и средства мониторинга. Начальное условие задается значением SOC перед зарядкой.

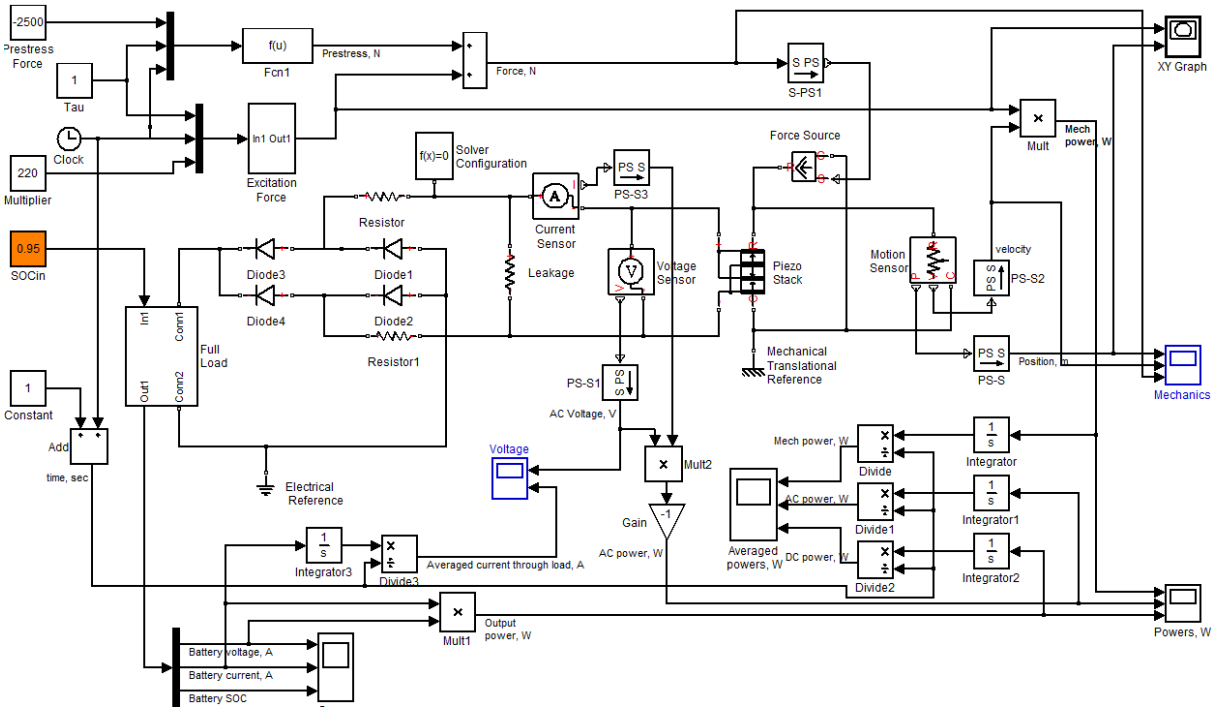
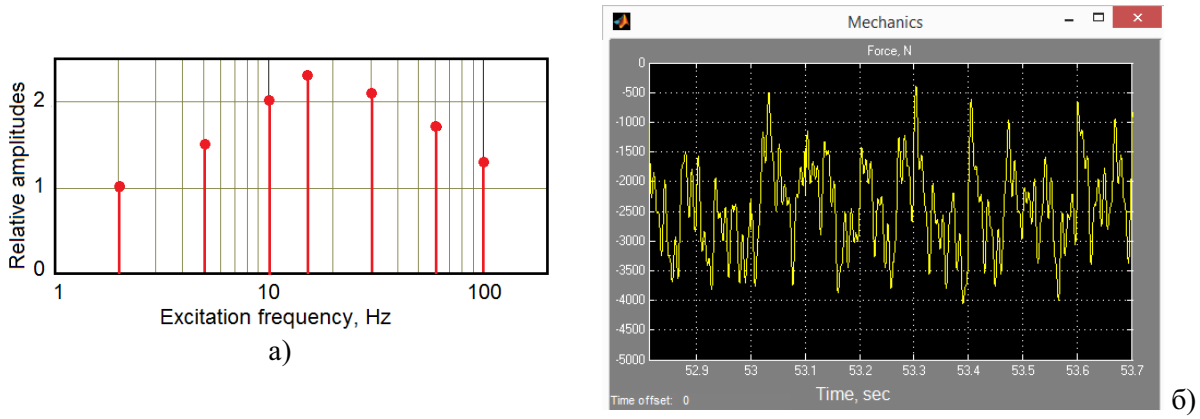


Рис. 6. – Рабочая диаграмма в среде Simscape/Simulink для пьезоэлектрической накопительной системы.

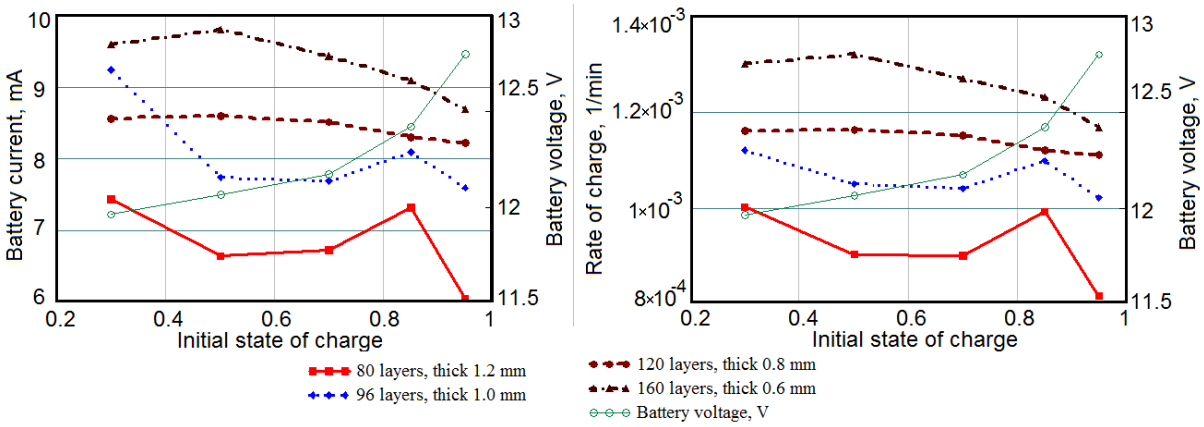
Процесс зарядки батареи был смоделирован для начальных значений SOC 0.3, 0.5, 0.7, 0.85 и 0.95. Мы рассмотрели четыре случая, различающиеся числом слоев в пьезопакете, ограниченном высотой 96 мм: 80, 96, 120, 160 слоев с толщиной 1.2, 1.0, 0.8 и 0.6 мм, соответственно. Для каждого изучаемого случая модельное время было выбрано равным 60 сек. Усредненный ток зарядки и скорость изменения SOC (1/мин) были выбраны в качестве главных характеристик, которые описывают производительность накопителя. Алгоритм оптимизации, который использует модель накопителя из Simulink, может дискретно изменять количество слоев, а также непрерывно менять значения индуктивности, емкости и сопротивления нагрузки. Для наглядности приведем некоторые результаты оптимизации для пьезопакетов на рис. 8. Эти графики показывают, что все изученные пьезопакеты способны заряжать батарею в течение 10-16 часов. Такой временной промежуток соответствует интенсивному автомобильному движению, способному генерировать механические колебания в покрытии шоссе, и, следовательно, воздействовать на пьезопакет. Эти графики показывают преимущество пьезопакетов с большим количеством слоёв при зарядке батарей с низким напряжением.

Подводя итоги, укажем области и способы эффективного применения полученных результатов. Подобное устройство накопления энергии может быть использовано для обеспечения зарядки батареи, достаточной для питания светодиодных ламп. Соответствующими местами для установки таких устройств могут быть системы освещения тоннелей и перекрестков, удаленные от электрических сетей. В этих случаях пьезопакеты должны быть установлены под дорожным полотном шоссе. Эти пьезопакеты будут возбуждаться от усилий, создаваемых движущимся транспортом, который воздействуют на поверхность шоссе. Амплитуда и частота подобного механического возбуждение обладают случайным характером, зависящим от веса автомобилей, их скорости и интенсивности движения. Сечение пьезопакета должно быть выбрано с учетом предполагаемых усилий и прочности пьезокерамики, в то время как количество пьезослоев зависит от номинального напряжения осветительных приборов и батареи (см. рис. 9). В целях оптимизации эффективности и совпадения импедансов, необходимо найти наилучшее количество слоёв и величину их толщины, а также основные параметры пассивной электрической цепи.



а) б)

Рис. 7. – Спектр возбуждающих сил (а) и пример временной диаграммы возбуждающей силы (б)



а) б)

Рис. 8. – Зависимости тока зарядки (а) и скорости зарядки батареи (б) от количества пьезослоев для случайного возбуждения системы накопления энергии на основе пьезопакета, ограниченного по высоте 96 мм и площадью сечения 3.016 см^2

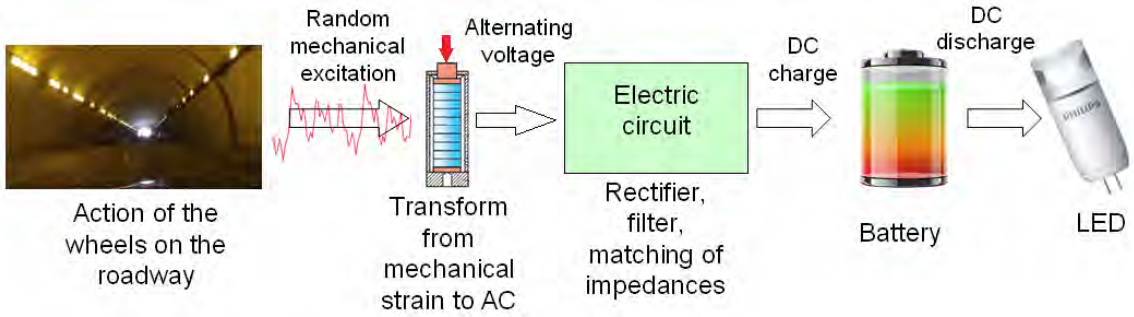


Fig. 9. – Концепция использования накопителей энергии на основе пьезопакета для освещения автодорог.

Заключение

Представлена эквивалентная модель электрической цепи для пьезопакета, используемого в качестве источника питания, и некоторые результаты её оптимизации. Такие источники питания могут быть установлены под полотном автодорог для получения энергии из случайных механических колебаний и зарядки батарей, которые предназначены для обеспечения освещения (например, светодиодного). Входными данными для постановки задачи являются спектр механических колебаний, их интенсивность, а также требуемая ёмкость заряда и номинальное напряжение на батареи. Учёт усталостной прочности пьезокерамики, её упругих, электромеханических и электрических свойств во входных данных накладывает ограничения на размеры пьезопакета.

Предложенный модельный подход основан на возможностях пакета Simscape/Simulink, который включает полный набор электрических элементов и, в частности, имеет штатный блок "Piezo Stack". Этот блок представляет собой упрощенное описание пьезопакетов, которое не учитывает эффекты гистерезиса, нелинейности, утечки заряда, рассеяние механической энергии, но эти эффекты могут быть легко включены с помощью других блоков Simscape/Simulink. Для того, чтобы правильно описать динамику процесса зарядки/разрядки аккумулятора была использована модель с сосредоточенными параметрами, которая позволяет выразить изменения состояния батареи (состояние заряда и напряжение) во время ее зарядки с помощью тока, который генерируется пьезопакетом и выпрямляется мостиком с добавочным сопротивлением, электрической емкостью и индуктивностью.

С помощью встроенной модели системы накопления энергии с сосредоточенными параметрами, которая может работать в пакетном режиме, были получены оптимизированные значения параметров электрической схемы для различных структур пьезопакета, а также были получены ожидаемые значения энергии, которую можно запасти в батарее в течение заданного времени.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 13-08-90912, 13-08-00754, 14-08-31612, 15-08-00849) и Министерства образования РФ (тема 213.01-11/2014-25).

Список литературы

1. Erturk, A., Inman, D.J., Piezoelectric Energy Harvesting, John Wiley and Sons, Ltd., (2011).

2. Liu, Y. et al., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 575-586 (2009).

3. Liao, Y., and Sodano, H.A., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 505-515 (2009).

4. Bo Han et al., Journal of Vibration and Control, **19(15)**, pp. 2255–2269 (2013).

5. Liang, J.R., and Liao, W.H., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 515-528 (2009).

6. Brufau-Penella, J., and Puig-Vidal, M., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 597-609 (2009).

7. Shevtsov, S., et al., Mathematics in Engineering, Science and Aerospace, **2**, (2), pp. 145-157 (2011).

8. Rupp, C.J., Dunn, M.L., and Maute, K., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **21**, pp. 1383-1397 (2010).

9. Cauffman, J.L., and Lesieutre, G.A., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 495-505 (2009).

10. Elvin, N.G., and Elvin, A.A., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 587-596 (2009).

11. Yang, Y., and Tang, L., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 2223-2237 (2009).

12. Wickenheiser, A.M., and Garcia, E., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **21**, 2010, pp. 1343-1362.

13. Wang, Y., and Inman, D.J., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **23**, pp. 2021-2040 (2012).

14. Flint, E., Liang, C., and Rogers, C.A., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **6**, pp. 117-126 (1995).

15. Lee, T., and Chopra, I., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **11**, pp. 328-343 (2000).

16. Rupp, C.J., Evgrafov, A., Maute, K., and Dunn, M.L., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **20**, pp. 1923-1940 (2009).

17. Wang, K., Shi, Z., and Han, Z., Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **24**, pp. 1626-1637 (2013).

18. Weitzing, H., et al., Journal of the European Ceramic Society, **19 (6-7)**, pp. 1333–1337 (1999).

19. Lee, K.L., Soh, A.K., He, P.F., Scripta Materialia, **49**, (9), pp. 849–854 (2003).

20. Zhang, Y., Cheng, X., Qian, R., Materials Science and Engineering: A, **351**, (1-2), pp. 81–85 (2003).

21. Zhang, Y., et al., Acta Materialia, **53**, (8), pp. 2203–2213 (2005).

22. Chen, H., et al., Ceramics International, **33**, pp. 1369–1374 (2007).

23. Tremblay, O., Dessaint, L.-A., World Electric Vehicle Journal, **3**, pp. 1-10 (2009).

24. He, H., Xiong, R., and Fan, J., Energies, **4**, pp. 582-598 (2011).

25. Wijewardana, S., International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, **4**, (4), pp. 622-631 (2014).

СИСТЕМАТИКА ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРАМ И СВОЙСТВАМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ABO_3 (*A* – La, Y, Bi; *B* – Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In)

А.В. Шевчук, А.В. Волков, Д.И. Рудский, 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 приведены результаты анализа структур и физических свойств двойных оксидов ABO_3 (*A* – La, Y, Bi). Выявлены взаимосвязи между объемами перовскитовых подъячеек и толеранс-факторами. На основе проведенного анализа можно выделить составы, перспективные для разработки новых функциональных материалов

SYSTEMATICS OF LITERATURE DATA ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF DOUBLE OXIDES ABO_3 (*A* –La, Y, Bi; *B* – Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In)

A.V. Shevchuk, A.V. Volkov, D.I. Rudskiy, 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

In work shows results of the analysis of structures and physical properties of double oxides ABO_3 (A – La, Y, Bi). The relationship between the volumes of perovskite subcells and tolerance factors was determined. Based on the analysis can distinguish compounds are promising for the development of new functional materials

Введение

К настоящему времени создано и изучено большое число оксидов со структурами типа перовскита, ильменита, пирохлора, ряда гексагональных структур и др. Среди нескольких сотен перовскитовых соединений ABO_3 лишь в нескольких десятках обнаружены ферроидные (сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетомагнитные) свойства. Как показывает анализ, основными ферроиками, на базе которых создаются и исследуются новые функциональные материалы, являются $BiFeO_3$, $LaMnO_3$ и $YMnO_3$ [1-70]. $BiFeO_3$ и $YMnO_3$ относятся к классическим мультиферроикам, а $LaMnO_3$ является основой многих твердых растворов, обладающих эффектом колоссальной магнеторезистивности.

В таблице 1 представлены известные к настоящему времени двойные оксиды ABO_3 с *A* – La, Y, Bi и их симметрия при комнатной температуре. Отметим, что составы YBO_3 кристаллизуются как с гексагонального типа структурой ($YMnO_3$), так и с перовскитового типа структурами.

Структурные характеристики двойных оксидов ABO_3 (*A* –La, Y, Bi)

1. Характеристики двойных оксидов $BiBO_3$

В таблице 2 приведены симметрия, параметры элементарных ячеек, объемы перовскитовых подъячеек и толеранс-факторы составов $BiBO_3$ при комнатной температуре.

В таблице 3 представлены основные диэлектрические, магнитные свойства составов $BiBO_3$ и температуры сегнетоэлектрических и магнитных переходов. Отметим, что для ряда составов пространственные группы симметрии, определенные разными авторами, отличаются. Например, для состава $BiGaO_3$ определена и кубическая фаза $Pm\bar{3}m$ и орторомбическая фаза *Pcca*. Это может быть связано с вариацией структур в зависимости от условий приготовления образцов.

Таблица 1. Симметрия кристаллических фаз при комнатной температуре двойных оксидов ABO_3

A \ *B*	**Al**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Ga**	**Rh**	**In**
Bi	$R3c$ $Pm\bar{3}m$	$C2/c$	Cc?	$Pnma$?	$C2/c$	$C2/c$	$R3c$	$P4mm$	$P\bar{1}$	$Pcca$ $Pm\bar{3}m$	$Pnma$, $Pbma$	$Pna2_1$
La	$R3c$	$Pnma$	–	$R\bar{3}c$	$Pbnm$	$Pnma$, $R\bar{3}c$	$Pm\bar{3}m$ $Pbnm$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$ $R\bar{3}c$	$Pbnm$	–	$Pnma$
Y	$Pnma$	–	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pnma$	$P6_3cm$, $P6_3mmc$	$Pnma$	$Pbnm$	–	–	–	$Pbnm$

Таблица 2. Структурные характеристики Bi*B*O_3 [1-44] при комнатной температуре

Bi*B*O_3	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å^3)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å^3	Толеранс-фактор, *t*
$BiAlO_3$	*R*3*c*	*a* = 5.375 *c* = 13.393 *V* = 335.15	55.86	0.950
	$Pm\bar{3}m$	*a* = 3.724	51.65	0.950
$BiScO_3$	*C*2/c	*a* = 9.890 *b* = 5.822 *c* = 10.046 *β* = 108.30° *V* = 549.20	68.65	0.857
$BiCrO_3$	*C*2/c	*a* = 9.468 *b* = 5.482 *c* = 9.587 *β* = 108.57° *V* = 471.68	58.96	0.912
$BiMnO_3$	*C*2/c	*a* = 9.542 *b* = 5.613 *c* = 9.863 *β* = 110.66° *V* = 494.25	61.78	0.929
$BiFeO_3$	*R*3*c*	*a* = 5.574 *c* = 13.858 *V* = 372.87	62.14	0.943
$BiCoO_3$	*P*4*mm*	*a* = 3.729 *c* = 4.724 *V* = 65.70	65.70	0.915
$BiNiO_3$	$P\bar{1}$	*a* = 5.385 *b* = 5.650 *c* = 7.708 *α* = 91.25° *β* = 89.81° *γ* = 91.54° *V* = 234.29	58.57	0.919
$BiGaO_3$	*Pcca*	*a* = 5.416 *b* = 5.134 *c* = 9.937 *V* = 276.29	69.07	0.910
	$Pm\bar{3}m$	*a* = 5.810	65.36	0.910
$BiRhO_3$	*Pnma*	*a* = 5.810 *b* = 7.772 *c* = 5.351 *V* = 241.62	60.40	0.890
	Pbma	*a* = 5.354 *b* = 5.813 *c* = 7.776 *V* = 242.01	60.50	0.890
$BiInO_3$	$Pna2_1$	*a* = 5.955 *b* = 5.602 *c* = 8.386 *V* = 279.74	69.94	0.836

Таблица 3. Характеристики свойств BiBO$_3$ [1-44]

BiBO$_3$	Спонтанная поляризация, μC*cm^{-2}	T_C, K	Магнитные свойства	T_N, T_C, K
$BiAlO_3$	10	820	–	–
$BiScO_3$	–	870	–	–
$BiCrO_3$	–	–	AFM	109 и 80 (спин реориентационный переход)
$BiMnO_3$	–	–	FM	99–102
$BiFeO_3$	100	1098	AFM	643
$BiCoO_3$	120	>600	AFM	470
$BiNiO_3$	–	–	AFM	300
$BiGaO_3$	–	300	AFM	140
$BiInO_3$	–	>870	–	–

На рисунке 1 показаны зависимости объемов перовскитовых подъячеек BiBO$_3$ и температур Нееля от сорта ионов типа B (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

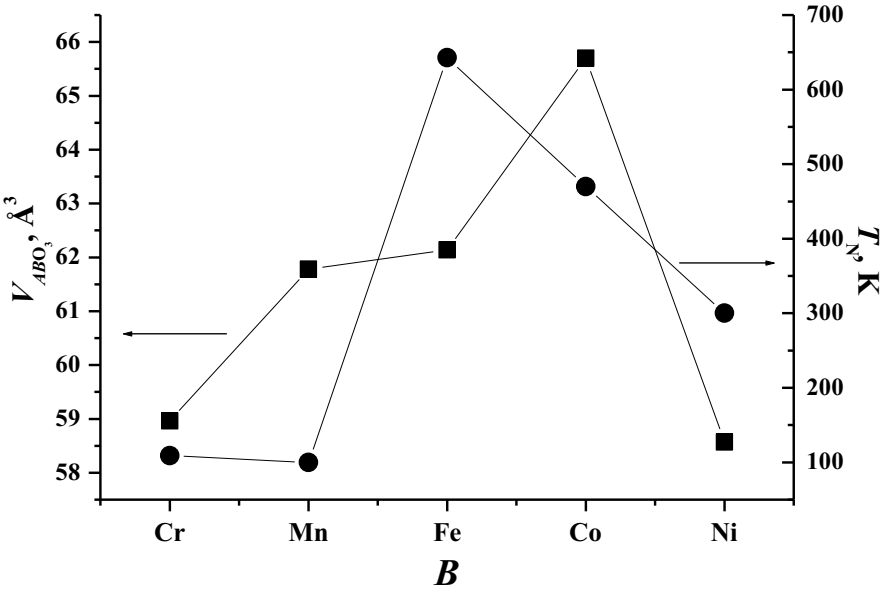
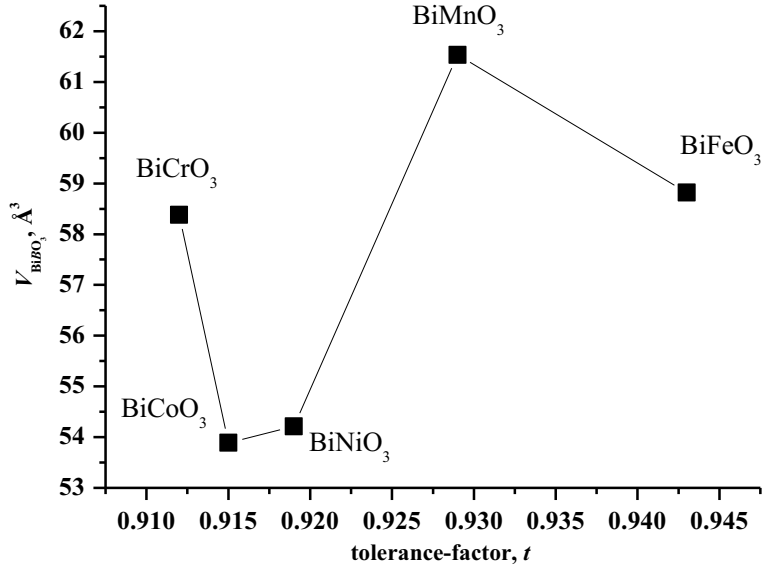
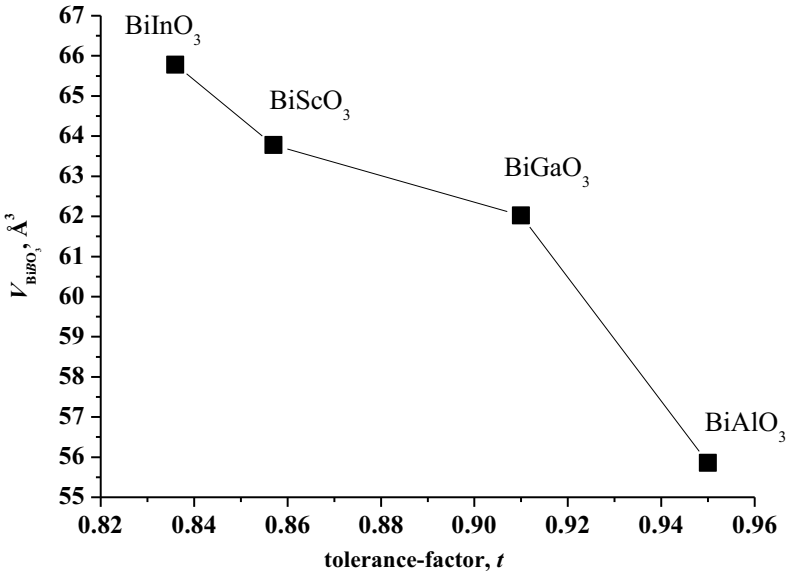


Рисунок 1. – Корреляция объемов перовскитовых подъячеек BiBO$_3$ и температур магнитных фазовых переходов

На рисунке 2 (*a*, *b*) показаны зависимости объемов перовскитовых подъячеек BiBO$_3$ от толеранс-факторов для составов с *B* – переходные элементы (*a*) и для составов с *B* – In, Sc, Ga и Al (*b*).



a



b

Рисунок 2. – Зависимости объемов перовскитовых подъячеек BiBO$_3$ от толеранс-факторов: (*a*) – для составов с *B* – Cr, Co, Ni, Mn, Fe (*d*–элементы); (*b*) – для составов с *B* – In, Sc, Ga, Al.

2. Характеристики двойных оксидов LaBO$_3$

В таблице 4 приведены симметрия, параметры элементарных ячеек, объемы перовскитовых подъячеек и толеранс-факторы составов LaBO$_3$ при комнатной температуре. На рисунке 3 показаны зависимости объемов перовскитовых подъячеек LaBO$_3$ от толеранс-факторов.

Таблица 4. Структурные характеристики LaBO$_3$ [45-64] при комнатной температуре

LaBO$_3$	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å^3)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å^3	Толеранс-фактор, t
$LaAlO_3$	$R3c$	a = 5.365 c = 13.108 V = 326.64	54.44	0.956
$LaScO_3$	$Pnma$	a = 5.765 b = 8.056 c = 5.651 V = 262.43	65.61	0.865
$LaVO_3$	$R\bar{3}c$	a = 5.562 c = 13.747 V = 368.28	61.38	0.910
$LaCrO_3$	$Pbnm$	a = 5.516 b = 5.480 c = 7.759 V = 234.53	58.63	0.922
$LaMnO_3$	$Pnma$	a = 5.655 b = 7.717 c = 5.536 V = 241.61	60.40	0.909
$LaFeO_3$	$Pm\bar{3}m$	a = 3.925	60.47	0.909
	$Pbnm$	a = 5.554 b = 5.565 c = 7.853 V = 242.73	60.68	0.909
$LaCoO_3$	$Pm\bar{3}m$	a = 3.820	55.74	0.956
$LaNiO_3$	$Pm\bar{3}m$	a = 3.851	57.11	0.949
$LaGaO_3$	$Pbnm$	a = 5.523 b = 5.492 c = 7.773 V = 235.73	58.93	0.920
$LaInO_3$	$Pnma$	a = 5.937 b = 8.210 c = 5.719 V = 278.71	69.68	0.843

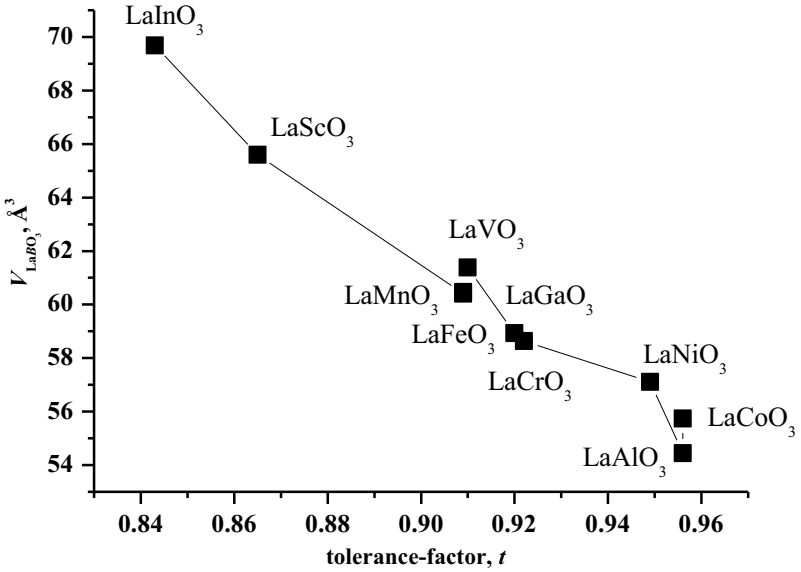


Рисунок 3. – Зависимости объемов перовскитовых подъячеек LaBO$_3$ от толеранс-факторов

3. Характеристики двойных оксидов YBO$_3$

В таблице 5 приведены симметрия, параметры элементарных ячеек, объемы перовскитовых подъячеек и толеранс-факторы составов YBO$_3$ при комнатной температуре.

В таблице 6 представлены основные диэлектрические, магнитные свойства составов YBO$_3$ и температуры сегнетоэлектрических и магнитных переходов.

На рисунке 4 показаны зависимости объемов перовскитовых подъячеек YBO$_3$ и температур Нееля от сорта ионов типа B (Ti, V, Cr, Mn, Fe).

На рисунке 5 показаны зависимости объемов перовскитовых подъячеек YBO$_3$ от толеранс-факторов.

Таблица 5. Структурные характеристики YBO$_3$ [45, 64–70] при комнатной температуре

YBO$_3$	Симметрия	Параметры элементарных ячеек (Å) и их объемы (Å^3)	Объемы перовскитовых подъячеек, Å^3	Толеранс-фактор, t
YAlO$_3$	*Pnma*	a = 5.330 b = 7.375 c = 5.180 V = 203.62	50.91	0.908
YTiO$_3$	*Pbnm*	a = 5.689 b = 5.335 c = 7.609 V = 230.95	57.74	0.848
YVO$_3$	*Pbnm*	a = 5.282 b = 5.614 c = 7.528 V = 223.26	55.81	0.861
YCrO$_3$	*Pnma*	a = 5.330 b = 7.372 c = 5.781 V = 227.14	56.79	0.871
YMnO$_3$	*P*6$_3$*cm*	a = 6.155 c = 11.403 V = 374.13	62.34	0.858
YFeO$_3$	*Pnma*	a = 5.595 b = 7.604 c = 5.279 V = 224.58	56.14	0.858
YCoO$_3$	*Pbnm*	a = 5.123 b = 5.414 c = 7.346 V = 203.74	50.94	0.874
YInO$_3$	*Pbnm*	a = 5.179 b = 5.515 c = 7.417 V = 211.85	52.96	0.797

Таблица 6. Характеристики свойств YBO$_3$ [45, 64–70]

YBO$_3$	Спонтанная поляризация, μC*cm^{-2}	T_C, K	Магнитные свойства	T_N, T_C, K
YAlO$_3$	–	–	AFM	–
YTiO$_3$	–	30	FM	147
YVO$_3$	–	200	FM	116
YCrO$_3$	2	300	AFM	140
YMnO$_3$	5.5	914	AFM	70
YFeO$_3$	0.15	973	AFM	655
YCoO$_3$	–	–	FM	–
YInO$_3$	–	–	AFM	–

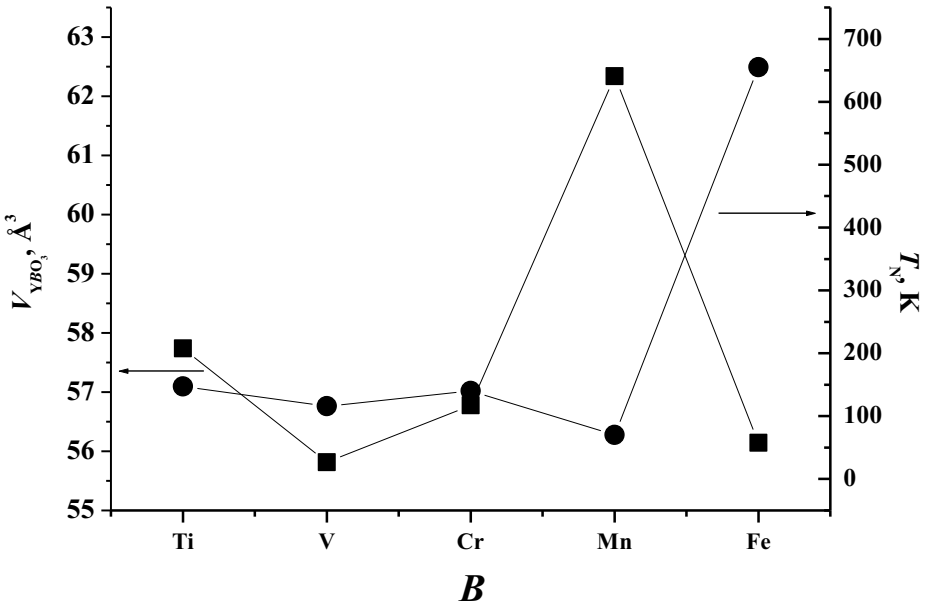


Рисунок 4. – Взаимосвязь объемов перовскитовых подъячеек YBO$_3$ и температур магнитных фазовых переходов

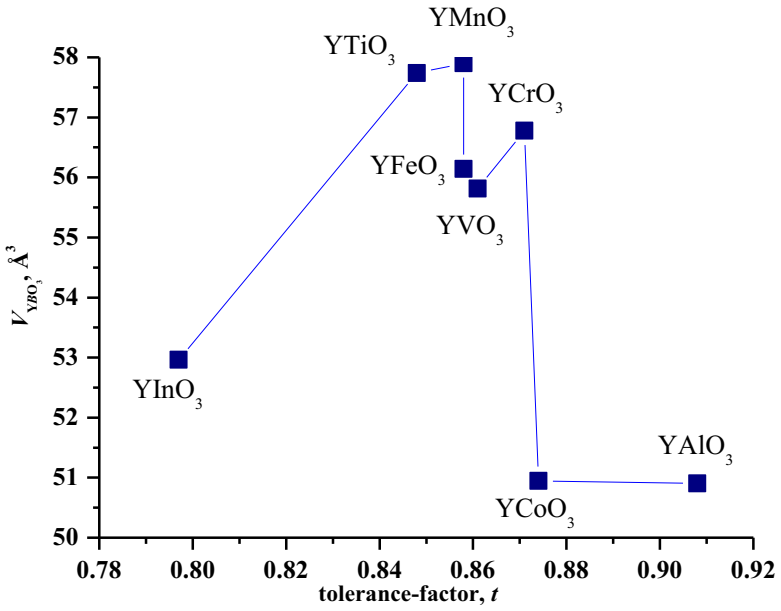


Рисунок 5. – Зависимости объемов перовскитовых подъячеек Y*B*O_3 от толеранс-факторов

Выводы

Проведенная систематика структурных характеристик и основных физических свойств составов двойных оксидов *AB*O_3 (*A* –La, Y, Bi; *B* – Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rh, In) позволяет определить те составы, на базе которых разработка новых функциональных материалов, обладающих комбинацией сегнетоэлектрических и магнитных свойств, является перспективной.

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

Литература

1. *Koroglu U., Cabuk S., Deligoz E.* Structural, electronic, elastic and vibrational properties of $BiAlO_3$: A first principles study // Journal of Alloys and Compounds. 2013. 574. Pp. 520–525.
2. *Belik A.A., Wuernisha T., Kamiyama T., Mori K., Maie M., Nagai T., Matsui Y, Takayama-Muromachi E.* High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite-like $BiAlO_3$ and Pyroxene-like $BiGaO_3$ // Chem. Mater. 2006. 18 (1). Pp. 133–139.
3. *Wang H., Wang B., Wang R., Li Q.K.* Ab initio study of structural and electronic properties of $BiAlO_3$ and $BiGaO_3$ // Physica B. 2007. 390. Pp. 96–100.
4. *Poopanya P., Yangthaisong A.* Screened-exchange electronic structures and thermodynamic properties of the cubic perovskite $BiAlO_3$ // Physica B. 2013. 419. Pp. 32–36.
5. *Bouhemadou A., Khenata R., Djabi F.* Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite $BiAlO_3$ // Solid State Sciences. 2009. 11. Pp. 556–561.
6. *Lin Zh., Zhao Yu-J., Zhao Ya.* Stability of $BiAlO_3$ and its vacancy defects: A first-principles study // Physics Letters A. 2011. 375. Pp. 633–637.
7. *Li C., Wang B., Wang R., Wang H., Lu X.* First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of hexagonal $BiAlO_3$ // Physica B. 2008. 403. Pp. 539–543.
8. *Baettig P., Schelle C.F., LeSar R., Waghmare U., Spaldin N.A.* Theoretical prediction of new high-performance, lead-free piezoelectrics // Chem. Mater. 2005. 17. Pp. 1376–1380.
9. *Ju Sh., Cai T.-Y.* Significant second-harmonic generation in two lead-free polar oxides $BiInO_3$ and $BiAlO_3$: A first-principles investigation // Appl. Phys. Lett. S. 2009. 94. P. 191908.

10. *Han C., Hu F., Han B., Kong F*. Electronic structures and magnetism of transition metal doped $BiAlO_3$: An ab initio study // Physica B. 2014. 451. Pp. 76–79.
11. *Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S., Maie M., Nagai T., Matsui Y., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., and Takayama-Muromachi E*. $BiScO_3$: centrosymmetric $BiMnO_3$-type oxide // J. Am. Chem. Soc. 2006. 128. 706–707.
12. *Lei Y., Chen Y., Lee J.D*. Atomistic study of lattice structure of $BiScO_3$ // Computational Materials Science. 2007. 41. Pp. 242–246.
13. *Li C., Wang Zh., Wang C*. First-principles study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the monoclinic $BiScO_3$ // Physica B. 2011. 406. Pp. 2028–2032.
14. *Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M., Katsumata T., Shimojo Y., Wang R., Sekiya T*. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type $BiScO_3$ – $PbTiO_3$ solid solution // J. Appl. Phys. 2004. 95. 1. Pp. 231-235.
15. *Dragomir M., Valant M*. Synthesis peculiarities of $BiVO_3$ perovskite // Ceramics International. 2013. 39. Pp. 5963–5966.
16. *Darie C., Goujon C., Bacia M., Klein H., Toulemonde P., Bordet P., Suard E*. Magnetic and crystal structures of $BiCrO_3$ // Solid State Sciences. 2010. 12. Pp. 660–664.
17. *Sugawara F., Iiida S., Syono Y., Akimoto S*. Magnetic Properties and Crystal Distortions of $BiMnO_3$ and $BiCrO_3$ // J. Phys. Soc. Jpn. 1968. 25. Pp. 1553-1558.
18. *Baettig P., Ederer C., Spaldin N.A*. First principles study of the multiferroics $BiFeO_3$, Bi_2FeCrO_6, and $BiCrO_3$: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature // Phys. Rev. B. 2005. 72. 214105.
19. *Niitaka S., Azuma M., Takano M., Nishibor E., Takata M., Sakata M*. Crystal structure and dielectric and magnetic properties of $BiCrO_3$ as a ferroelectromagnet // Solid State Ionics. 2004. 172. Pp. 557 – 559.
20. *Belik A.A., Kato K., Takayama-Muromachi E*. Evolution of structural distortions in solid solutions between $BiMnO_3$ and $BiScO_3$ // Journal of Solid State Chemistry. 2009. 182. Pp. 685–689.
21. *Chi Z.H., Yang H., Feng S.M., Li F.Y., Yu R.C., Jin C.Q*. Room-temperature ferroelectric polarization in multiferroic $BiMnO_3$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. 310. Pp. e358–e360.
22. *Bensaid D., Benkhettou N.-E., Kourdassi A*. Structural and Electronic Properties of Bi*X*O_3 (*X* = Mn, Fe, Cr) // Journal of Modern Physics. 2011. 2. Pp. 642-650.
23. *Calestani G., Orlandi F., Mezzadri F., Righi L., Merlini M., Gilioli E*. Structural Evolution under Pressure of $BiMnO_3$ // Inorg. Chem. 2014. 53. Pp. 8749−8754.
24. *Huang J., Tan G., Yang W., Zhang L., Ren H., Xia A*. Microwave hydrothermal synthesis of $BiFeO_3$: Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties // Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. 25. Pp. 84–88.
25. *Lin P., Cui S., Zeng X., Huang H., Ke S*. Giant dielectric response and enhanced thermal stability of multiferroic $BiFeO_3$ // Journal of Alloys and Compounds. 2014. 600. Pp. 118–124.
26. *Koval V., Skorvanek I., Reece M., Mitoseriu L., Yan H*. Effect of dysprosium substitution on crystal structure and physical properties of multiferroic $BiFeO_3$ ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2014. 34. Pp. 641–651.
27. *Belik A.A*. Polar and nonpolar phases of $BiMO_3$: A review // Journal of Solid State Chemistry. 2012. 195. Pp. 32–40.
28. *Kaczkowski J., Jezierski A*. Electronic Structure of the Cubic Perovskites B*M*O_3 (M = Al, Ga, In, Sc) // Acta Physica Polonika A. 2013. 214. 5. Pp. 852–854.
29. *Jankovsky O., Sedmidubsky D., Sofer Z*. Phase diagram of the pseudobinary system Bi–Co–O // Journal of the European Ceramic Society. 2013. 33. Pp. 2699–2704.
30. *Cai M.-Q., Liu J.-Ch., Yang G.-W., Cao Y.-L., Tan X., Chen X.-Y., Wang Y.-G., Wang L.-L., Hu W.-Y*. First-principles study of structural, electronic, and multiferroic properties in $BiCoO_3$ // J. Chem. Phys. 2007. 126. P .154708.
31. *Koroglu U., Cabuk S., Deligoz E*. First-principles study of structural, elastic, electronic and vibrational properties of $BiCoO_3$ // Solid State Sciences. 2014. 34. Pp. 1–7.

32. *Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S.-I., Niitaka S., Azuma M., Shimakawa Yu., Takano M., Izumi F., Takayama-Muromachi E*. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of $BiCoO_3$ // Chem. Mater. 2006. 18. Pp. 798-803.
33. *Ishiwata S., Azuma M., Takano M*. Pressure-induced metal-insulator transition in $BiNiO_3$ // Solid State Ionics. 2004. 172. Pp. 569 – 571.
34. *Ishiwata S., Azuma M., Takano M., Nishibori E., Takata M., Sakata M. and Kato K*. High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite $BiNiO_3$ // J. Mater. Chem. 2002. 12. Pp. 3733–3737.
35. *Carlsson S.J.E., Azuma M., Shimakawa Y., Takano M., Hewat A., Attfiel J.P*. Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of $BiNiO_3$ at low temperature // Journal of Solid State Chemistry. 2008. 181. Pp. 611–615.
36. *Azuma M., Carlsson S., Rodgers J., Tucker M.G., Tsujimoto M., Ishiwata S., Isoda S., Shimakawa Y., Takano M., Attfield J.P*. Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in $BiNiO_3$ // J. Am. Chem. Soc. 2007. 129. Pp. 14433-14436.
37. *Kaczkowski J*. Electronic structure and lattice dynamics of orthorhombic $BiGaO_3$ // Journal of Alloys and Compounds. 2014. 613. Pp. 175–180.
38. *Yi W., Liang Q., Matsushita Y., Tanaka M., Hu X., Belik A.A*. Crystal structure and properties of high-pressure-synthesized $BiRhO_3$, $LuRhO_3$, and $NdRhO_3$ // Journal of Solid State Chemistry. 2013. 200. Pp. 271–278.
39. *Longo J.M., Raccah. P.M., Kafalas J.A., Pierce J.W*. Preparation and structure of a pyrochlore and perovskite in the $BiRhO_{3+x}$ system // Materials Research Bulletin. 1972. V. 7. 2. Pp. 137–146.
40. *Li X., Liu Q.Q., Han W., Liu Y., Li X.D., Li Y.C., J. Liu and Jin C.Q*. Synthesis and structural stability of $BiRhO_3$ at high pressure // International Journal of Modern Physics B. 2013. 27. 15. P. 1362021 (5).
41. *Kuzmanovski I., Aleksovska S*. Optimization of artificial neural networks for prediction of the unit cell parameters in orthorhombic perovskites. Comparison with multiple linear regression // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2003. 67. Pp. 167 – 174.
42. *Li C., Wang H., Wang B., Wang R*. First-principles study of the structure, electronic, and optical properties of orthorhombic $BiInO_3$ // Appl. Phys. Lett. 2007. 91. P. 071902 (3).
43. *Belik A.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Takayama-Muromachi E*. $BiInO_3$: A Polar Oxide with $GdFeO_3$-Type Perovskite Structure // Chem. Mater. 2006. 18. Pp. 1964-1968.
44. *Luo Z.-F., Chen X.-Y., Tang J.-J., Lin Sh.-Y., Fan M.-H., Zhao Yu-J*. First-principles Study on the Stability of $BiTiO_3$ and $BiVO_3$ // Journal of Synthetic Crystals. 2013. 42. 10. Pp. 2188–2193.
45. *Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T*. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in $RMnO_3$ Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study // Inorg. Chem. 2000. 39. Pp. 917-923.
46. *Wang J., Ishizawa N., Ye X*. Phase transition and thermal expansion of the $LaAlO_3$ single crystal at high temperatures // Journal of Alloys and Compounds. 2014. 594. Pp. 23–26.
47. *Mahmood A., Warsi M.F., Ashiq N.M., Sher M*. Improvements in electrical and dielectric properties of substituted multiferroic $LaMnO_3$ based nanostructures synthesized by co-precipitation method // Materials Research Bulletin. 2012. 47. Pp. 4197–4202.
48. *Huang Q., Santoro A., Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A., Peng J.L., Greene R.L.* Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite // Phys. Rev. B. 55. 22. Pp. 14987–14999.
49. *Ahmad T., Lone I.H., Ubaidullah M., Coolhan K*. Low-temperature synthesis, structural and magnetic properties of self-dopant $LaMnO_{3+\delta}$ nanoparticles from a metal-organic polymeric precursor // Materials Research Bulletin. 2013. 48. Pp. 4723–4728.
50. *Krishnamoorthy C., Sethupathi K., Sankaranarayanan V., Nirmala R., Malik S.K*. Magnetic and magnetotransport properties of Ce doped nanocrystalline $LaMnO_3$ // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 438. Pp. 1–7.
51. *Tanasescu S., Marinescu C., Maxima F., Raita O., Grecu M.-N., Giurgiu L*. Thermodynamic properties and spin dynamics of some micro and nanostructured magnetoresistive lanthanum manganites // Journal of the European Ceramic Society. 2006. 26. Pp. 3005–3010.

52. *Romero M., Gomez R.W., Marquina V., Perez-Mazariego J.L., Escamilla R*. Synthesis by molten salt method of the AFeO$_3$ system (A = La, Gd) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization // Physica B. 2014. 443 Pp. 90–94.
53. *Shahee A., Kumar D., Lalla N.P*. Structural studies on Multiferroic La$_{1-x}$Bi$_x$CrO$_3$ Perovskites // AIP Conf. Proc. 2011. 1349. Pp. 1243.
54. *Li Y., Yang H.-J., Yang W.-G., Hou Zh.-L., Li J.-Bo, Jin H.-Bo, Yuan J., Cao M.-Sh*. Structure, ferromagnetism and microwave absorption properties of La substituted BiFeO$_3$ nanoparticles // Materials Letters. 2013. 111. Pp. 130–133.
55. *Idrees M., Nadeem M., Shah M., Shin T.J*. Anomalous octahedral distortions in LaFe$_{1-x}$Ni$_x$O$_3$ //J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. 44. Pp. 455303 (8).
56. *Falcon H., Goeta A.E., Punte G., Carbonio R.E*. Crystal Structure Refinement and Stability of LaFe$_x$Ni$_{1-x}$O$_3$ Solid Solutions // Journal of Solid State Chemistry. 1997. 133. Pp. 379–385.
57. *Proskurnina N.V., Voronin V.I., Cherepanov V.A., Kiselev E.A*. Phase equilibria and crystal structure of the solid solution LaFe$_{1-x}$Ni$_x$O$_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 1$) //Progress in Solid State Chemistry. 2007. 35. Pp. 233–239.
58. *Abazari R., Sanati S*. Perovskite LaFeO$_3$ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: Morphology, crystal structure, and their optical properties // Superlattices and Microstructures. 2013. 64. Pp. 148–157.
59. *Köferstein R., Ebbinghaus S.G*. Synthesis and characterization of nano-LaFeO$_3$ powders by a soft-chemistry method and corresponding ceramics // Solid State Ionics. 2013. 231. Pp. 43–48.
60. *Yoneda Y., Kohara S., Yoshii K*. Phase Transitions of BiFeO$_3$-LaFeO$_3$ Solid Solutions // Ferroelectrics. 2010. 402. Pp. 184–186.
61. *Rusakov D.A., Abakumov A.M., Yamaura K., Belik A.A., Tendeloo G., Takayama-Muromachi E*. Structural Evolution of the BiFeO$_3$-LaFeO$_3$ System //Chem. Mater. 2011. 23. Pp. 285–292.
62. *Idrees M., Nadeem M., Atif M., Siddique M., Mehmood M., Hassan M.M*. Origin of colossal dielectric response in LaFeO$_3$ // Acta Materialia. 59. 2011. Pp. 1338–1345.
63. *Qiu Y., Luo Y.S., Zou Z.J., Tian Z.M., Yuan S.L., Xi Y., Huang L.Z*. Size effect on magnetic and dielectric properties in nanocrystalline LaFeO$_3$ // J. Mater. Sci.: Mater Electron. 2014. 25. Pp. 760–764.
64. *Ulrich C., Gossling A., Gruninger M., Guennou M., Roth H., Cwik M., Lorenz T., Khaliullin G., Keimer B*. Raman Scattering in the Mott Insulators LaTiO$_3$ and YTiO$_3$: Evidence for Orbital Excitations // Phys. Rev. Lett. Prl. 2006. 97. Pp. 157401.
65. *Barudzija T., Gusev A.A., Jugovic D., Marinovic-Cincovic M., Dramicanin M., Zdujic M., C. Jovalekic, Mitric M*. Structural and magnetic properties of mechanochemically synthesized nanosized yttrium titanate // Hem. ind. 2012. 66 (3). Pp. 309–315.
66. *Ferreira R.D.P., Santos M.A.B., Lobato M.S., Barbosa J.P., Farias M.S., Figueiredo A.F., Pinheiro J.C., Treu-Filho O., Kondo R.T*. Quantum Mechanical Study of YTiO$_3$ to the Investigation of Piezoelectricity // Physics Research International. Volume 2011. Article ID Pp. 123492 (5). doi:10.1155/2011/123492.
67. *Buassi-Monroy O.S., Luhrs C.C., Chavez-Chavez A., Michel C.R*. Synthesis of crystalline YCoO$_3$ perovskite via sol–gel method // Materials Letters. 2004. 58. Pp. 716–718.
68. *Knızek K., Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Marysko M., Maris G., Palstra T.T.M*. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO$_3$ // Eur. Phys. J. 2005. B 47. Pp. 213–220.
69. *Zhu Z., Guo J., Jia Y., Hu X*. Electronic structure and evolution of spin state in YCoO$_3$ // Physica B. 2010. 405. Pp. 359–362.
70. *Ross N.L.,ı Zhao J., Angel R.J*. High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of YAlO$_3$ perovskite // Journal of Solid State Chemistry. 2004. 177. Pp. 1276–1284.

О КЛАСТЕРИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

Л.А. Шилкина, П.Г. Гринь, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, пр-т. Стачки, 194, Россия
e-mail: lid-shilkina@yandex.ru

В работе рассчитаны величины микродеформаций кристаллической решетки в ромбоэдрической и тетрагональной областях фазовой диаграммы системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ и построены их зависимости от концентрации титана. На основе анализа этих зависимостей сделано заключение о том, что в интервале $0.11<x<0.12$ появляются кластеры тетрагональной фазы, а в интервале $0.725<x<0.750$ – кластеры ромбоэдрической фазы.

ABOUT CLUSTERING OF THE STRUCTURE IN THE SYSTEM $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

L.A. Shilkina, P.G. Grin', S.I. Dudkina, O.N.Razumovskaya, L.A. Reznichenko
Research Institute of Physics of Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia.
e-mail: lid-shilkina@yandex.ru

In the work calculated the values of the crystal lattice microstrain in the rhombohedral and tetragonal regions of the phase diagram of the system $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ and built their dependences on the concentration of titanium. Based on the analysis of these dependencies, it is concluded that in the range $0.11<x<0.12$ appear the clusters of the tetragonal phase, and in the range of $0.725<x<0.750$ – the clusters of the rhombohedral phase.

Введение

Образование и развитие объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров) – зародышей новых фаз в системах, испытывающих концентрационные фазовые переходы (ФП) с изменением симметрии кристаллической решетки (морфотропные ФП, МФП), играет существенную роль в формировании макроскопических свойств этих объектов. Процесс зарождения новых фаз (кластерных структур) подробно описан в [1]. В [2] на примере твердых растворов (ТР) бинарной системы на основе ниобата натрия и многокомпонентной системы на основе титаната-цирконата свинца показано, что формирование кластерных структур по мере приближения к МФП проходит в несколько этапов, каждый из которых приводит к изменению макросвойств объектов. Наибольший интерес с этой точки зрения представляет система $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС), – основа многих промышленных сегнетопьезокерамических материалов–, так как она имеет две области сосуществования фаз с различной симметрией кристаллической ячейки (морфотропные области, МО): первая – с ромбической (*P*) и ромбоэдрической (*Рэ*) в интервале $0.040 < x \leq 0.065$, вторая – с *Рэ* и тетрагональной (*T*) в интервале $0.445 < x \leq 0.490$. Исследованию этой системы посвящено множество работ [3 и ссылки в ней, 4-12]. Нами в [13-21] изучены процессы формирования кристаллической структуры, микроструктуры и электрофизических свойств ТР этой системы в интервале $0.00 \leq x \leq 1.00$ и построена ее фазовая диаграмма (ФД). В [16, 20] мы высказали предположение о том, что в интервале $0.09<x< 0.10$ исчезают кластеры *P* фазы, что согласуется с данными [22], а в интервале концентраций $0.11 \leq x \leq 0.12$ в *Рэ* области образуются кластеры *T* фазы. Подобное предположение делают и авторы [23], которые, используя данные нейтронной дифракции, методом Ритвелда уточнили структуру ТР из *Рэ* области. Ими обнаружено, что, наряду с характерными для *Рэ* симметрии смещениями Pb^{2+} в направлении [111], имеют место смещения Pb^{2+} вдоль <100> направлений, которые рассматриваются как предшественники *T* фазы. Авторы [24] исследовали ТР системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $x = 0.04, 0.14, 0.23$ и также высказали предположение о том, что в *Рэ* фазе существуют локально упорядоченные области с другой симметрией, отличающейся от симметрии средней кристаллической решетки. Таким образом, существование в *Рэ* области системы ЦТС кластеров *P* фазы вблизи первой МО и *T* кластеров задолго до второй МО

установлено как нашими исследованиями, так и результатами исследования других авторов, причем в наших работах достаточно точно указаны концентрации, при которых происходят эти изменения структуры, так как изучение проводилось с малым концентрационным шагом. О появлении же *Рэ* кластеров в *Т* области ФД названной системы нет достаточной информации. В [25], исследуя пленки состава $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ толщиной 4000 Å, авторы установили их сложный состав, включающий фракции *Рэ* и *Т* фаз, объемная доля которых зависит от температуры обжига пленки. В [20] мы высказали предположение о появлении кластеров *Рэ* фазы в интервале $0.675 < x < 0.800$.

Однако, неопределенность области исследованных концентраций, ограниченность литературных данных требуют более детального изучения процессов возникновения кластерной структуры в *Т* фазе. Наиболее информативным методом выявления такой структуры является определение величины микродеформации ($\Delta d/d$, где d –межплоскостное расстояние) в зависимости от концентрации компонентов ТР. При сохранении когерентности в процессе роста кластеров в плоскости их сопряжения с матрицей возникают значительные упругие деформации, нарастающие по мере увеличения их размеров. По мере увеличения количества кластеров с определенного момента процесс становится лавинообразным, что вызывает резкое возрастание микродеформаций вблизи МО [2]. Достигнув предела упругой деформации, система переходит в фазу пластической деформации с разрывом когерентной связи исходной и новой фаз и выделением последней в самостоятельную структурную единицу. Это сопровождается резким уменьшением микродеформаций и релаксацией напряжений. Таким образом, следя за их «жизненным» циклом, можно изучить процессы формирования новых фаз (кластеризацию структуры) в исследуемой системе.

В связи с вышесказанным целью работы явилось, на основе анализ зависимостей величины $\Delta d/d$ от концентрации титана, подтвердить концентрационные интервалы образования кластерных структур в *Рэ* области ФД системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ и установить в *Т* области концентрационный интервал, в котором появляются *Рэ* кластеры.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объекты исследования – ТР системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. ТР изучены в интервалах: $0.07 \le x \le 0.12$ с исследовательским концентрационным шагом $\Delta x = 0.01$; $0.12 < x \le 0.20$ с шагом $\Delta x = 0.02$; $0.60 \le x \le 1.00$ с шагом Δx=0.025. Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах $T_1 = T_2 = 870$ °С и длительностях изотермических выдержек $\tau_1 = \tau_2 = 7$ час., с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах $T_{сп} = 1220 – 1240$ °С (в зависимости от состава), $\tau_{сп} = 3$ час. Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное $Co_{K\alpha}$– излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследованы измельчённые объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе приготовления керамик. Параметры перовскитной ячейки рассчитаны по стандартной методике [26], микродеформаци, ($\Delta d/d$), в *Рэ* области рассчитывались аналитически методом аппроксимации по двум одиночным рентгеновским линиям, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости – 100 и 200 [27]. В *Т* области одиночными рентгеновскими линиями являются линии 111 и 222, но для расчета микродеформаций аналитический метод аппроксимации не подходит, так как линия в области малых углов очень узкая и отношение β_{222}/β_{111} практически равно отношению $tg\theta_{222}/tg\theta_{111}$ (β-физическое уширение рентгеновской линии, θ-угол дифракции). Это говорит о том, что уширение линий в области больших углов θ вызвано только микродеформациями и для их расчета можно использовать формулу $\Delta d/d = \beta_{222}/(4tg\theta_{222})$ [28].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Напомним, что представляет собой ФД системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ при комнатной температуре (рис. 1 [20]). На рисунке видно, что с ростом x внутри односимметрийных полей, *Рэ* и *Т*, однофазные состояния сменяются областями сосуществования фазовых состояний, расшифровка фаз дана в подписи к рисунку. Исследуемый в данной работе интервал $0.07 \le x \le$

0.20 охватывает область фазового состояния $P\text{э}_1$, а интервал $0.60 \le x \le 1.00$ включает в себя как области фазовых состояний, так и их сосуществования.

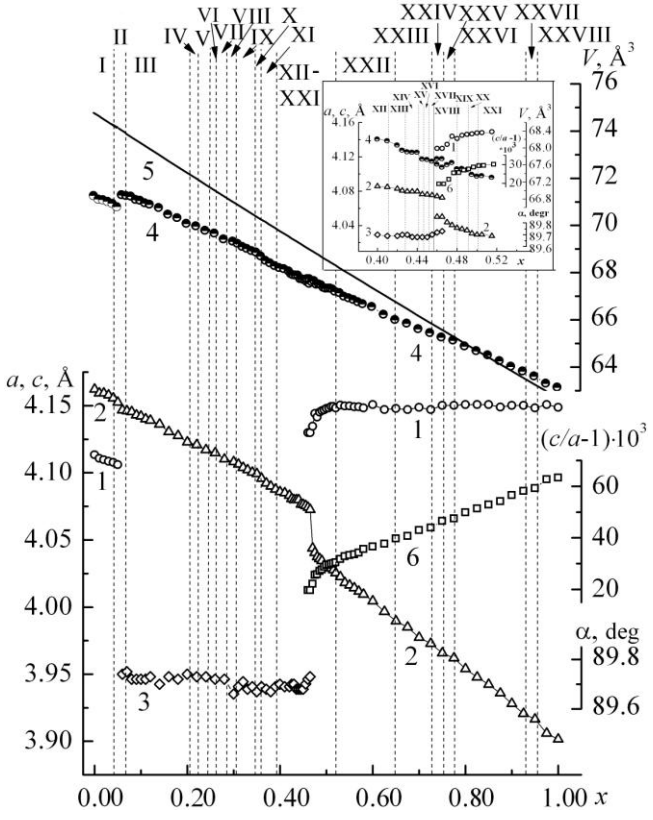


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров и объёмов ячейки твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в интервале $0.00 \le x \le 1.00$ по данным [20]: 1 –*c*, 2 –*a*, 3 – α, 4 – V_{exp}, 5 – V_{th}, 6 – (*c*/*a* - 1). Параметры в интервале $0.37 \le x \le 0.57$ приведены по данным [14], на вставке подробно представлен интервал $0.40 \le x \le 0.515$. Расшифровка фаз: I – *P* ($0.00 \le x \le 0.04$); II – *P* + $P\text{э}_1$ ($0.04 < x \le 0.065$); III – $P\text{э}_1$ ($0.065 < x \le 0.20$); IV – $P\text{э}_1 + P\text{э}_2$ ($0.20 < x \le 0.22$); V– $P\text{э}_2$ ($0.22 < x \le 0.24$); VI – $P\text{э}_2 + P\text{э}_3$ ($0.24 < x \le 0.26$); VII – $P\text{э}_3$ ($0.26 < x \le 0.28$); VIII – $P\text{э}_3 + P\text{э}_4$ ($0.28 < x \le 0.30$); IX – $P\text{э}_4$ ($0.30 < x \le 0.34$); X – $P\text{э}_4 + P\text{э}_5$ ($0.34 < x \le 0.35$); XI – $P\text{э}_5$ ($0.35 < x \le 0.39$); XII – $P\text{э}_5 + P\text{э}_6$ ($0.39 < x \le 0.41$); XIII – $P\text{э}_6$ ($0.41 < x \le 0.425$); XIV – $P\text{э}_6 + P\text{э}_7$ ($0.425 < x \le 0.44$); XV – $P\text{э}_7$ ($0.44 < x \le 0.445$); XVI – $P\text{э}_7 + \Pi\text{ск}_1$ ($0.445 < x \le 0.45$); XVII – $P\text{э}_7 + \Pi\text{ск}_1 + \Pi\text{ск}_2$ ($0.45 < x \le 0.455$); XVIII – $P\text{э}_7 + \Pi\text{ск}_1 + \Pi\text{ск}_2 + T_1$ ($0.455 < x \le 0.48$); XIX – $\Pi\text{ск}_2 + T_1$ ($0.48 < x \le 0.49$); XX – T_1 ($0.49 < x \le 0.50$); XXI – $T_1 + T_2$ ($0.50 < x \le 0.515$); XXII – T_2 ($0.515 < x \le 0.65$); XXIII – $T_2 + T_3$ ($0.65 < x \le 0.725$); XXIV – T_3 ($0.725 < x \le 0.75$); XXV – $T_3 + T_4$ ($0.75 < x \le 0.775$); XXVI – T_4 ($0.775 < x \le 0.925$); XXVII – $T_4 + T_5$ ($0.925 < x \le 0.95$); XXVIII – T_5 ($0.95 < x \le 1.00$).

На рис. 2 приведены зависимости углового параметра α, объема, *V*, ромбоэдрической ячейки и микродеформации, Δ*d*/*d*, в направлениях <100> от *x*. Зависимость Δ*d*/*d* (*x*) полностью отражает изменение кластерной структуры в этой области ФД, а именно,

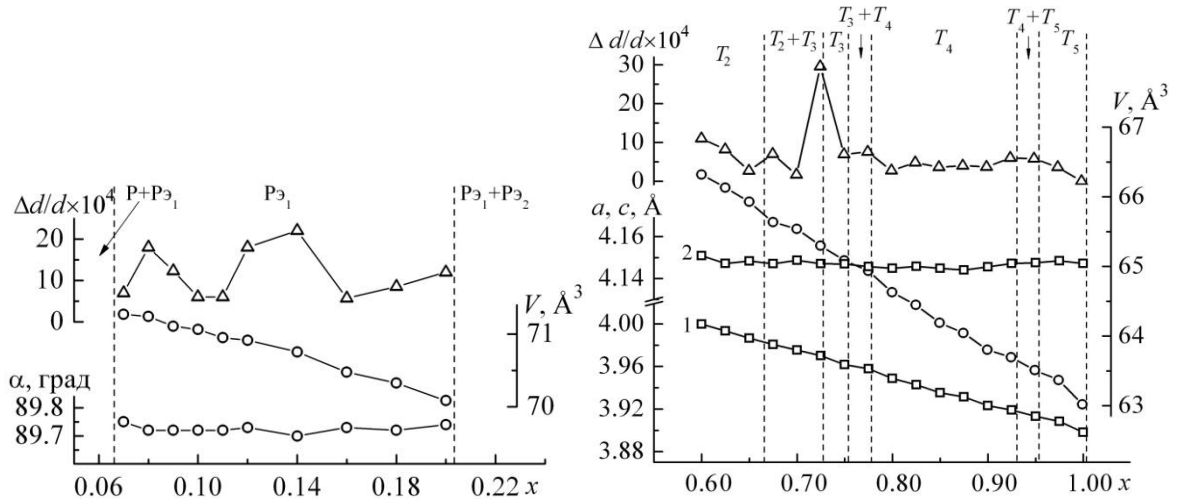


Рис. 2. Зависимости угла α, объема, *V*, ромбоэдрической ячейки и микродеформации, Δ*d*/*d*, в направлении [100] твердых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. Названия фаз даны в соответствии с [20].

Рис. 3. Зависимости параметров *a* (1), *c* (2), объема, *V*, тетрагональной ячейки и микродеформации, Δ*d*/*d*, в направлении [111] твердых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. Названия фаз даны в соответствии с [20].

рост $\Delta d/d$ в интервале x=0.10–0.08 при уменьшении концентрации Ti связан с появлением зародышей *P* фазы, их ростом и разрывом связи с исходной структурой в интервале x=0.08–0.07, при x=0.065 следы *P* фазы уже фиксируется рентгенографически [20]. При x=0.10–0.11 микродеформации не изменяются, в интервале $0.11<x\leq0.14$ резко возрастают, а в интервале $0.14<x\leq0.16$ еще более резко уменьшаются. Все это происходит в соответствии с зарождением кластеров *T* фазы при x=0.11–0.12, их развитием при x=0.12–0.14 и отделением в самостоятельную структурную единицу в интервале $0.14<x\leq0.16$. Дальнейший постепенный рост $\Delta d/d$ обусловлен переходом в область ФД с частой сменой фазовых состояний и близостью перехода из низкотемпературной *Pэ* фазы *R3c* в высокотемпературную *R*3*m*. Параметр α и *V* ячейки в точках максимума $\Delta d/d$ откликаются первый – скачкообразным уменьшением, второй – изменением наклона.

На рис. 3 приведены зависимости параметров *a*, *c*, объема, *V*, тетрагональной ячейки и микродеформации в направлениях <111> от *x*. В отличие от предыдущего случая концентрационный интервал предполагаемого появления кластеров *Pэ* фазы насыщен областями сосуществования фазовых состояний. Однако, это не помешало установить его точно в пределах концентрационного шага. На рис. 3 видно, что на границах смены фазовых состояний $\Delta d/d$ (x) имеет широкие малоинтенсивные максимумы, но при x=0.750–0.725 в сторону уменьшения концентрации титана микродеформации резко увеличиваются, а в интервале x=0.725–0.700 еще более резко уменьшаются. Аналогичная картина наблюдалась и в *Pэ* фазе. Поскольку фазовые состояния имеют одинаковую симметрию и очень близкие параметры ячейки, их смена не должна привести к большим локальным искажениям кристаллической решетки и вызвать большие микродеформации. Появление кластеров с другой симметрией, когерентно связанных с исходной кристаллической решеткой, как показано в *Pэ* области, приводят к их резкому увеличению. Поэтому можно утверждать, что в интервале $0.750>x>0.725$ зарождаются кластеры *Pэ* фазы, в точке максимума $\Delta d/d(x)$ при x=0.725 начинается процесс разрыва их связи с матрицей, который заканчивается при x=0.70. Более жесткая структура в *T* фазе по сравнению с *Pэ* фазой откликнулась едва заметным изменением наклона зависимости $a(x)$ в точке максимума $\Delta d/d$ (x): в чистой *T* фазе коэффициент линейного расширении $\alpha=6\times10^4$ (мол %)$^{-1}$, в гетерогенной области $=5\times10^4$ (мол %)$^{-1}$.

Выводы

Изучены зависимости величин микродиформаций, $\Delta d/d$, от концентрации титана в *Pэ* и *T* областях ФД системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$.

Установлено, что в *Pэ* области ФД кластеры *T* фазы появляются в интервале $0.11<x<0.12$, а в *T* области кластеры *Pэ* фазы появляются в интервале $0.725<x<0.750$.

Полученные результаты целесообразно использовать при анализе закономерностей формирования макроскопических свойств керамики на основе ЦТС системы.

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. Архаров В.И. Мезоскопические явления в твердых телах и их мезоструктура. / В кн. Проблемы современной физики. Л.: Наука, 1980. С. 357-382.
2. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Шевцова С.И., Кузнецова Е.М. Кластеризация структуры, предшествующая концентрационным фазовым переходам // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 18. С. 9.
3. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 27.
4. Леонтьев Н.Г., Фесенко Е.Г., Смотраков В.Г. Уточненная фазовая T, x – диаграмма кристаллов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1958.
5. Фесенко Е.Г., Еремкин В.В., Смотраков В.Г. Фазовая x, T – диаграмма кристаллов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 324.

6. Фесенко Е.Г., Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Шмалько С.Г., Козаков А.Т. Выращивание кристаллов и исследование x, T - диаграмм $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 1049.
7. Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы в системе твердых растворов цирконата-титаната свинца // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 156.
8. Eremkin V.V., Smotrakov V.G., Fesenko E.G. Structural phase transitions in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ crystals. // Ferroelectrics. 1990. V. 110. P. 137.
9. Захаров Ю.Н., Лутохин А.Г., Корчагина Н.А., Кузнецов В.Г. Аномалии пироэлектрических и диэлектрических свойств сегнетокерамики системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $0.06 \le x \le 0.35$ при фазовом R3c ↔ R3m – переходе // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. С. 589.
10. Spivakov A.A., Zakharov Yu.N., Ter-Oganessian N.V., Lutokhin A.G., Panchenko E.M., Sakhnenko V.P. Interrelation of ferroelectricity and tilting in perovskites using the phase transitions in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ as an example // Solid State Sciences. 2015. V. 40. P. 105.
11. Dai X., Xu Z., Viehland D. Effect of Oxygen Octahedron Rotations on the Phase Stability, Transformational Characteristics, and Polarization Behavior in the Lead Zirconate Titanate Crystalline Solution Series // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 2815.
12. Cordero F., Trequattrini F., Craciun F., Galassi C. Merging of the polar and tilt instability lines near the respective morphotropic phase boundaries of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 094108.
13. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазовая *x-T* диаграмма реальных твердых растворов системы $(1-x)PbZrO_3 - xPbTiO_3$ $(0.37 \le x \le 0.57)$ // ФТТ. 2008. Т. 50. №8. С. 1469.
14. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазообразование в приморфотропной области системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твёрдых растворов // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 958.
15. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A., Shilkina L.A., Titov S.V., Titov V.V., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $0.0 \le x \le 1.0$): specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 1. P. 753.
16. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 2. P. 1285.
17. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., and Dudkina S.I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): High temperature x-ray diffraction studies. Complete *x*-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 3. P. 2889.
18. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shmitko I.M., Shilkina L.A., Andrushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): Dielectric response in solid solutions in wide temperature ($10 \le T \le 1000$K) and frequency (10^{-2} Hz$\le f \le 10^7$ Hz) ranges (Part 4) // Ceramics International. 2013. V. 39. № 4. P. 3979.
19. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andrushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): The dependences of electrophysical properties of solid solutions on the electric field strength and component concentration (Part 5) // Ceramics International. 2013. C 39. № 7. P. 7635.
20. Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Титов С.В., Шабанов В.М., Разумовская О.Н. Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ $(0 \le x \le 1.00)$ // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 712.
21. Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Андрюшина И.Н., Юрасов Ю.И., Андрюшин К.П., Разумовская О.Н. Уточненная фазовая картина ромбоэдрической области *x-T* диаграммы системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ и особенности диэлектрических спектров ее твердых растворов // ФТТ. 2015. (в печати).

22. Ricote J., Corcer D.L., Whatmore R.W., Impey S.A., Glazer A.M., Dec J., Roleder K. A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. V. 10. P. 1767.
23. Corcer D.L., Glazer A.M., Whatmore R.W., Stallard A., and Fauth F.J. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. V. 10. P. 6251.
24. Noheda B., Gonzalo J.A., and Hagen M. Pulsed neutron diffraction study of Zr-rich PZT // J. Phys.: Cond. Matter. 1999. V. 11. P. 3959.
25. Kelman Maxim B., Mclntyre Paul C., Gruverman Bryan C. Origin and implications of the observed rhombohedral phase in nominally tetragonal $Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$ thin films // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 5210.
26. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
27. Нагорнов В.П. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши / В сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Ленинград: «Машиностроение», Ленинградское отделение, 1982. Вып. 28. С. 67-71.
28. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронноoптический анализ. М.: «Металлургия», 1970. 368 с.

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ PB В ПОЧВАХ ПСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Шипкова Г.В.[1], Федоров Ю.А. [2], Минкина Т.М[1].
[1]Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/1, Россия
[2]Южный федеральный университет, Институт наук о Земле, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40, Россия
e-mail: galina_shipkova@mail.ru

Исследовано содержание Pb в подтипах торфяных и бурых лесных почв Полистово-Ловатской болотной системы и Радиловского болотного массива (Псковская область) в летне-осенний период 2011-2013 гг. Определены фоновые содержания Pb в почвах: в болотных верховых торфяных – 0,8 мкг/г, болотных торфяных низинных – 0,4, болотных верховых торфяно-глеевых – 15, бурых лесных – 18 мкг/г. Распределение Pb в почвах обусловлены в основном природными, и в меньшей степени на локальных участках - антропогенными факторами. В болотных верховых торфяных почвах под влиянием пожаров содержание Pb увеличивается в десятки раз.

CONTENT AND DISTRIBUTION OF PB IN PSKOV REGION SOILS

Shipkova G.V. [1], Fedorov Yu.A.[2], Minkina T.M. [1]
[1]Southern Federal University, Academy of Biology and Biotechnology, pr. Stachki 194/1, Rostov-on-Don, Russia
[2]Southern Federal University, Institute of Earth science, st. Zorge 40, Rostov-on-Don, Russia
e-mail: galina_shipkova@mail.ru

Content of Pb in peat soils and brown soils of Polisto-Lovat bog system and Radilovsky bog massive (Pskov oblast) in summer-autumn period 2011-2013 is studied. Background concentrations of Pb in soils were defined: in oligotrophic peat soils – 0,8 μg/g, in eutrophic peat soils – 0,4, in peat-gleyed soils – 15 and in brown soils – 18 μg/g of dry mass. Pb content in soils is mainly controlled by natural factors and less by anthropogenic factors. Concentrations of Pb in oligotrophic peat soils is maximized by fire influence in tens.

Введение. Как известно [7], Pb относится к приоритетным загрязняющим веществам, и нормирование уровней его содержания в почвах представляет большой практический интерес. В настоящее время в литературе имеется слишком мало данных по содержанию данного элемента в почвах Северо-Запада Европейской территории России, особенно в торфяных почвах, в связи с чем исследование его содержаний в данных почвах остается актуальным.

Исследование незагрязненных территорий необходимо для нормирования антропогенного воздействия на различные типы ландшафтов и их компоненты. В целом, болотные экосистемы Псковской области не затронуты влиянием антропогенной деятельности. Однако стоит принять во внимание их расположение на пересечении поступающих на территорию России с территории зарубежной Европы, севера, северо-востока и юго-востока ЕТР воздушных масс. Атмосферные осадки, поступающие с агломерации гг. Санкт-Петербурга, Мурманска, Архангельска, Москвы, характеризуются повышенными концентрациями тяжелых металлов, особенно Pb и Hg, а также других загрязняющих веществ [2, 8].

Сравнение с кларками или ПДК элементов для болотных почв не всегда оправдано вследствие разнообразия их литологического состава и физико-химических условий, прямого влияния растительности на их элементный состав. Региональные фоновые содержания [3] более применимы для сравнения загрязненных районов с незагрязненными и выявления масштабов загрязнения. При определении региональных фоновых содержаний тяжелых металлов в почвах необходимо исследовать их содержание и распределение в почвах и других компонентах ландшафта с учетом условий аккумуляции и миграции веществ в них.

Объекты и методы исследования. Район исследования – Полистово-Ловатская болотная система и Радиловский болотный массив Псковской области, которые можно отнести

к условно незагрязненным, фоновым территориям. Полистово-Ловатская болотная система является особо охраняемой природной территорией, а расположенный в 90 км к северо-западу от нее Радиловский болотный массив, находится ближе к источникам атмосферного переноса. В последнее время на экосистемы Радиловского болотного массива возрастает нагрузка, связанная с рекреацией, охотой и рыболовством. Ландшафты располагаются в подзоне южной тайги, в их структуре преобладают водно-болотные и лесоболотные природные комплексы (ПК), лесные ПК приурочены к небольшим возвышенностям (минеральным островам) и окраинам болотных массивов. Территория сложена пермскими песчано-глинистыми породами. Самая распространенная почвообразующая порода – красно-бурый моренный суглинок, выщелоченный на глубину от 30-40 см до 1-2 м от карбонатов [1].

Исследовались нетипичные для южной тайги интразональные (торфяные) и азональные (бурые лесные) почвы. Почвы образовались после отступания ледника. Водоупор в виде глинистых отложений способствовал заторфовыванию понижений и формированию торфяных почв. На локальных хорошо дренируемых моренных возвышенностях сформировались почвы без признаков оподзоливания - бурые лесные. Гранулометрический состав бурых лесных почв от неоднородного (легкосуглинистый и супесчаный) до супесчаного. Среди торфяных почв выделяются болотные верховые торфяные, болотные верховые торфяные пирогенные, а также болотные верховые торфяно-глеевые пирогенные почвы с повышенной зольностью верхних горизонтов вследствие воздействия пожаров и большей степенью разложения растительных остатков.

Экологическое состояние большинства почв естественное, не нарушенное антропогенной деятельностью. Исключение составляют болотные верховые торфяно-глеевые почвы, находившиеся под влиянием торфоразработок, которые изменили гидрологический и термический режим данных почв.

Гидрографическая сеть района исследования представлена реками и озерами, внутриболотными и окраинными, которые характеризуются накоплением органогенного ила в верхних горизонтах. Гранулометрический состав донных отложений озер – от песчаного ила до песка с примесью ила.

Работы по отбору проб были проведены в летне-осенний период 2011-2013 гг. Почвы и донные отложения отбирали по глубинам 0-2,5, 2,5-5, 5-10, 10-15 см с целью установления фоновых содержаний Pb и оценки его привноса атмосферными осадками и поверхностным стоком. Отбор, транспортировка и хранение проб почвы были проведены согласно требованиям ГОСТ 17.4.4.02-84, донных отложений – ГОСТ 17.1.5.01-80 [9, 10]. Пробы не контактировали со стенкой пробоотборника, для отбора донных отложений использовалась Трубка ГОИНа ТГ-1. Для почвенных описаний закладывались разрезы или прикопки, для определения гранулометрического состава использовали метод Н.А. Качинского [4]. Степень разложения торфяных почв описывали визуально по методике [5].

Валовое содержание Pb в бурых лесных почвах и донных отложениях определяли рентген-флуоресцентным методом на спектрометре спектроскан «МАКС-GV», в торфяных почвах - методом кислотного разложения с последующим анализом полученных экстрактов на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Спектр-5». Региональные фоновые содержания Pb определяли с помощью построения диаграмм варьирования величин и определения верхних границ из интервала, в который попадало большинство значений [6].

Результаты исследований. Диапазоны содержаний Pb в исследуемых типах почв Псковской области, а также в донных отложениях озер представлены в табл. 1. Содержание Pb в торфяных почвах Радиловского болотного массива (<0,1-0,2 (в среднем 0,2) и Полистово-Ловатской болотной системы (0,1-0,8 (в среднем 0,3) практически не отличались. Болотные низинные торфяные почвы по содержанию Pb не сильно отличались от вышеописанных, но характеризовались меньшими дифференциациями содержаний. В болотных верховых торфяных пирогенных почвах средние содержания Pb возрастали в 40 раз по сравнению с почвами данного подтипа, незатронутыми пожарами. Это является следствием трансформации элементного состава почв под влиянием пожаров, в результате чего идет накопление данного металла в почвах. Распределение содержаний Pb по исследуемым глубинам во всех торфяных почвах было практически равномерным.

В болотных верховых торфяно-глеевых почвах содержания Pb в среднем составляло 13,2 мкг/г (табл. 1) Если проследить распределение Pb по профилю данных почв, то различия между его содержаниями в сгоревших и незатронутых пожаром слоях не столь существенно. В данном случае, содержание Pb коррелирует со степенью разложения органического вещества.

В бурых лесных почвах содержание Pb варьировало наиболее сильно (от 0,1 до 18 мкг/г). Однако, на двух станциях были выявлены локальные превышения региональных фоновых значений. В одном случае в слое 0-2,5 см (30 мкг/г), что, вероятно, обусловлено влиянием возросшей в последнее время антропогенной нагрузки. Допускать возможность аэрогенного привноса Pb в данный район не стоит, поскольку на других станциях опробования не отмечено подобных высоких концентраций.

Еще одна станция, расположенная в пределах Полистово-Ловатской болотной системы, имеет подповерхностный (на глубине 2,5-5 см) максимум содержания Pb – 24 мкг/г. Почти на всех исследуемых глубинах в пределах данной станции опробования содержания Pb приближаются к верхним значениям регионального фона, а в слое 5-10 см наблюдается минимум (7,81 мкг/г). Вероятно, такое содержание связано с последствиями сельскохозяйственного освоения данной территории в начале XX в, а также со следами военных действий – на минеральных островах до сих пор находят осколки орудий труда и оружия времен Второй мировой войны. На остальных станциях опробования содержания Pb в бурых лесных почвах изменялись от 0,1 до 8,8 мкг/г.

Распределение Pb по исследуемым глубинам бурых лесных почв характеризовалось поверхностным максимумом, в 2 раза превышающем содержание в подповерхностном слое. Исключение составляет почва вышеописанной станции с подповерхностным максимумом содержания.

Различия в накоплении Pb почвами связаны не только с влиянием деятельности человека, но и с местными условиями формирования почв, которые различаются от станции к станции (в зависимости от химического состава почвообразующих пород, влияния растительности, поступления органического вещества с опадом), а также со свойствами самих почв (особенно их гранулометрического состава).

Таблица 1. Валовое содержание Pb в торфяных и бурых лесных почвах Псковской области, мкг/г

Почвы	Содержание Pb, мкг/г			
	минимум	максимум	среднее	региональное фоновое
Болотные верховые торфяные	<0,1	0,8	0,3	0,8
Болотные верховые торфяные (пирогенные)	11,0	14,8	13,5	-
Болотные низинные торфяные	0,2	0,4	0,3	0,4
Болотные верховые торфяно-глеевые	9,0	16,6	13,2	15
Подтипы бурых лесных почв	0,1	30,0	10,3	18
Донные отложения озер	0,2	27,3	15,7	-

В донных отложениях озер максимум содержания Pb наблюдался в песчаном иле на глубине 0-2,5 см. Вероятно, относительно высокие содержания Pb в данном случае связаны с обогащенностью верхних слоев донных отложений органическим веществом.

Заключение. Определены фоновые содержания Pb в почвах Псковской области: в болотных верховых торфяных – 0,8 мкг/г, болотных торфяных низинных – 0,4, болотных верховых торфяно-глеевых – 15, бурых лесных – 18 мкг/г.

Наибольшие содержания Pb были характерны для бурых лесных почв. Распределение концентраций Pb по глубине в исследуемых почвах и донных отложениях идет по двум сценариям: равномерное для торфяных почв и поверхностный максимум для бурых лесных почв и донных отложений.

Вариации содержания Pb в бурых лесных почвах зависят от состава почвообразующих пород, влияния растительности и растительного опада, а также особенностей гранулометрического состава почв. На накопление Pb в болотных верховых торфяных почвах влияет трансформация элементного состава под действием пожаров, а в болотных верховых торфяно-глеевых главным образом степень разложения органического вещества. Локально на природные факторы накладывается антропогенное воздействие, в связи с чем повышается содержание Pb и трансформируется химический состав почв в целом. Однако, такое воздействие в районе исследования характеризуется очень ограниченными масштабами.

Список литературы

1. Буроземообразование и псевдооподзоливание в почвах Русской равнины / под ред. С.В. Зонна. – М.: Наука, 1975. – 275 с.
2. Зимовец, А. А. Геохимические условия распределения тяжелых металлов в наземных и аквальных ландшафтах: на примере устьевой области реки Северная Двина: автореферат дисс… канд. геогр. наук. - Воронеж, 2013. - 24 с.
3. Касимов Н.С., Самонова О.А., Асеева Е.Н. Фоновая почвенно-геохимическая структура лесостепи Приволжской возвышенности. // Почвоведение. - 1992. - № 8. - С. 5.
4. Качинский Н.А. Физика почвы. Часть I. - М.: Высш.шк, 1965. – 321 с.
5. Ковриго В.П., Кауричев И.С., Бурлакова Л.М. Почвоведение с основами геологии - М.: Колос, 2000. - 416 с.
6. Федоров Ю. А., Овсепян А. Э., Савицкий В. А. Распределение ртути в донных отложениях Белого моря // «Живые и биокосные системы». – 2013. – №26 – [электронный ресурс]. – http://www.jbks.ru/archive/issue-2/article-8.
7. Mandzhieva S.S., Minkina T.M., Motuzova G.V., Golovatyi S.E., Miroshnichenko N.N., Lukashenko N.K., Fateev A.I. Fractional and group composition of zinc and lead compounds as an indicator of the environmental status of soils // Eurasian Soil Science. -2014. - V. 47.- Issue 5.- P.511-518.
8. Fedorov Yu. A., Zimovec A.A. About the principal sources of heavy metals in the Northern Dvina River Estuary // 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO «Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection». Albena, Bulgaria, - 2011. - P. 171-174.
9. ГОСТ 17.4.4.02-84. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. - М., 1984. - 8 с. (Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы).
10. ГОСТ 17.1.5.01-80. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. - М., 1980. - 7 с. (Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Гидросфера.

ВЛИЯНИЕ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ

В.Б. Широков[1, 2], В.В. Калинчук[1], Р.А. Шаховой[2, 3], Ю.И. Юзюк[2]
[2]ФГБУН «Южный научный центр РАН», пр. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, Ростовская обл., 344006, Россия
[1]Физический факультет ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», ул. Зорге 5, г. Ростов-на-Дону, Ростовская обл., 344090, Россия;
[3]CNRS, CEMHTI UPR 3079, University of Orléans, F-45071 Orléans, France
e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

Исследовано влияние внешнего планарного электрического поля на поведение материальных постоянных тонких пленок титаната бария. Вычисления полного набора материальных констант выполнены при вынужденной деформации пленки -4×10^{-3} титаната бария, расположенной на кубической подложке (001) среза, в полях до 5×10^{7} V/m, приложенных вдоль направления [100] в плоскости пленки.

INFLUENCE OF PLANE ELECTRIC FIELD ON PROPERTIES BARIUM TITANATE

V.B. Shirokov[1,2], V.V. Kalinchuk[1], R.A. Shakhovoy[2,3], Yu.I. Yuzyuk[2]
[1]Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006, Russia
[2]Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia
[3]CNRS, CEMHTI UPR 3079, University of Orléans, F-45071 Orléans, France.

The effect of external plane electric field on the behavior of the material constants of thin films of barium titanate. Calculations full set of material constants were carried out at the forced deformation -4×10^{-3} films of barium titanate, located on a cubic substrate (001) cut in the fields till 5×10^{7} V/m, applied along the [100] direction in the film plane.

Функциональные элементы на основе поверхностных и объемных акустических волн широко используются в различных устройствах микроэлектроники [1, 2], например, таких как мобильные телефоны, микропроцессорные часы, системы дистанционного управления, промышленные контроллеры. В телекоммуникационных системах широко применяются акустические резонаторы для фильтрации радиочастот. Используют в основном пассивные фильтры с резонаторами на основе пьезоэлементов, таких как нитрид алюминия, который обладает низкими потерями и низкими токами утечки. Для выбора необходимой частоты из банка пассивных фильтров используются высокочастотные переключатели выполненные на основе составных полупроводников или микро-электромеханических систем. Такие устройства конструктивно сложны и дорогостоящи. Одним из направлений упрощения подобных систем - разработка акустических элементов, управляемых электрическим полем [2, 3].

Поиск и дизайн современных акустических устройств немыслим без предварительных расчетов. Как правило, подобные расчеты выполняются с использованием математических пакетов типа COMSOL и основаны на линейных уравнениях пьезоэффекта. Уравнения пьезоэффекта представляют собой линейную связь между переменными состояния и внешними параметрами. Фиксирование внешних параметров определяет состояние, вблизи которого можно переписать уравнения пьезоэффекта. Константы уравнений - материальные постоянные, в силу линейности уравнений, при этом не изменятся. Для нелинейной системы, к которой относятся сегнетоэлектрические тонкие пленки, материальные постоянные могут значительно меняться [4, 5].

Одним из ограничений использования сегнетоэлектрических акустических элементов - потери. Гистерезисные явления, наблюдаемые в сегнетоэлектриках, означают существование потерь, пропорциональных площади петли. Одним из направлений уменьшения потерь - уход в высокосимметричную фазу, где нет спонтанной поляризации и поэтому отсутствуют гистерезисные явления [6]. Другой способ уменьшения потерь - использовать конфигурацию,

при которой электрическое поле перпендикулярно поляризации. В этом случае изменение поля будет приводить к изменению наклона поляризации без гистерезисных явлений [7]. Этот способ реализуется на планарных электродах для с-доменных пленок. В данной работе исследовано влияние планарного электрического поля на материальные константы пленки титаната бария в области существования с-фазы.

Описание нелинейных свойств сегнетоэлектриков основано на термодинамическом потенциале феноменологической теории фазовых переходов

$$\Phi = G(p_1,p_2,p_3) - Q_{11}\left(t_1p_1^2 + t_2p_2^2 + t_3p_3^2\right) - Q_{12}\left(t_1(p_2^2+p_3^2) + t_2(p_1^2+p_3^2) + t_3(p_1^2+p_2^2)\right)$$
$$-Q_{44}\left(t_4p_2p_3 + t_5p_1p_3 + t_6p_1p_2\right) - \frac{1}{2}s_{11}\left(t_1^2+t_2^2+t_3^2\right) - \frac{1}{2}s_{44}\left(t_4^2+t_5^2+t_6^2\right) - s_{12}\left(t_1t_2+t_1t_3+t_2t_3\right). \quad (1)$$

Здесь $G(p_1,p_2,p_3)$ –потенциал Ландау, p_i – компоненты вектора поляризации, t_k – тензоры напряжений в обозначениях Фойгта. Для титаната бария $G(p_1,p_2,p_3)$ нами использован потенциал восьмой степени [8].

Для тонких пленок следует учесть статические механические граничные условия (условия зажатия). Для пленки расположенной на (001) срезе кубической подложки будем иметь $u_1=u_m$, $u_2=u_m$, $t_3=0$, $t_4=0$, $t_5=0$, где u_m - вынужденная деформация пленки.

Вблизи основного состояния $p_i=P_i(E_i,u_m)$, $u_i=U_i(E_i,u_m)$ сделаем замену $p_i \to P_i(E_i,u_m)+\delta p_i$, $u_i \to U_i(E_i,u_m)+\delta u_i$, $t_i \to T_i(E_i,u_m)+\delta t_i$, $E_i \to E_i+\delta E_i$. Тогда для малых отклонений можно записать линеаризованную систему - уравнения пьезоэффекта. Для зажатой пленки получим

$$\begin{cases} \delta p_i = e_{i,k}(E_i,u_m)\delta u_k + \varepsilon_0\left(\varepsilon^S_{i,j}(E_i,u_m)-1\right)\delta E_j \\ \delta t_m = c^E_{m,k}(E_i,u_m)\delta u_k - e_{i,m}(E_i,u_m)\delta E_i \end{cases} \quad (2)$$

В (2) материальные постоянные теперь зависят от внешних условий, заданных статическим решением $P_i(E_i,u_m)$, $U_i(E_i,u_m)$ уравнений состояния.

При комнатной температуре для пленки титаната бария в зависимости от величины вынужденной деформации возможны три основных состояния [4, 9, 10]. Ниже мы рассмотрим свойства пленки в области *c* – фазы, обладающей симметрией P4mm и направлением спонтанной поляризации по нормали к плоскости пленки $p_x=0, p_y=0, p_z\neq 0$. Это состояние существует в отсутствии внешнего электрического поля при значении вынужденной деформации $u_m<-1.8\times10^{-3}$.

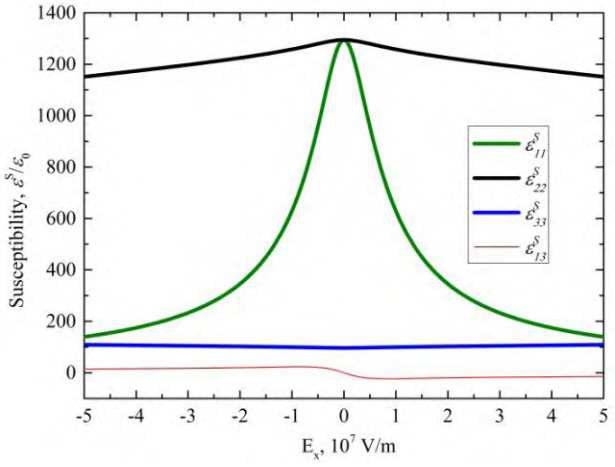


Рис.1. Изменение компонент диэлектрической проницаемости в зависимости от поля E_x при $u_m=-4\times10^{-3}$. Тонкая линия - ε^S_{13}.

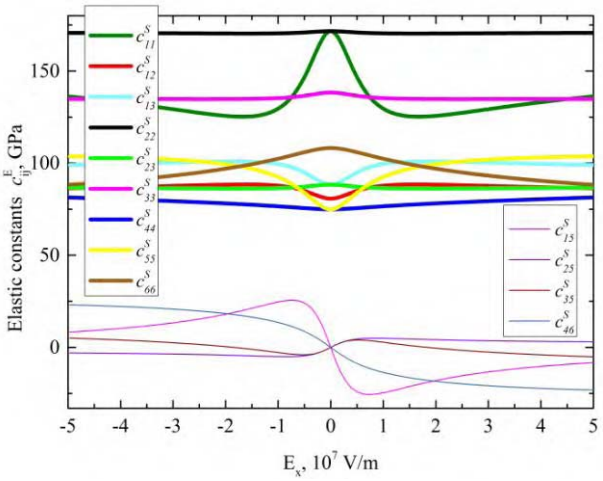


Рис.2. Изменение упругих модулей c^E_{ij} в зависимости от поля E_x при $u_m=-4\times10^{-3}$. Тонкими линиями показаны упругие модули, появившиеся в результате приложения поля

Под действием электрического поля, направленного вдоль оси *x* симметрия пленки становится моноклинной. Появляются дополнительные материальные постоянные, обусловленные изменившейся симметрией: недиагональная компонента диэлектрической проницаемости ε^S_{13}, упругие модули $c^E_{15}, c^E_{25}, c^E_{35}, c^E_{46}$, пьезомодули $e_{11}, e_{12}, e_{13}, e_{26}, e_{35}$. Влияние

внешнего поля исследовано при величине вынужденной деформации u_m=-4×10^{-3}. Качественно оно не меняется при других значениях u_m в области существования с-фазы.

На рис.1 приведена зависимость от поля всех компонент диэлектрической проницаемости. Тонкой линией показана новая появившаяся недиагональная компонента ε_{13}^S. Наибольшее влияние оказывает поле на компоненту ε_{11}^S, непосредственно связанной с полем E_x. Влияние поля на упругие модули показано на рис. 2. Толстыми линиями показаны упругие постоянные пленки в отсутствии поля. Тонкими линиями показаны новые упругие модули, появившиеся в результате приложения поля. Здесь заметному влиянию подвержены упругие постоянные $c_{11}^E, c_{55}^E, c_{13}^E, c_{66}^E, c_{12}^E$. Наибольшее влияние поле E_x оказывает на постоянную c_{11}^S. При увеличении поля этот упругий модуль уменьшается от значения 171.6 GPa. При величине поля E_x=7.5×10^6 V/m он сравнивается с модулем c_{33}^S (135.8 GPa), достигает минимума 125.2 GPa при E_x=1.7×10^7 V/m, затем начинает увеличиваться. Из вновь появившихся модулей упругости наибольшему влиянию поля подвержен c_{15}^S, который достигает экстремального значения 25.5 GPa при величине E_x=7.3×10^6 V/m.

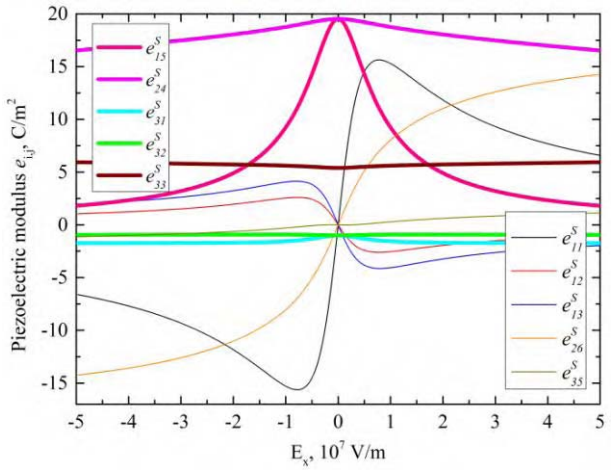


Рис.3. Изменение электроупругих постоянных e_{ij} в зависимости от поля E_x при u_m=-4×10^{-3}. Тонкими линиями показаны постоянные, появившиеся в результате приложения поля. Толстыми линиями выделены постоянные, существующие без поля. Тонкие линии - появившиеся постоянные в результате приложения поля.

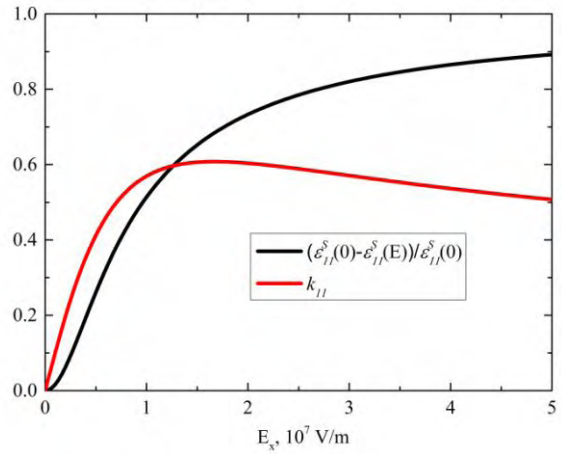


Рис.4. Зависимость коэффициента управляемости и коэффициента электромеханической связи k_{11} от планарного поля *Ex* при u_m=-4×10^{-3}.

Влияние поля на электроупругие постоянные показано на рис.3. Здесь из старых постоянных (постоянных без поля, показанных на рис. 3 толстыми линиями) заметно влияние на e_{15}^S, который меняется от значения 19.5 C/m^2 при отсутствии поля, до значения 1.8 C/m^2 при E_x=5×10^7 V/m. Из вновь появившихся электроупругих постоянных существенно меняются e_{26}^S и e_{11}^S. Последний достигает экстремального значения 15.6 C/m^2 при величине поля E_x=7.7×10^6 V/m, после чего монотонно уменьшается.

Для оценки эффективности устройства на основе тонкой пленки рассмотрим коэффициент электромеханической связи $k_{11} = (e_{11})^2 / \sqrt{\varepsilon_{11} c_{11}^S}$ и коэффициент управляемости $t_{11} = \left(\varepsilon_{11}^S(0) - \varepsilon_{11}^S(E_x)\right) / \varepsilon_{11}^S(0)$. Эти величины приведены на рис.4. Коэффициент управления t_{11} монотонно увеличивается при увеличении поля E_x. Коэффициент электромеханической связи k_{11} сначала увеличивается, достигает максимального значения при величине поля E_x=1.7×10^7 V/m., затем начинает уменьшаться. Отсюда следует, что максимально эффективный режим работы пленки (например, для генерации ПАВ) будет находиться при некотором ненулевом

значении статического поля $E_x^{\max}$, величина которого будет зависеть от величины вынужденной деформации u_m.

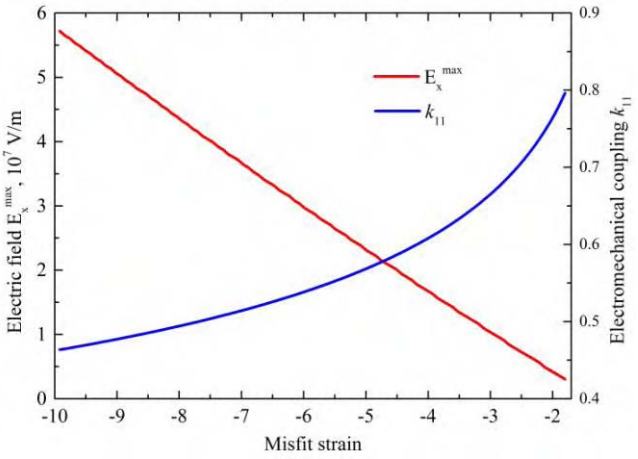


Рис.5. Зависимость экстремального значения поля $E_x^{\max}$ и коэффициента электромеханической связи k_{11} от вынужденной деформации u_m пленки титаната бария

Зависимость экстремального значения коэффициента электромеханической связи k_{11} и величины поля $E_x^{\max}$ от вынужденной деформации показана на рис.5. Видно, что эффективность пленки увеличивается по мере уменьшения деформации. Значение поля $E_x^{\max}$ при этом уменьшается. Максимально эффективной оказывается пленка при вынужденной деформации u_m=-1.8×10^{-3} на правой стороне области существования с-фазы, где находится граница с *r*-фазой в точке фазового перехода второго рода.

В данной работе мы показали, как влияет планарное электрическое поле на материальные константы титаната бария. Это позволяет оптимизировать режимы работы управляемых полем акустических устройств с использованием пленок титаната бария. Нижняя граница оптимального режима управления начинается с некоторого ненулевого статического поля, определяемого нижней границей динамического возбуждения, и простирается до величины максимального значения коэффициента электромеханической связи. Проведенное исследование изменения коэффициента электромеханической связи под действием электрического поля при различных значениях вынужденной деформации показывает направление создания пленок, которые будут наиболее эффективными при разработке устройств с планарным управляющим полем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-01676.

Литература

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N., J. // Electroceram, 2003.V.11.I.1-2.P.5-66.
2. Gevorgian S. Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems, 1sted. London: Springer, 2009.
3. York R. A., Tunable dielectrics for RF circuits," in Multifunctional Adaptive Microwave Circuits and Systems (Scitech Publication). 2009. Chap. 4.
4. Shirokov V., Kalinchuk V., Shakhovoy R., Yuzyuk Yu. // EPL, 2014.V.108.P.47008.
5. Khassaf H., Khakpash N., Sun F., Sbrockey N. M., Tompa G. S., Kalkur T. S.,and Alpay S. P. // Appl. Phys. Lett. 2014.V.104.P.202902.
6. Garten L. M., Lam P., Harris D., Maria J.-P., and Trolier-McKinstry S. // J. Appl. Phys. 2014.V.116.P.044104.
7. Широков В.Б., Бирюков С.В., Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. // ЖТФ.2011.Т.81.Вып.8.С.115..
8. Li Y.L., Cross L.E., Chen L.Q. // J. Appl. Phys. 2005.V.98.P.064101.
9. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B.and Lemanov V.V. // Phys. Rev. B. 2007.V.75.P.224116.
10. Широков В.Б., Юзюк Ю.И., Dkhil B., Леманов В.В. ФТТ.2008.Т.50.Вып.5.С.889.

ELECTROMECHANICAL CHARACTERIZATION OF FERRO- AND PIEZOELECTRIC MATERIALS

S.A. Shcherbinin , I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, A.A. Naumenko, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090
e-mail: step_scherbinin@list.ru

Present work presents a basic theory for the electromechanical response characterization method (STEP), modern apparatus setups and software along with the experimental results for wide range of piezo- and ferroelectric materials and devices.

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Щербинин , И.А. Швецов, М.А. Луговая, А.А. Науменко, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: step_scherbinin@list.ru

В настоящей работе представлены основы теории метода электромеханической ответной характеризации (STEP), описана экспериментальная установка и программное обеспечение наряду с экспериментальными результатами для целого ряда пьезо- и сегнетоэлектрических материалов и устройств.

The basic techniques for finding material constants of piezoelectric materials are outlined in the IEEE Standard on Piezoelectricity (1987) [1]. These methods work for many of the most widely used commercial piezoceramics based on lead-titanate-zirconate (PZT) compositions that are high-Q_M and high-coupling coefficient piezoelectric materials. However, there is a general agreement that their use in many new piezoelectric materials such as porous ceramics, piezoelectric polymers or piezoelectric composites may lead to significant errors. Furthermore, the current IEEE Standard does not comprehensively account for the complex nature of material coefficients, as it uses only the dielectric loss factor (tan δ) and the mechanical quality factor (Q_M) to account for loss.

Numerous techniques using complex material constants have been proposed to take into account losses in low-Q_M materials and to overcome limitations in the IEEE Standard [2-4]. Iterative methods [4, 5] provide a means to accurately determine the complex coefficients in the linear range of poled piezoceramics from complex impedance resonance measurements. The piezoelectric resonance analysis method and program (PRAP) has been proposed for the full set of standard geometries and resonance modes needed to complete complex characterization in a wide range of materials with very high and moderate losses [6-9]. The electromechanical response characterisation program (STEP) combining large signal modelling of the mechanical and electrical behaviour of ferroelectric, piezoelectric, electrostrictive, and antiferroelectric materials with a comprehensive interface for acquisition of strain (S), stress (T), electric field (E), and electric displacement or electric polarisation (P) curves as a function of time was poroposed in [10].

A phenomenological model derived from thermodynamic potentials mathematically describes the property of piezoelectricity. The derivations are not unique and the set of equations describing the piezoelectric effect depends on the choice of potential and the independent variables used. In the case of a sample under isothermal and adiabatic conditions, and ignoring higher order effects, the elastic Gibbs function may be described by:

$$G_1 = -\frac{1}{2}\left(s^D_{ijkl}T_{ij}T_{kl} + 2g_{nij}D_nT_{ij}\right) + \frac{1}{2}\beta^T_{mn}D_mD_n\,, \qquad (1)$$

where g is the piezoelectric voltage coefficient, s is the elastic compliance, and β is the inverse permittivity. The independent variables for this equation are stress T and dielectric displacement D. The superscripts of the coefficients designate the independent variable that is held constant when

defining the coefficients, and the subscripts define tensors that take into account the anisotropic nature of the material. The linear equations of piezoelectricity for this potential are determined from the derivative of G_1 and are:

$$S_{ij} = -\frac{\partial G_1}{\partial T_{ij}} = s^D_{ijkl} T_{kl} + g_{nij} D_n \tag{2}$$

$$E_m = \frac{\partial G_1}{\partial D_m} = \beta^T_{mn} D_n - g_{nij} T_{ij} \tag{3}$$

where *S* is the strain and *E* is the electric field. The above equations are usually simplified to a reduced form by noting that there is a redundancy in the strain and stress variables. The elements of the tensor are contracted to a 6x6 matrix with 1, 2, 3 designating the normal stress and strain and 4, 5 and 6 designating the shear stress and strain elements. Other representations of the linear equations of piezoelectricity derived from the other possible thermodynamic potentials are shown below. This set of equations includes the above equation in contracted notation.

$$\begin{aligned}
S_p &= s^D_{pg} T_g + g_{pm} D_m \\
E_m &= \beta^T_{mn} D_m - g_{pm} T_p \\
S_p &= s^E_{pg} T_g + d_{pm} E_m \\
D_m &= \varepsilon^T_{mn} E_n + d_{pm} T_p \\
T_p &= c^E_{pg} S_g - e_{pm} E_m \\
D_m &= \varepsilon^S_{mn} E_n + e_{pn} S_p \\
T_p &= c^D_{pg} S_g - h_{pm} D_m \\
E_m &= \beta^S_{mn} D_n - h_{pm} S_p
\end{aligned} \tag{4}$$

where *d, e, g, h* are piezoelectric constants, *s* and *c*are the elastic compliance and stiffness, and ε and β the permittivity and the inverse permittivity. Fortunately due to symmetry, many of the elements in the reduced matrix are either zero or not independent. For PZT (C_∞/C6v symmetry for polycrystalline poled materials), the number of constants can be reduced to 5 independent elastic constants, 3 independent piezoelectric constants and 2 independent dielectric constants. The reduced matrix in relation to the polarisation axis (3 direction) for PZT is then:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E_{11} & s^E_{12} & s^E_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} \\ s^E_{12} & s^E_{11} & s^E_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} \\ s^E_{13} & s^E_{13} & s^E_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s^E_{55} & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s^E_{55} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s^E_{11} - s^E_{12}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \varepsilon^T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon^T_{11} & 0 \\ d_{13} & d_{13} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon^T_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{5}$$

The other linear equations discussed above can also be expressed in terms of matrix notation. There are only 10 independent constants in all representations. The IEEE Standard on Piezoelectricity (1987) contains the appropriate equations that allow one to convert from one set of equations/matrix to another. The matrix above expresses the relationship between the 10 independent material constants and the variables *S, T, E,* and *D.* Ideally under small fields and stresses, and for materials with low losses within a limited frequency range, these 10 constants contain all the information that is required to predict the behaviour of the material under the application of stress, strain, electric field, or charge to the sample surface. In practice, most materials display dispersion, non-linearity, and have measurable losses.

The piezoelectric analysis module of STEP [10] can be used to measure and analyse the high signal quasistatic piezoelectric, dielectric, and elastic behaviour of materials. In the case of a

ferroelectric piezoelectric material, the models assume that the maximum applied field is below the coercive field of the material at the temperature of measurement.

In many materials, a hysteresis is present and the general equations do not account for hysteresis. Hysteresis can be identified by an open curve (cigar shape) that has an average linear slope over the range of the measurement. In order to account for hysteresis we have used Rayleigh's Law as discussed in [11]. Using this approach, the linear relationships are generalised to include a first order correction to account for the change in slope and hysteresis as a function of the field. The linear relationships may be generalised and written as:

$$Y_i = (\alpha_{ij} + 2a_2X_m)X_j \pm a_2(X_m^2 - X_j^2) \tag{6}$$

where Y_i and X_j are the dependant and independent variables (for example, Strain S versus electric field E), α_{ij} is the small signal coefficient (for example, d_{ij}) and $X_m$is the maximum value of the independent variable attained during the measurement (for example, Em). a_2 is a coefficient that describes the linear increase in slope and hysteresis as a function of X_m. The + or - sign are used to designate the top curve (+) and the bottom curve (-) sign. The equation shown above describes a family of curves for Y versus $X$where the slope and hysteresis of the curve depend on the maximum extent of the independent variable and the coefficient a_2. This equation can be further generalised to include displacements from the origin of the curve by $Y_o$and X_0:

$$Y_i - Y_0 = (\alpha_{ij} + 2a_2X_m)(X_j - X_0) \pm a_2\left(X_m^2 - (X_j - X_0)^2\right) \tag{7}$$

where Y for the top curve is

$$Y_T = Y_i - Y_0 = (\alpha_{ij} + 2a_2X_m)(X_j - X_0) \pm a_2\left(X_m^2 - (X_j - X_0)^2\right) \tag{8}$$

and Y for the bottom curve is

$$Y_B = Y_i - Y_0 = (\alpha_{ij} + 2a_2X_m)(X_j - X_0) \pm a_2\left(X_m^2 - (X_j - X_0)^2\right) \tag{9}$$

Alternative representation of model can obtained by taking the average and difference curves of the top and bottom curves. The average curve is:

$$Y_{AVG} = \frac{(Y_T + Y_B)}{2} = (\alpha_{ij} + 2a_2X_m)(X_j - X_0).$$

This is linear in X and slope is seen to increase with the extent of the maximum value of X and the coefficient alpha a_2**.** When considering the average curve, we then have an effective coefficient α_{ij}^{eff}: $\alpha_{ij}^{eff} = \alpha_{ij} + 2a_2X_m$.

The difference or hysteresis curve is described by: $Y_{HYS} = \frac{(Y_T + Y_B)}{2} = a_2\left(X_m^2 - (X_j - X_0)^2\right)$.

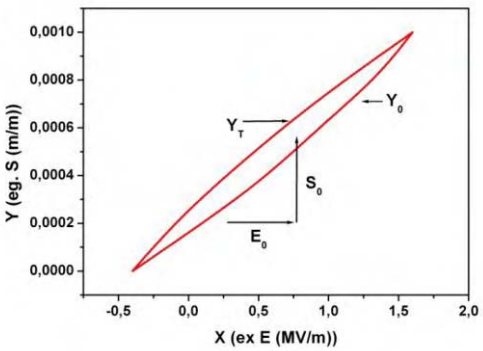


Figure 1 - The top and bottom curves for a material displaying hysteresis in the Strain versus Field curves. The curves are offset from the origin by Y0=S0 and X0=E0.

At X=Xo, the value of YHYS is Y_r, the remnant value of Y. The average and difference curves for the above example are shown below (Fig.10 and Fig. 11). The coefficient a_2 can be determined from the remnant hysteresis: $a_2 = \frac{Y_R}{X_m^2}$ and the initial or small signal value of the linear relationship can be determined from the slope of the average curve: $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{eff} - 2a_2X_m$

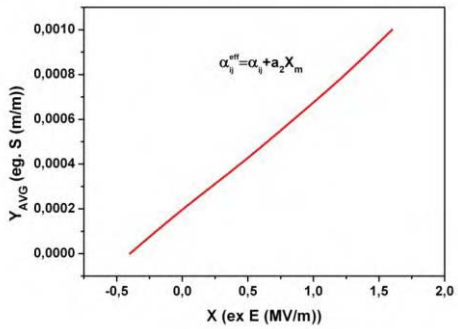


Figure 2 - Average curve for the hysteresis loop shown on Fig. 1.

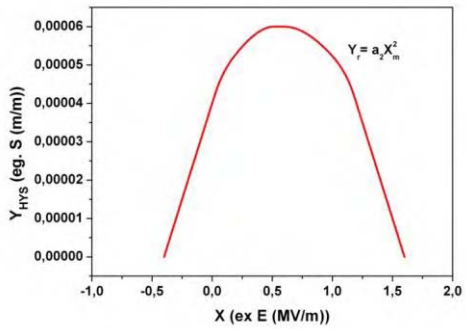


Figure 3 - Difference curve for the hysteresis loop shown on Fig. 1.

Acknowledgements
Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. IEEE Standard on piezoelectricity // ANSI/IEEE Std. 1987. pp. 176.
2. Holland R. // IEEE Trans.Sonics Ultrason. 1967. SU-14. pp. 18.
3. Sherrit S., Wiederick H. D., Mukherjee B.K. // SPIE Proceedings. 1997. V. 3241. P. 327.
4. Alemany C., Pardo L., Jimenez B., Carmona F., Mendiola J., Gonzalez A.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. P. 148.
5. Pardo L., Alemany C., Ricote J., Moure A., Poyato R., Alguero M. // Proc. Intern. Conf. Material Technology and Design of Integrated Piezoelectric Devices. 2004. P. 145.
6. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com
7. Rybianets A.N., Tasker R. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. P. 90-95.
8. Rybyanets A. N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
9. Rybyanets A.N. // IEEE Trans.UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
10. STEP (Electromechanical Response Characterisation Program) // TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com
11. Damjanovic D., Demartin M. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 2057-2060.

HIGH INTENSITY FOCUSED ULTRASOUND TRANSDUCERS: THEORETICAL MODELING AND EXPERIMENTAL STUDY

S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, A.A. Naumenko, N.A. Shvetsova, A.N. Rybyanets
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: step_scherbinin@list.ru

The recent advances in the field of physical acoustics, imaging technologies, piezoelectric materials and ultrasonic transducer designs have lead to emerging of a novel methods and apparatus for ultrasonic diagnostics, therapy and anesthetics as well as expansion of traditional applications fields. Present work provides the results of theoretical modeling and experimental study of different HIFU transducers. Exact solutions for acoustic fields of single and multielement spherical focusing transducers in linear approximation were calculated using Rayleigh integral. For strongly focused nonlinear field calculations parabolic approximation of KZK equation were used. HIFU transducers comprising a spherical piezoceramic caps immersed in acoustic contact fluids were fabricated and tested. Acoustic field measurements for HIFU transducers were made using calibrated fiber optic hydrophone and ultrasonic measurement system (UMS). In-vitro experiments on tissues (fresh porcine adipose tissue and bovine liver) and in-vivo experiments on blood vessels were made using HIFU transducers at different protocols. The results of theoretical modeling and tissue experiments, which prove the efficacy, safety and selectivity of developed HIFU transducers and methods enhancing a tissue lysis and hemostasis were presented.

ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫЕ УЛЬРАЗВУКОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ

С.А. Щербинин, И.А. Швецов, А.А. Науменко, Н.А. Швецова, А.Н. Рыбянец
Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194
e-mail: step_scherbinin@list.ru

Современные достижения физической акустики, технологий визуализации звуковых полей, а также разработки пьезоэлектрических материалов и ультразвуковых преобразователей на их основе привели к появлению новых методов и приборов ультразвуковой диагностики, терапии и анестезии наряду с расширением традиционных областей применения ультразвука. В настоящей работе представлены результаты теоретического моделирования и экспериментального исследования различных высокоинтенсивных фокусированных ультразвуковых (HIFU) преобразователей. Аналитические выражения для акустических полей сферических преобразователей в линейном приближении были получены с применением интеграла Рэлея. Для расчёта сильно фокусированных нелинейных полей использовалось уравнения Хохлова-Заболоцкой-Кузнецова (ХЗК). Были изготовлены и протестированы HIFU преобразователи в форме пьезоэлектрической чаши. Измерения акустических полей таких преобразователей проводились с использованием калиброванного оптоволоконного гидрофона и ультразвуковой измерительной системы (UMS). Экспериментальные исследования воздействия HIFU излучателей, работающих в различных режимах, были проведены in-vitro на тканях животных и in-vivo на кровеносных сосудах. Представленные результаты теоретического моделирования и экспериментальных исследований подтверждают эффективность, безопасность и селективность воздействия разработанных HIFU преобразователей и методов повышения лизиса и гемостаза.

INTRODUCTION

Ultrasound has found usage in all aspects of the medical field, including diagnostic, therapeutic, and surgical applications. The use of ultrasound as a valuable diagnostic and therapeutic tool in several fields of clinical medicine is now so well established that it can be considered essential for good

patient care [1]. Traditional therapeutic applications of ultrasound include the treatment of soft tissue and bone injuries, wound healing, hyper thermic cancer treatment, focused ultrasound surgery of Parkinson's disease, glaucoma and retinal detachment and for sealing traumatic capsular tears, benign prostatic hyperplasia, the liver, the kidney, prostate and bladder tumours, vascular occlusion therapy, and tool surgery [1, 2]. Therapeutic transducers are usually made of low loss lead zirconate-titanate (PZT) or recently from 1-3 connectivity type piezocomposites [3].

Present work provides the results on development and experimental study of different high intensity focused ultrasound (HIFU) transducers. Several HIFU transducers of different design have been fabricated using different advanced piezoelectric materials. Acoustic field measurements for those transducers have been performed using a calibrated fiber optic hydrophone and an ultrasonic measurement system (UMS). The results of *ex vivo* experiments with different tissues as well as *in vivo* experiments with blood vessels are presented that prove the efficacy, safety and selectivity of the developed HIFU transducers and methods.

Theoretical calculations and numerical modeling of HIFU

The characterization of medical acoustic devices that operate at high output levels has been a research topic and an issue of practical concern for several decades [1]. The importance of nonlinear effects has been considered and addressed even at diagnostic levels of ultrasound [4]. In lithotripsy and HIFU, these effects are critical as acoustic pressures of up to 100 MPa or higher can be reached; such pressures are two or even three orders higher in magnitude than diagnostic ultrasound.

Numerical modeling has been used to predict high amplitude acoustic fields from medical devices. One advantage of modeling is that it can be used to determine the acoustic field in both water and tissue. Numerical algorithms, most commonly based on the nonlinear parabolic Khokhlov-Zabolotskaya-Kuznetsov (KZK) equation, have been developed and applied to the nonlinear fields of lithotripters, unfocused ultrasonic piston sources, diagnostic ultrasonic transducers operating in tissue harmonic imaging mode [1], focused ultrasound sources [5], and HIFU sources [6]. For highly focused sources, the Rayleigh integral can be used to capture diffraction effects more accurately in the model. More comprehensive models based on full nonlinear wave equations have also been developed, but they are much more computationally intensive.

HIFU transducers design

HIFU transducer comprise 1,6 - 2 MHz spherical element made from porous piezoceramics [7-10] with 80 mm aperture and 40 mm center hole having radius of curvature 54 mm. The piezoelement was sealed in custom-designed cylindrical housing filled with the mineral oil providing acoustic contact and cooling of the element. The housing had an acoustic window made of very thin (0.15 mm) PVC membrane. Center opening was reserved for ultrasonic imaging transducer (Fig.1).

(a) (b)

Figure 1 - Focusing piezoelement (a) and assembled HIFU ultrasonic transducer (b).

Acoustic field calculations

Calculations of acoustic fields of HIFU transducers were made according models and algorithms developed in [3-5]. Fig. 2 shows two-dimentional distributions of acoustic intensity in HIFU transducer's acoustic axis plane. Intensity levels are represented in absolute values (kW/cm^2).

On Fig. 3 acoustic pressure signals in the focus calculated at different initial intensities for 2 MHz are shown. It is obvious that even at initial intensity level 5 W/cm^2 non linear effects lead to pressure profile asymmetry that transforms to a shock front in focus at initial intensity 20 W/cm^2 leading to extreme heating.

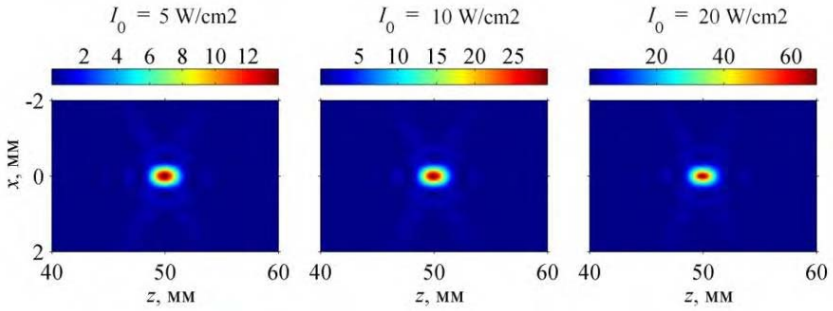


Figure 2 - Two-dimentional distributions of acoustic intensity in acoustic axis plane of HIFU transducer for 2 MHz frequencies.

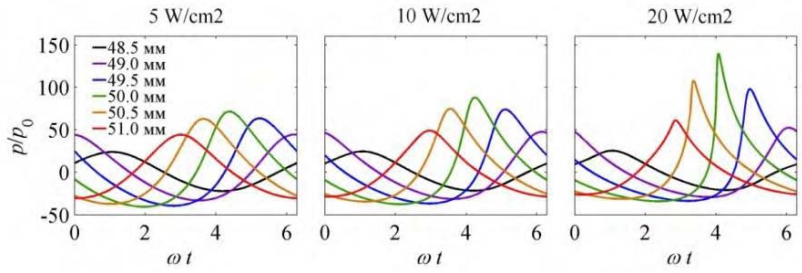


Figure 3 - Acoustic pressure signals in the focus calculated at different initial intensities for 2 MHz frequencies.

Applications of HIFU for hemostasis

Acoustic hemostasis may provide an effective method in surgery and prehospital settings for treating trauma and elective surgery patients. Application of HIFU therapy to hemostasis was primarily initiated in an attempt to control battlefield injuries on the spot. High-intensity ultrasound (ISA = 500-3000 W/cm^2) is usually adopted for hemostasis. Many studies on animal models have been successful for both solid organ and vascular injuries [1].

The thermal effect has a major role in hemostasis. The proposed mechanisms of its action are as follows. Structural deformation of the parenchyma of a solid organ due to high temperature induces a collapse of small vessels and sinusoids or sinusoid-like structures. Heat also causes coagulation of the adventitia of vessels, and subsequently, fibrin-plug formation. The mechanical effect of acoustic cavitation also appears to play a minor role in hemostasis. Microstreaming induces very fine structural disruption of the parenchyma to form a tissue homogenate that acts as a seal and induces the release of coagulation factors [1]. No statistically significant hemolysis or changes in the number of white blood cells and platelets have been observed when blood is exposed to HIFU with intensities up to 2000 W/cm^2 [2].

The main drawback of the hemostasis applications is low ultrasound absorption ability of blood and, as a result, low heating and coagulation rate at real blood flow. In this section, HIFU transducer design, nonlinear acoustic field calculations and in vivo experiments on blood vessels confirming enhanced hemostasis are described.

In vivo experiments on blood vessels

The experiments were made on lamb's femoral artery at a standard protocol. During ultrasound exposure arterial blood flow was temporarily stopped using intravascular balloon. Ultrasonic transducer with 2 MHz frequency described in previous sections was used for experiments. All acoustic measurements have been performed in 3D Scanning System (UMS3) using the fiber-optic hydrophone (FOPH 2000) from Precision Acoustics Ltd. Waveforms from the hydrophones and the driving voltage were recorded using a digital oscilloscope Lecroy.

The transducer was driven by a function generator Agilent 33521B and a linear RF amplifier E&I model 2400L RF and operates in a CW mode. The acoustic intensity in the focal plane measured in water tank at 5000 W/cm^2 (ISAL) was kept for the object treatment.

After sonification procedure and angiography study the samples of femoral artery were extracted to confirm hemostasis and disclose vessel thrombus. The X-ray image of blood vessels obtained using contrast agents and photograph of dissected femoral artery are shown on Fig. 4.

Figure 4 - Angiography image of blood vessels showing ultrasound hemostasis and photograph of vessel thrombus in dissected femoral artery.

Conclusion

The results of theoretical modeling and experimental study of different HIFU transducers were presented. In-vitro experiments on tissues (fresh porcine adipose tissue, bovine liver) and in-vivo experiments on lamb's femoral artery were made at different protocols. The results of theoretical modeling and tissue experiments prove the efficacy, safety and selectivity of developed HIFU transducers and methods enhancing of tissue lysis and hemostasis and can be used for various therapeutic, surgical and cosmetic applications.

Acknowledgements

Work supported by the RSF grant no. 15-12-00023.

References

1. Physical Principles of Medical Ultrasonics. Second Edition // Edited by C. R. Hill, J. C. Bamber and G. R. ter Haar., John Wiley & Sons Ltd. 2004.
2. Ter Haar G.R. // Prog Biophys Mol Biol. 2007. V. 93. P. 111–129.
3. Rybyanets A.N. // In: Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2012. Chapter 5. P. 143-187.
4. Rybyanets A.N. // IEEE Trans.UFFC. 2011. V. 58. P. 1492-1507.
5. Khokhlova V., Ponomarev A., Averkiou M. and Crum L. // Acoustical Physics. 2006. V. 52. P. 481–489.
6. Khokhlova V.A., Souchon R., Tavakkoli J., Sapozhnikov O.A. and Cathignol D. // J. Acoust. Soc. Am. 2001. V. 110. P. 95–108.
7. Rybyanets A.N. // Ferroelectrics. 2011. V. 419. P. 90-96.
8. Rybyanets A. N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. P. 1757-1774.
9. Rybyanets A.N. // In: Piezoceramic Materials and Devices, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2010. Chapter 3. P. 113-174.
10. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Shvetsova N.A. // In.: Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices, Ivan A. Parinov (Ed.). Nova Science Publishers Inc. NY. 2013. Chapter 1. P. 275-308.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДАТЧИКИ ДАВЛЕНИЯ И ДАТЧИКИ ДЕТОНАЦИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЯХ ИМПОРТНОГО И ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВ ОСНОВАННЫЕ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛАХ.

[3]Юрасов Ю.И., [1,2]Павленко А.В., [1]Вербенко И.А., [1]Резниченко Л.А., [1]Садыков Х.А., [1]Чернышков В.А.

[1]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

[2]Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону.

[3]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону.

Стремительное развитие промышленности во всем мире привело к тому, что в настоящее время одной к числу наиболее остро стоящих глобальных проблем [1] относится экологическая безопасность. Трудность её решения определяется отсутствием естественных финансовых рычагов, стимулирующих мировых производителей к поиску соответствующих «зелёных» технологий. Создание же необходимой законодательной базы сопряжено с серьёзной работой по анализу существующих научных разработок и потенциалу их развития. Пренебрежение к указанному этапу приводит подчас к ошибочному распределению усилий и может нанести серьезный ущерб как производственному, так и научно-исследовательскому компонентам инновационной экономики.

В настоящее время в современных двигателях внутреннего сгорания (ДВС) используются датчики на базе пьезоэлектрических материалов, и в частности - датчик детонации (DD). Его использование позволило добиться наиболее полного и эффективного сжигания топливно-воздушной смеси в цилиндрах двигателя, а также автоматически адаптироваться двигателю к топливу с различным октановым числом. Датчик детонации бывает резонансного и широкополосного типа и устанавливается на блоке двигателя. Во время возникновения детонации в двигателе датчик генерирует сигнал переменного тока. Амплитуда сигнала переменного тока DD зависит от уровня детонации. При возникновении детонации амплитуда вибраций определенной частоты повышается, что приводит к увеличению амплитуды выходного сигнала DD. Контроллер считывает этот сигнал и корректирует угол опережения зажигания для гашения детонации. Известно, что для хорошей работы дизельного двигателя внутреннего сгорания (ДВС) необходима точная дозировка, распыл, смешивание с воздухом и т.д. Добиться этого можно только с использованием точной механики, электроники и хороших топлив. Самая высокая точность требуется на режимах холостого хода, когда требуется примерно 5 мм^3 топлива на впрыскивание (пятая часть капли). Разрабатываются различные типы и формы камер сгорания. Используются различные типы наддува воздуха. И это даёт результат — современные дизельные двигатели становятся мощнее бензиновых. Легковые автомобили и лёгкие грузовики используют для создания высокого давления — топливный насос высокого давления (ТНВД) или насос-форсунка. В цилиндрах дизельных двигателей сжимается воздух до 30-50 бар и температурах 700-900 °С. Для упрочения конструкции дизельного двигателя и повышении качества его работы с уменьшением расхода топлива требуется контроль давления в цилиндрах дизельных двигателей с помощью датчиков [2].

В мировой практике [3] существует множество различных методов управления искровым зажиганием двигателей [4], но на данный момент существует не много публикаций об использовании датчиков давления ДД для контроля давления в цилиндре дизельных двигателей. Сейчас наибольшее внимание уделяется обнаружению начала и окончания сгорания топлива [5], чтобы уменьшить уровень выброса оксида азота, дыма и выброса сажи. В последнее время уделяется внимание контролю регулировки соотношения топливо-воздушной смеси [6] для дизельных двигателей с турбонаддувом, в целях снижения уровня оксида азота. Авторами [2] были разработаны свечи зажигания со встроенным пьезоэлектрическим датчиком давления (ДД), использующий пьезокерамику с температурой Кюри 650 ^{0}С и рабочей температурой 500 ^{0}С.

В DD, выпускаемых как в России, так и и зарубежом, используют свинецсодержащие пьезокерамические композиции, производство и утилизация которых экологически вредны.

Высокотемпературные ДД для дизельных ДВС с рабочим широким диапазонам температур (до 900 °С) вовсе не производились, или же изготавливались в комбинации с приборами с меньшей рабочей температурой [2,7], использующие экологически вредные компоненты, или оптический принципа действия [3].

В настоящей работе представлены результаты исследований, проводимых в НИИ физики ЮФУ, посвященных разработке высокотемпературных датчиков давления и детонации ДВС на базе экологически чистых бессвинцовых пьезокерамических материалах, параметры которых и области применения представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Электрофизические характеристики СПКМ, разработанных в НИИ физики ЮФУ

Материалы	Параметры								Области применения
	Традиционные							Специфические	
	$T_к$, ^{0}C	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВм/Н	Q_M	V_R, км/с		
ПКР – 61	Более 1200	48	0	0	0	400	5,2	$T_{раб.\ пред.} > 950\ ^0$C; $K_t = 0{,}29$; $d_{33} = 14$; $K_t/K_p \to \infty$; $d_{33}/d_{31} \to \infty$	Высокотемпературные датчики давления
ПКР – 92	320	2700	0,2	189	7,3	360	5,5		Низко- и среднечастотные преобразо-ватели
ПКР-100	-	2020	-	-	-	1060	4,7		Низкочастотные преобразователи
ПКР-101	-	1090	0,43	84	203	50	4,3	$\lvert d_{31}\rvert/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$ = 6,1 пКл/Н; g_{31} = 20,9 мВ·м/Н; z = 19,4 mrayl	Среднечастотные радиоэлектронные устройства, работающие в режиме приёма.

Разработанная нами экологически комфортная технология приготовления таких материалов позволила создать экспериментальные образцы высокотемпературных неохлаждаемых ДД, для которых были проведены испытания в сравнении с охлаждаемыми ДД швейцарской фирмы «Китслер» и норвежской «Аутроника», показавшие полную идентичность отображения протекания рабочих процессов в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания (ДВС), которое зафиксировали датчики при различных режимах нагружения двигателей в исследуемом интервале температур, и возможность эксплуатации отечественных ДД в значительно более широком диапазоне (до 900 °С) [8].

В связи с необходимостью перехода к экологически чистым методам производства [1] СПКМ и изделий из них становится актуальной задача разработки новых, не содержащих свинец, В последнее время получен еще ряд бессвинцовых комбинаций – перспективных основ некоторых функциональных материалов (табл. 2).

Таблица 2.

Электрофизические характеристики бессвинцовых материалов.

Шифр	K_p	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33},пКл/Н	Q_m	$Y_{11}^E * 10^{-11}$, Н/м^2	V_1^E, км/с	tgδ
1	0,17	250	13	50	1122	1,183	5,347	0,006
2	0,34	524	47	132	100	0,832	4,424	0,007
3	0,35	506	45	122	105	0,867	4,517	0,007
4	0,49	710	70	170	92	1,04	4,711	0,006
5	0,36	398	39	117	0,99	4,801	4,35	0,003
6	0,12	1185	28	801	0,66	3,968	1,95	0,042

На основе разработанных ДД создано три модификации малогабаритных цифровых

измерительных приборов (МИП – 1, МИП – 2 и МИП - 3), предназначенных для измерений максимального давления газов в цилиндре и числа оборотов вала двух- и четырехкратного ДВС, а также переносной диагностический комплекс (ДИКОМ - 1) для общего контроля качества рабочего процесса и топливоподачи дизелей различного назначения в широком диапазоне эксплуатационных режимов. Комплекс обеспечивает наблюдение за работой каждого цилиндра двигателя, визуальный контроль давления в цилиндре в функции от угла поворота коленчатого вала (индикаторная диаграмма), визуальный контроль давления перед форсункой в функции от угла поворота коленчатого вала.

Для возможности применения разработанных высокочувствительных пьезоэлектрических материалов (табл. 2 материал 4) проведены испытания их работы в датчиках детонации ДВС [9,10]. Для это были взяты: заводской (фирма производитель "BOSH") [11,12] и аналог (имеющий идентичные габариты функциональных элементов), С целью изучения характеристик и сравнения работы датчики устанавливались в рабочем положении ДВС автомобиля марки ВАЗ 21214 ("НИВА"), а регистрируемый при работе двигателя сигнал фиксировался с помощью программы, регистрирующей работу бортового компьютера и цифрового осциллографа OWON PBS 5022S. Полярности датчиков при подключении были одинаковы, корректировка угла зажигания в случае замеров при одновременной работе двух датчиков была отключена. Результаты исследований приведены на рис.1, 2.

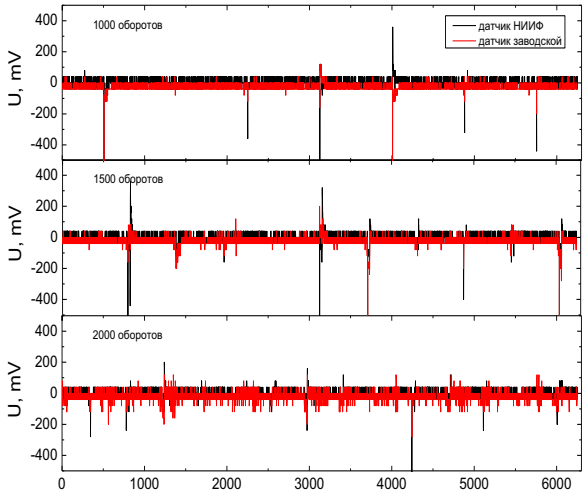


Рис. 1. Осциллограммы работы датчиков, записанные при фиксированных оборотах двигателя. Вся шкала по оси х - 25 мс.

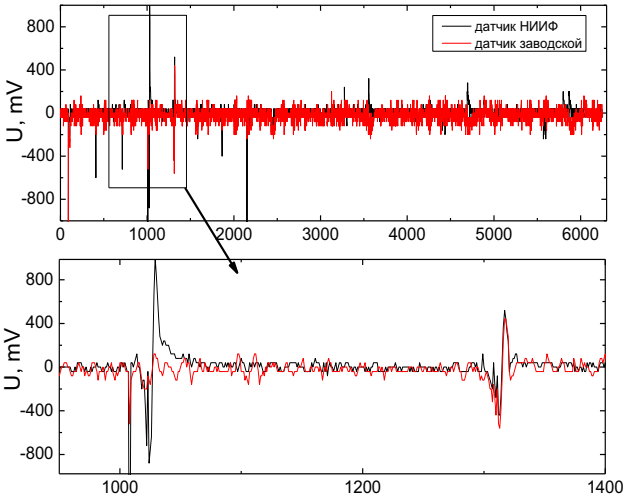


Рис. 2. Осциллограммы работы датчиков, записанные при случайных (режим «перегазовки») оборотах двигателя. Вся шкала по оси х - 25 мс.

Сравнение величины и формы фиксируемых сигналов (чувствительности по напряжению) от DD, записанных при различных оборотах двигателя (рис. 1) и в режиме перегазовки (рис. 2), позволило, в целом, сделать заключение о сопоставимой функциональной способности датчиков, при этом в некоторых случаях у нашего датчика было лучшее восприятие сигнала, что проявилось в большей интенсивности некоторых пиков особенно, в режиме перегазовки (см. рис. 2). При сопоставлении осциллограмм, полученных при различных оборотах двигателя, корреляция отсутствовала, что, на первый взгляд, выглядит достаточно странно. Однако, при учете того факта, что мы фиксировали временной промежуток порядка 25 мс, с уверенностью сказать, сколько откликов от детонации мы фиксировали, сложно. Некоторые пики могут быть, в частности, стуками вращения коленчатого вала. В описании принципа работы устранения детонации с помощью DD отмечено, что DD "слышит" детонацию во время перегазовок или же когда октановое число топлива не соответствует двигателю. В этих случаях бортовой компьютер по стандартным алгоритмам, "услышав" детонацию, корректирует угол, а коррекция же угла зажигания не по детонации закладывается

в программу компьютера в зависимости от оборотов двигателя. Соответственно, при стандартных оборотах двигателя мы не можем с уверенность сказать, соответствуют ли наблюдаемые пики детонации или же нет. В то же время, то, что наш датчик "чувствует" детонацию, хорошо проявилось при сопоставлении работы обоих датчиков с помощью бортового компьютера автомобиля (отметим, что при установке нашего DD бортовой компьютер ошибку не выдал). Из полученных осциллограмм следовало, что детонация происходит не при каждом скачке оборотов двигателя, а при близких оборотах двигателя уровень сигнала от исследуемых датчиков был сопоставим. При этом из показателей работы нашего датчика следовало, что корректировка угла всегда варьировалась, то есть можно предположить, что у него чувствительность выше и, в результате, угол подбирался более рационально. Для анализа поведения DD были проведены исследования $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ образцов твердых растворов (ТР), применяющихся в представленном датчике при разных частотах f (от 200 Гц до 2 МГц) измерительного электрического поля образца в широком интервале температур (от 20 ^{0}C до 700 ^{0}C) (рис. 3) [13-15].

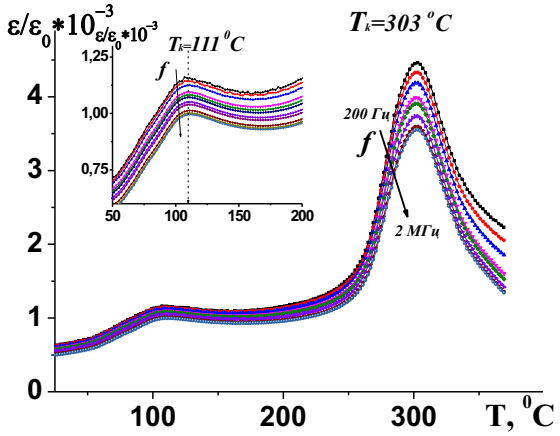


Рис. 3 Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при разных частотах f измерительного электрического поля образца применяющегося в DD.

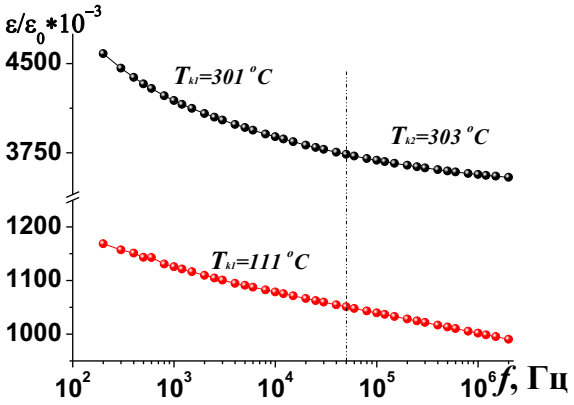


Рис.4 Зависимости пиковых значений относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(f)$ первого и второго ФП от температуры T при разных значениях частоты электрического поля f

Исследования показали, что представленный ТР является сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом температура основного фазового перехода (ФП) которого незначительно меняется в зависимости от частоты измерительного электрического поля (T_k =303 ^{0}C при f$\leq 10^3$ Гц, f>50*10^3 Гц; T_k =301 ^{0}C при 10^3 Гц<f$\leq$50*10^3 Гц,) (Рис.4), что указывает на его слабый релаксорный характер [16-18]. Температура первого ФП T_k =111 ^{0}C (представлена на врезке рис.3) попадает в диапазон рабочих температур ДВС на котором устанавливается DD ($T_{раб}$= 90^{0}C -120^{0}C). Как известно в области ФП все параметры пьезоматериалов экстремальны, что возможно и является одним из факторов влияющего на работоспособность DD при использовании бессвинцевой пьезокерамике [17,19-21].

При сравнения работы ДД (фирмы «BOSCH») и разработанного в НИИ физики ЮФУ с помощью диагностической программы, снимающей показания работы всех узлов автомобиля с электронного блока управления Bosch M1.5.4, установлено, что при использовании последнего коррекция угла зажигания по детонации происходит плавно и варьируется в зависимости от обнаруженной детонации в пределах 0.8-3.0 градуса.

Таким образом, датчики, в основе которых лежат разработанные нами пьезоэлектрические материалы, являются вполне рациональной заменой имеющимся импортным аналогам и могут быть применимы в различных отраслях автомобиле-, судо-, авиастроения.

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

Список литературы

1. Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003// Official Journal of the European Union. 2003. L 37. P. 19-23.
2. Burrow J., Goretti S., Ramond A., Troy G. Glow plug integrated piezo ceramic pressure sensor for diesel engines // MTZ worldwide – November 2005 – V.66 – I.11 - pp. 33-34.
3. Wlodarczyk M. T. In-Cylinder Fiber-Optic Pressure Sensor for Monitoring and Control of Diesel Engines // President and CEO of Optrand, Inc., at SAE Future Transportation and Technology Conference - August 11-13 – 1998 - Costa Mesa, California.
4. Powell J. D. Engine Control Using Cylinder Pressure: Past, Present, and Future // ASME J. of Dynamic Systems, Measurement, and Control –June 1993 - Vol. 115 - pp.343-350.
5. Hartman P.G., Plee S.L., Bennethum J.E. Diesel smoke measurement and control using an in-cylinder optical sensor // SAE paper no. 910723, presented at the 1991 SAE International Congress and Exposition, Detroit, MI - Feb.-March, 1991.
6. Beck N.J., Gebert K., Wong H.C. Lambda Control by Skip Fire of Unthrottled Gas Fuel Engines // U.S. patent 5553575.
7. Ramond A., Goretti S. Glow plug with integrated pressure sensor // U.S. patent 7726269 B2.
8. Трубников А.И., Чернышков В.А., Резниченко Л.А. Неохлаждаемые датчики давления газов на основе ниобатной пьезокерамики для работы при температурах до 900 °С.// Измерительная техника – 1993 – №2.- С.44–45.
9. Pyko J.S., Yagley M.G. Knock sensor diagnostic system // U.S. patent 5421191 A.
10. Horner R.J., Sawdon C.M., Szpakowski T.A., Nelson B.C., Kiebel K.T., Kindermann M.L., Marks A.L. Knock sensor diagnostic system and method // U.S. patent 7562558 B2.
11. Bayha K., Fries R., Mattes G. Knock sensor // D.E. patent 3643956 A1
12. Kohashi M., Yokoi A., Takahashi Y., Sawada Y. Knock sensor and manufacturing method thereof // U.S. patent 7201038 B2.
13. Юрасов Ю.И. Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето- пьезоматериалов // Патент на Полезную модель.№ 66552 от 10.09.2007.
14. Павленко А.В., Юрасов Ю.И. Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов // Патент на полезную модель №119894 от 27.08.2012.
15. Павленко А.В., Резниченко Л.А., Юрасов Ю.И., Павелко А.А., Вербенко И.А. Методика экспериментального определения дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости различных материалов в широком интервале частот ($10^{-3} \div 2 \cdot 10^{6}$) Гц и температур (30 ÷700 ^{0}C) (Методика ГСССД) // Аттестат № 212 от 15.05. 2013 г. Методика ГСССД зарегистрирована в Рос. н.-т. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия (ФГУП «Стандартинформ», г. Москва) под № ГСССД МЭ 212-2013.
16. Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Юрасов Ю.И. Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0.495 \le x \le 0.51$) в диапазоне температур (100÷300) К и частот ($1 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{7}$) Гц. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2010 - Т.74 - №.8 - С.1178-1180.
17. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Экстремальные свойства ниобатной керамики в области морфотропного перехода // ЖТФ – 1977 - Т.47- № 2 - С.453–455.
18. Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Куприянов М.Ф., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы в системе твердых растворов $(Na_{1-x}Li_x)NbO3$ // ЖТФ – 1977 - Т.47 - № 10 - С.2173–2178
19. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ - 2001–2002. – 800с. - Т.1,2.
20. Резниченко Л.А., Цихоцкий Е.С., Дудкина С.И., Трипалин А.С., Худяев С.Р. Исследование ниобатной сегнетопьезокерамики с целью применения в устройствах измерения механического нагружения // Ж. Измерительная техника – 2000 - № 5 - С.68–72.
21. Резниченко Л.А., Цихоцкий Е.С., Дудкина С.И., Трипалин А.С., Худяев С.Р. Воспроизводимость параметров ниобатной сегнетопьезокерамики для устройств измерения механического нагружения // Ж. Измерительная техника - 2000 - № 7 - С.56–60.

DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ МОНОИОННЫХ ФОРМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

В.А. Явна[1], А.С. Каспржицкий[1], Г.И. Лазоренко[1], Ф. Даниэль[2]
1 ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения», Россия, 344038, Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2, e-mail: glazorenko@yandex.ru
Институт молекул и материалов – IMMM UMR CNRS 6283,университет дю Мэн, г. Ле-Ман, Франция, проспект О. Мессиаена, 72085, г. Ле-Ман Cedex 9 (Франция), e-mail: philippe.daniel@univ-lemans.fr

В работе представлены результаты исследований характерных представителей минералов подкласса слоистых силикатов, входящих в состав природной дисперсии бентонита Миллеровского месторождения, методами теории функционала плотности (DFT). Выполнен детальный анализ применимости существующих обменно-корреляционных потенциалов в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенном градиентном приближении (GGA): CA-PZ, PBE, RPBE, PW91, WC, PBESOL для изучения электронной структуры слоистых силикатов. Экспериментально исследована гигроскопическая влажность моноионных форм слоистых силикатов смектитовой группы, как наиболее активной составляющей, определяющей в значительной степени свойства дисперсии в целом. Установлена корреляция значений гигроскопичности и теоретических значений межпакетных расстояний в исследованных минералах, полученных при расчете полных энергий с оптимизацией их кристаллической структуры.

DFT-STUDY HYGROSCOPICITY OF MONOIONS FORMS LAYERED SILICATES

V.A. Yavna[1] , A.S. Kasprzhitskiy[1], G.I. Lazorenko[1], Ph. Daniel[2]
1 Rostov State Transport University, Russia, 344038, Rostov-on-Don, Narodnogo Opolcheniya sq. 2, Rostov-on-Don, e-mail: glazorenko@yandex.ru
2 Institut des Molécules et Matériaux du Mans – IMMM UMR CNRS 6283, Le Mans, France Avenue Olivier Messiaen 72085 Le Mans Cedex 9, e-mail: philippe.daniel@univ-lemans.fr

This work presents the results of investigation of typical specimens of layered silicates minerals group that are the part of the natural dispersion of bentonite from Millerovo minefield via density functional theory (DFT) methods. A detailed analysis of the applicability of the exchange-correlation potential in the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA): CA-PZ, PBE, RPBE, PW91, WC, PBESOL to study the electronic structure of layered silicates. The hygroscopic moistness of monoions forms of smectite group layered silicates is studied experimentally; these layered silicates are the most active components that significantly determine the properties of the dispersion as a whole. The correlation between hygroscopicity and theoretical values of inter-packet distances is established in studied samples by calculating total energies with optimization of the crystal structure.

Высокие адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства минералов подкласса слоистых силикатов, возможность регулирования их структуры и свойств, наличие крупных промышленных месторождений и дешевизна этих материалов создают серьезные предпосылки их использования во многих отраслях жизнедеятельности. В индустриальном плане это связано с широкими перспективами применения наноразмерных функциональных и композиционных слоисто-силикатных материалов в качестве катализаторов [1], сорбентов [2], сенсоров [3], электродов [4], антибактериальных материалов [5], фармацевтических препаратов [6], материалов лакокрасочной [7] и керамической промышленности [8] и т.д. В экологическом аспекте это обусловлено тем, что в настоящее время поиск сорбентов, наиболее эффективных для экологизации производственной деятельности в части защиты окружающей среды от загрязнения предполагает использование природных объектов [9, 10].

Химические и физические свойства слоистых силикатов неразрывно связаны с некоторыми аспектами взаимодействия воды с поверхностью этих минералов. Известно, что

поведение сорбции воды сильно зависит от состава обменного катионного комплекса [11]. Динамика гидратации этих катионов и взаимодействие воды с ионами металлов лежат в основе многих важных процессов, определяющих макроскопические свойства слоистых силикатов, а также горных пород, вмещающих эти минералы, включая их способность к набуханию в воде, пластичность, гигроскопичность. Механизмы, лежащие в основе этих взаимодействий, в последние годы являются предметом интенсивных исследований с использованием широкого спектра экспериментальных методов [12 - 17]. Повышенный интерес к изучению слоистых силикатов стимулировал появление новых и развитие существующих инструментов для классического атомистического моделирования этих объектов, включающих методы молекулярной динамики и Монте-Карло. В частности, были разработаны новые силовые поля [18, 19], в которых варьируемые параметры, описывающие взаимодействие между атомами и соединениями, входящими в структуру слоистых силикатов, подобраны с использованием методов классической физики, высокоточных квантово-химических методов или экспериментальных данных. Опыт использования этих методов [20, 21] показывает, что они дают удовлетворительные результаты при описании динамических и термодинамических характеристик слоистых силикатов, и помогают в интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа и других аналитические методов. Тем не менее, некоторые геометрические особенности, такие как расстояние между слоями и водородная связь, слабые взаимодействия в межпакетном пространстве, оптические, энергетические и другие характеристики воспроизводятся недостаточно точно. Исследование этих характеристик требует более сложных и точных методов квантово-химических расчетов. В настоящее время теория функционала плотности (DFT) [22] является одним из наиболее достоверных и точных теоретических подходов к исследованию электронной структуры и свойств твердых тел. Методы DFT хорошо зарекомендовали себя в случае исследуемых слоистых силикатов при расчете структурных параметров, сорбционных, электрических, механических и других физических свойств [23, 24].

Данная работа посвящена теоретическому квантово-химическому и экспериментальному исследованию гигроскопичности моноионных форм слоистых силикатов природной дисперсии на примере Миллеровского месторождения (РФ), учитывающему кристаллографические особенности преобладающих в дисперсии минералов.

Расчет электронной структуры и свойств исследуемых минералов выполнен методом DFT, реализованным в программном продукте CASTEP, с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [25]. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов преобладающего в составе алюмосиликатной дисперсии монтмориллонита определены в работе [26]. Для применения метода DFT в расчетах кристаллических структур важным является используемое приближение для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала (приближение локальной плотности LDA, градиентное приближение GGA, комбинированные подходы). С вычислительной точки зрения определение электронной структуры в рамках DFT могут быть существенно облегчены путем введения в модель псевдопотенциалов. Данные псевдопотенциалы учитывают тот факт, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами (при образовании и разрыве химических связей и т.п.). Таким образом, при построении моделей возможно разделение электронов на валентные, волновые функции Кона-Шэма которых определяются в ходе расчета, и остовные, описываемые эффективным псевдопотенциалом. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладывается условие соответствия волновых функций валентных электронов атома в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлении.

Для анализа применимости существующих обменно-корреляционных потенциалов при изучении электронной структуры слоистых силикатов проведен расчет полной энергии в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенном градиентном приближении (GGA): CA-PZ, PBE, RPBE, PW91, WC, PBESOL, в котором потенциалы ядер и остовных электронов атомов учитывались через предварительно сгенерированные атомные псевдопотенциалы, сохраняющие норму. Блоховские функции электронов в кристалле определены в виде разложения по базису плоских волн с энергией отсечки равной 350 эВ. Для генерации k-точек

был использован метод Монкхорста-Пака с сеткой размерностью 3x1x1. Условием сходимости самосогласованных вычислений являлась неизменность полной энергии системы с точностью до 10^{-5} эВ.

Результаты моделирования (рис. 1) показывают, что для исследуемого минерала наилучшим обменно-корреляционным потенциалом, по критерию минимума полной энергии, является PW91. При этом, данные работы [27], представленные в таблице 1, указывают на то, что при изучении слоистых силикатов, в кристаллической структуре которых присутствуют гидроксильные группы, необходимо использовать обменно-корреляционный потенциал PBE, который сравним по точности расчета энергетических характеристик с PW91.

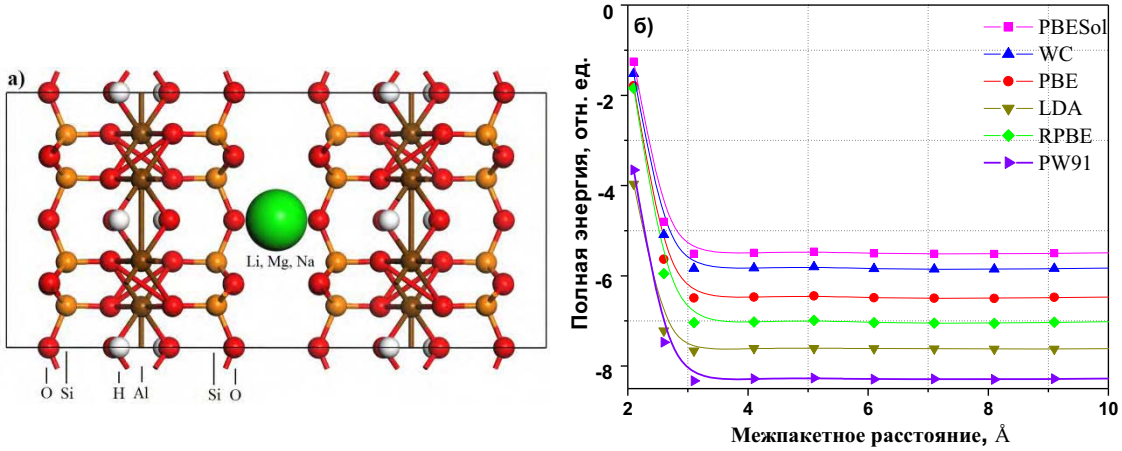


Рисунок 1 – Структура элементарной ячейки монтмориллонита (а) и зависимость полной энергии кристалла монтмориллонита (в расчете на одну элементарную ячейку) от величины межпакетного расстояния (б)

Результаты расчета потенциальных кривых (рис. 2-а), позволяют оценить межпакетное расстояние исследуемых минералов. На рис. 2-б приведено изменение массовой доли воды, абсорбированной моноионными формами монтмориллонита по отношению к исходной форме. Для приготовления моноионных форм минералов использована следующая процедура пробоподготовки. Образцы минералов высушивались при температуре 130 ºС в течение двух часов. Высушенный материал смешивался с серной кислотой концентрацией менее 2,33 моль/л (20% масс.) в соотношении по массе 1:3 и активировался при непрерывном перемешивании и нагреве на водяной бане в течение часа. Полученная пульпа фильтровалась с помощью вакуумного насоса через фильтр из синтетического волокна до pH = 4. Далее осадок после активации, промытый дистиллированной водой до pH = 4, заливался 0,1 М раствором реагента в соотношении 1 : 22 (объем) и ставился на электрическую мешалку (τ = 2ч, T = 55ºС).

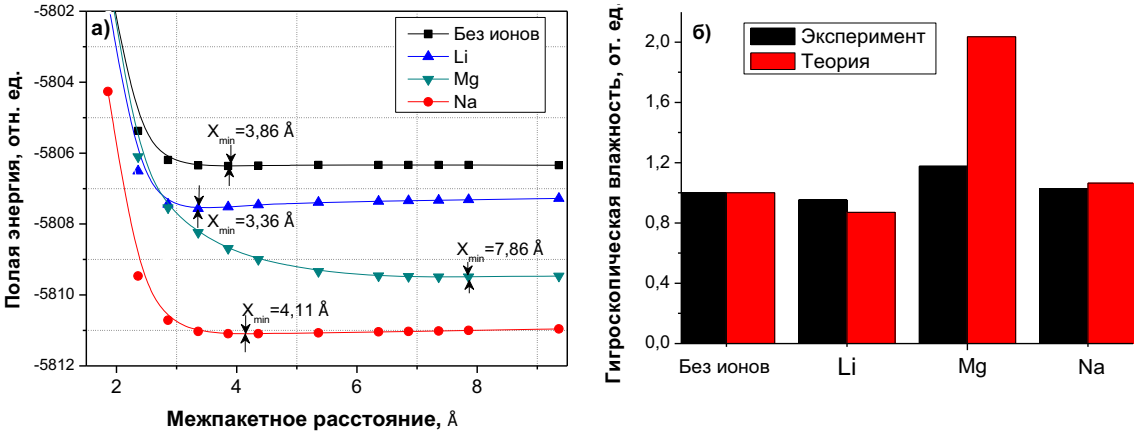


Рисунок 2 - Потенциальные кривые полных энергий взаимодействия монтмориллонита и межпакетных ионов (а) и относительное изменение гигроскопической влажности монтмориллонита, при катионном замещении (б).

Таблица 1 – Энергия атомизации молекул, в ккал/моль, по данным работы [27]

Соединение	ΔE_{UHF}	ΔE_{LSD}	ΔE_{PW91}	ΔE_{PBE}	$\Delta E_{\text{экс}}$
H_2	84	113	105	105	109
LiH	33	60	53	52	58
OH	68	124	110	110	107
H_2O	155	267	235	234	232
Абс. ошибка	71.2	31.4	8.0	7.9	

После чего образец отфильтровывался и промывался до следов HCl (проверялась добавлением раствора нитрата серебра до появления слабой мути), а затем помещалась в сушильный шкаф на 2 часа при 100 - 150ºС. В качестве растворов реагентов использованы $MgCl_2$, NaCl, LiOH.

Наблюдается корреляция между экспериментальными и теоретическими результатами, что может объяснять поведение гигроскопичности увеличением межпакетного пространства. Анализ полученных результатов показывает, что катионное замещение монтмориллонита ионами Na, Mg приводит к увеличению величины адсорбции воды. Отметим, что наибольшая величина адсорбции была зафиксирована для монтмориллонита модифицированного ионами Mg. Модификация монтмориллонита ионами Li напротив приводит к уменьшению адсорбции минерала по сравнению с другими моноионными формами данного минерала.

Таким образом, анализ теоретически рассчитанных потенциальных кривых полных энергий взаимодействия исследуемых минералов позволяет установить корреляционные зависимости между межпакетным расстоянием, соответствующим равновесному состоянию кристаллической системы, и макроскопическими свойствами минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Araújo F. R., Baptista J. G., Marçal L., et al. // Catal. Today. 2014. V. 227. P. 105.
2. Zhu R., Chen Q., Liu H. et. al. // Appl. Clay Sci. 2014. V. 88–89. P. 33.
3. Pontes L.F.B.L., de Souza J.E.G., Galembeck A. et al. // Sensor Actuat. B-Chem. 2013. V. 177. P. 1115.
4. Dong Y. P., Ding Y., Zhou Y., et al. // J Electroanal Chem. 2014. V. 717–718. P. 206.
5. Dědková K., Matějová K., Lang J., et al. // J Photoch. Photobio B. 2014. V. 135. P. 17.
6. Carretero M. I., Pozo M. // Appl. Clay Sci. 2010. V. 47, Iss.3–4. P. 171.
7. Roselli S., Bellotti N., Deyá C. et al. // J Rare Earth. 2014. V. 32, Iss. 4, P. 352.
8. Junkes J.A., Prates P.B., Hotza D. et al. // Appl. Clay Sci. 2012. V. 69. P. 50.
9. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et al. // Appl. Clay Sci. 2013.V. 85. P. 53.
10. Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B. // Developments in Clay Science. 2013. V. 5. P. 677.
11. Xu W., Johnston C.T., Parker P. et al. // Clays Clay Miner. 2000. V. 48. P. 120.
12. Cocke D.L., Vempati R.K., Loeppert R.H. Analysis of soil surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy. In: Amonette, J.E., Zelazny, L.W. (Eds.), 1994. 452 p.
13. Hall P. L. // Developments in Sedimentology. 1982. V. 34. P. 51.
14. Farmer V.C. The layer silicates. In: Farmer, V.C. (Ed.), The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London, 1974. 331 p.
15. Grasselli J. G., Snavely M. K. // Phys. Rep. 1980. V. 65, Iss. 4, P. 231.
16. Baileya G. W., Karickhoffa S. W. // Anal. Lett. 1973. V. 6. Iss. 1. P. 43.
17. Mikhail B., Guindy N.M., Hanafi S. // J. Colloid Interf. Sci. 1979. V. 70. P. 282.
18.Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 1255.
19. Cygan R.T., Greathouse J.A., Heinz H. et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2470.
20. Sakuma H., Kawamura K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 63.
21. Suter J. L., Sprik M., Boek E. S. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 91. P. 109.
22. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136, V. 3B. P. B864.
23. Scholtzováa E., Tunegab D., Madejováa J. et. al. // Vib. Spectrosc. 2013. V. 66. P. 123.
24. Wungua T. D. K., Rusydi F., Dipojono H. K. et. al. // Solid State Commun. 2012. V. 152. P. 1862.
25. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl. et. al. // Boca Raton, USA, CRC Press.2013. P.283.
26. Явна В. А., Каспржицкий А. С., Лазоренко Г. И. и др. // Опт. и спектр. 2015. Т.118.№ 4.С. 37
27. He M.-C. // Chin. Phys. B. 2009. V.18. P. 2933.

РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ЦИФРОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

М.А. Луговая, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, С.А. Щербинин
Институт физики, Южный Федеральный Университет,
Россия, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону
lugovaya_maria@mail.ru

Одно из важнейших направлений, определяющих развитие всех отраслей промышленности, строительства, медицины и сферы услуг – это новые материалы и технологии их получения. Аддитивные технологии в настоящее время являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений цифрового производства и позволяют на порядок ускорить НИОКР и решение задач подготовки производства. Существенные успехи достигнуты в получении методами объемной печати полимерных, металлических, керамических и композиционных материалов и изделий конструкционного назначения. Аддитивные технологии предъявляют особые требования к цифровым материалам, применяемым при 3D печати. В данной статье были разработаны фундаментальные основы создания цифровых материалов на основе диэлектрических, ферромагнитных, сегнето- и пьезоэлектрических композиций, а также аддитивные технологии производства функциональных керамических и композиционных материалов, элементов и устройств на их основе для перспективных применений в области фотоники, пьезотехники, микроэлектроники и медицины.

DEVELOPMENT OF THE FUNDAMENTALS FOR DIGITAL FUNCTIONAL MATERIALS AND ADDITIVE TECHNOLOGIES OF THEIR PRODUCTION

M.A. Lugovaya, D.I. Makariev, A.N. Rybyanets, S.A. Shcherbinin
Institute of Physics, Southern Federal University,
194, Stachky Ave., Rostov-on-Don, 344090, Russia
lugovaya_maria@mail.ru

The new materials and production technologies is one of the most important areas that determine the development of all sectors of industry, construction, medicine and services. Additive technologies are currently one of the fastest growing areas of digital production and allows to accelerate research and development and the solution of problems of production preparation. Significant progress has been made in getting the method of volume printing of polymer, metal, ceramic and composite materials and products for constructional purposes. Additive technologies have specific requirements for digital materials used in 3D printing. This article was developed fundamentals for the creation of digital materials based on the dielectric, ferromagnetic, ferroelectric and piezoelectric compositions, and additive manufacturing technology of functional ceramic and composite materials, components and devices on their basis for advanced applications in the field of photonics, piezotehnics, microelectronics and medicine.

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии предъявляют особые требования к цифровым материалам, применяемым при 3D печати. Цифровые материалы должны быть адаптированы к конкретной аддитивной технологии и оборудованию, при этом конечные изделия по своим функциональным свойствам не должны уступать аналогичным изделиям, изготовленным по традиционным технологиям [1-3]. Ряд функциональных элементов, используемых в микроэлектронике, адаптивной оптике, пьезотехнике и медицинской диагностической аппаратуре являются удобными объектами для цифрового производства с использованием аддитивных технологий при условии разработки соответствующих цифровых материалов. Создание исходных цифровых материалов существенно упростит процесс производства целого

ряда изделий электронной техники, а также позволит реализовать ранее неосуществимые концепции конструирования и новые функциональные устройства.

1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕТОДЫ

Аддитивные технологии отличаются друг от друга выбором материалов и способов их нанесения, однако, во всех случаях создание изделия основывается на послойном наращивании. Расходными материалами могут послужить пластик, бетон, гипс, керамика, деревянное волокно, поликарбонат, металл и даже живые клетки и шоколад. Основных способов нанесения расходных материалов два: струйный и лазерный. Оба способа нанесения при соответствующей адаптации технологии и 3D оборудования принципиально пригодны для получения некоторых функциональных материалов и элементов. Таким образом, основной проблемой при разработке аддитивных технологий производства функциональных материалов является получение исходных цифровых материалов [4]. Для производства некоторых функциональных керамических и композиционных элементов может потребоваться существенная модернизация 3D оборудования и адаптация аддитивных технологий, а в ряде случаев и разработка принципиально новых методов и устройств. В некоторых модификациях технологий, как и в случае конструкционных металлических и керамических изделий, может использоваться также последующая обработка изделий (термическая или механическая).

В настоящее время возникла потребность в разработке новых методов производства функциональных материалов. В данной статье описаны некоторые из них, наиболее перспективные на наш взгляд.

2. РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ МЕТОДЫ

В ходе исследований стало ясно, что наиболее подходящими для изготовления цифровых функциональных материалов являются:

- концепция нано- и микроструктурного конструирования керамоматричных композитов и метаматериалов;
- химические композиции и методы синтеза исходных материалов на основе сегнето- и пьезоэлектриков, ферроэлектриков, диэлектриков, пьезополимеров, а также мультиферроиков и релаксоров;
- способы получения нано- и микропористых керамических и композиционных материалов различной связности на основе функциональных материалов;
- способы получения цифровых материалов в виде дисперсных систем, находящихся в различных агрегатных и физических состояниях (порошки, в том числе наноразмерные, смеси порошков, пасты, растворы, суспензии, гели, шликеры и др.);
- метод импедансной спектроскопии и программно-аппаратные комплексы PRAP и STEP для измерения и анализа полных наборов комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров исследуемых материалов, а также их частотных, температурных и полевых зависимостей;
- комплексы ультразвуковых, электрофизических и магнитодиэлектрических измерений;
- методы рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа для определения и контроля химического состава, симметрии, параметров кристаллической решетки исходных и полученных керамических и композиционных материалов;
- методы оптической и сканирующей электронной микроскопии для определения параметров дисперсных систем, формы, размера и распределения микро- и нанопор, размеров зерен и компонентов керамоматричных композитов;
- лазерные технологии и технологии 3D печати полимерных и металлических элементов;
- новые аддитивные технологии, адаптированные к цифровому производству (3D печать) функциональных материалов и элементов;
- алгоритмы управления и действующие макеты имитаторов объемной печати функциональных материалов и элементов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты систематических исследований, выполненных коллективом исполнителей, позволили разработать пригодную для массового производства технологию изготовления нано- и микропористой пьезокерамики и композитов на ее основе, обеспечивающую получение

воспроизводимых результатов для широкого класса пьезокерамических материалов, включая экологически чистые и биосовместимые материалы. Разработанная технология позволяет получать пористые пьезокерамические материалы с заданными свойствами (тип связности, форма, размер и распределение пор по размерам и по объему образца) и пористостью до 90 %. Разработан ряд новых направлений в области технологии и применений новых активных материалов и устройств на их основе. Впервые получены и исследованы нано- и микропористые пьезокерамики и композиты на основе бессвинцовых соединений ниобатов натрия-лития (ПКР-35) и натрия-калия (ПКР-34), а также титаната и метаниобата свинца. Разработаны технологии толстых и тонких пленок различного состава и структуры, а также полимерных пьезопленок. Получены пилотные образцы нанопористых композиционных материалов с недостижимыми ранее управляемыми диэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами [5, 6].

В данной статье показана возможность производства данных перспективных материалов новыми методами, позволяющими существенно упростить производственный процесс, снизить вероятность получения некачественной продукции, сократить время, затрачиваемое на производство образцов. Основной проблемой является создание так называемого «исходного» цифрового материала, из которого одним из предложенных способов будут изготавливаться функциональные материалы. Теоретическое исследование демонстрирует, что производство пьезоэлементов с помощью метода 3D-печати возможно и обладает значительными по сравнению с традиционными методами преимуществами.

ВЫВОДЫ

Разработанные методы и подходы в дальнейшем могут быть использованы для создания отечественной базы не имеющих промышленных аналогов цифровых функциональных материалов на основе диэлектрических, ферромагнетных, сегнето- и пьезоэлектрических композиций, а также создания новых перспективных технологий 3D печати и организации энергоэффективного и экологически безопасного производства новых функциональных керамических и композиционных материалов, элементов и устройств на их основе для перспективных применений в области фотоники, микроэлектроники и медицины. Предлагаемые технологии способны коренным образом изменить всю структуру производства. Сейчас разработка аддитивных технологий функциональных материалов находится на начальной стадии. Одна из проблем, сдерживающих развитие данной области – высокая стоимость расходных материалов. Данная работа в перспективе направлена на решение этой проблемы - адаптацию цифровых материалов к конкретной аддитивной технологии и оборудованию. Конечные изделия, произведенные таким способом, не будут уступать их аналогам, изготовленным по традиционным технологиям.

Список цитируемой литературы

1. *Еремкин В.В., Панич А.Е., Смотраков В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 15. С. 80-84.
2. *Смирнов В.В., Федотов А.Ю., Антонов Е.Н., Баграташвили В.Н.,Баринов С.М.* // Материаловедение. 2012. № 10. С. 43-46.
3. *Гуреев Д.М., Ружечко Р.В., Шишковский И.В.* // Письма в ФТТ. 2000. Т. 26. В. 6. С. 84-90.
4. *Макарьев Д.И., Рыбянец А.Н., Маяк Г.М.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 7. С. 22-27.
5. *Rybyanets A.N.* // Ferroelectrics. 2007. V. 360. N 1. P. 84-89.
6. *Рыбянец А.Н., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Турик С.А., Алешин В.А., Турик А.В.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Спец. выпуск. 2004. С. 82-90.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИДИТА (РЕТРОСПЕКТИВА-СОВРЕМЕННОСТЬ-ПРОГНОЗЫ). ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО ЛИДИТА. СОЗДАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ ЛИДИТА И ГЛАУКОНИТА). ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ОБРАБОТКЕ НИТРАТОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА НАТРИЯ*

Н.В. Виноградов, В.В. Виноградов, О.Л. Тузова, Л.В. Тузов
Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына, Бишкек, Кыргызстан
Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан
Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В свете современных тенденций развития науки, направленных на минимизацию вреда, наносимого природе промышленным производством, становится актуальным применение природных материалов с необычными физико-химическими характеристиками. В связи с чем изучение возможности использования природного лидита в качестве огнеупорного и химически стойкого материала представляет несомненный интерес. Лидит – это черный, твердый и плотный кремнистый сланец, состоящий из кварца, халцедона и опала, с примесью тонкорассеянного углистого вещества. Проведены исследования полиморфных превращений, происходящих в матрице кремния лидита. Выявлены структурные особенности лидита с помощью оптической, электронной микроскопии, электронномикроскопического микрозондирования, ИК-спектроскопии, рентгенофазового, рентгенофлюоресцентного и рентгеноструктурного анализов. Пикнометрическим методом исследована плотность лидита в зависимости от температуры термообработки. Выяснено, что порошок лидита меняет плотность быстрее, чем кусковой за счет более интенсивного выгорания углерода. Методами электронной микроскопии и зондового микроанализа исследована форма, размеры зерен и содержание углерода, входящего в состав лидита. Показано, что наличие углерода является одним из важных факторов, создающих необычные свойства лидита. Наличие углерода в массе кускового лидита при высоких температурах тормозит фазовые переходы альфа-кварца в тридимит и кристобалит. Проведенные исследования позволяют рекомендовать использование лидита в качестве безотжигового огнеупора и химически стойкого материала, производство которого сводит к минимуму вред, наносимый экологии и дающее значительный экономический эффект.

Исследованы структуры и способы формирования катализаторов поверхностного типа (КПТ). В качестве основных объектов для исследований выбран лидит, так как его поверхность может быть модифицирована путем замены поверхностного углерода на металлы, а также недавно обнаруженный в Кыргызстане минерал глауконит, малоизученный с точки зрения использования его для получения катализаторов. Проведенные исследования показали, что на основе минералов (лидит, глауконит) существует возможность создания КПТ методом обмена поверхностных составляющих на каталитически активные переходные металлы. Для каждого металла необходимо разрабатывать индивидуальные методики нанесения и закрепления каталитически активного слоя, который в основном представлен металлическими и оксидными каталитическими центрами, повторяющими размером и формой содержащийся в минералах углерод (лидит) или гидроксильные группы силикатов (глауконит).

Приведены теоретические расчеты возможности проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, происходящего при окислении вольфрамата железа нитратом натрия при различных добавках карботана натрия. Оценена возможность получения в качестве конечных газообразных продуктов монооксида азота, азота и углекислого газа. Рассчитаны тепловые эффекты реакций. Полученные результаты могут быть использованы в промышленном процессе.

** По материалам докладов на Первом, Втором, Третьем Международных молодежных симпозиумах «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2012», «LFPM-2013», («LFPM-2014») (2012–2014 г.г.).*

К МЕТОДИКЕ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЕРАМИК

Алёшин В.А., Таланов М.В.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета
344090 г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@sfedu.ru

В работе рассмотрены особенности визуализации зеренного строения поликристаллических материалов. Особое внимание уделено обсуждению метода термического травления.

The paper considers the visualization features of the polycrystalline materials grain structure. Particular attention is given to the discussion of the thermal etching method.

Для выявления поликристаллического строения керамик методами визуализации кристаллитов с помощью оптических микроскопов необходимо предварительное приготовление полированных поверхностей образцов. Это обусловлено малой глубиной резкости изображения в фокальной плоскости объективов приборов. Требования к качеству обработки поверхности возрастают при использовании бóльших увеличений. При этом оно оказывается существенным фактором, от которого зависит возможность получения изображений, однозначно соответствующих структуре объектов. Так, для керамик, полученных по обычной керамической технологии, «наблюдаемая пористость» довольно часто оказывается выше реальной. В некоторых случаях, картина полировки, отражающая микроструктурные параметры близкие к реальным, после последующих обработок, позволяющих получить изображение кристаллитов, может изменяться радикально. Так, например, после химического травления образцов может наблюдаться существенное увеличение «наблюдаемой пористости» за счет выпадения кристаллитов, полное исчезновение контраста, связанного с полифазностью объекта, и пр. Это может приводить к утере объективного представления о микроструктуре. Вид полированной поверхности, визуализированной в оптическом микроскопе, позволяет довольно часто выявлять наличие неосновной фазы в керамике, оценивать ее форму и характер распределения в образцах и т.д.

Таким образом, результаты исследования полированных поверхностей обычно используются при изучении зеренного строения керамик в качестве опорной сравнительной информации, а в некоторых случаях позволяют получить не доступные для иных оптических методик сведения о параметрах микроструктуры, являясь тогда самостоятельным способом исследования последней.

При визуальной оценке вида микроструктур полированных поверхностей керамик обычно можно выделить несколько уровней контраста в градациях серого, реализуемых вследствие различной отражательной способности в неполяризованном свете различных участков изучаемых образцов. Это:

– локальные черные области, идентифицируемые как «наблюдаемые» поры;

– протяженная светлая поверхность – «светлая» (или основная) кристаллическая фаза;

– локальные области, отличающиеся от предыдущих двух случаев по уровню «серого» – не основная (или вторая) кристаллическая (либо аморфная) фаза. Последняя может быть не единственной и, в отличие от пор, в связи с более низким уровнем контраста, максимально четкая ее визуализация происходит при самой качественной полировке. Встречаются неосновные фазы как более, так и менее светлые по отношению к основной.

Основная фаза является связной (в некотором смысле она представляет собой матрицу, в которой распределены меньшие количества неосновных фаз).

Поры и неосновные фазы обычно распределены по поверхности образца несколько неоднородно, причем степень неоднородности может существенно варьироваться.

Выявление границ зерен керамики термическим травлением.

Зеренное строение удается наблюдать на нетравленой полированной поверхности довольно часто за счет анизотропии прочности кристаллитов, вследствие которой при полировке возникают соответствующие им углубления разного уровня по отношению к усредненной плоскости образца. Помимо этого, межкристаллитные границы, содержащие бóльшее количество дефектов, могут подвергаться более интенсивному удалению материала абразивными частицами. Однако такая картина весьма не контрастна. Наиболее эффективным способом выявления поликристаллического строения (контрастирования границ) является термическое травление.

Термическое травление, избегая выявления субзеренных элементов (например, доменов), позволяет визуализировать микроструктуру на уровне только поликристаллического строения материала, что облегчает процесс ее изучения в плане рассмотрения характера рекристаллизации. Кроме того, после термического травления обычно не наблюдается заметного увеличения пористости поверхности.

При воздействии температуры на плоской поверхности аншлифа вдоль границ кристаллитов образуются углубления, в результате чего контуры кристаллитов хорошо видны в отраженном свете. Термические канавки образуются на полированной поверхности керамики на межкристаллитных границах при температурах, обеспечивающих высокую подвижность поверхностных атомов. Движущая сила их образования создается благодаря сокращению площади межзеренных границ, которое происходит при возникновении канавок. Большая величина свободной энергии межкристаллитных границ делает, как правило, образование канавок термического травления легким делом при температурах, близких к температуре спекания. Существует также представление, что повышенная температура облегчает не только перемещение материала путем поверхностной диффузии, но и за счет испарения и конденсации [1].

Обычно термообработка осуществляется при температурах, меньших температуры спекания, как минимум, на 50 градусов, и времени выдержки при этой предельной температуре менее 1 минуты. Температуру и время травления подбирают экспериментально, ориентируясь по визуализируемой картине микроструктуры и сравнивая ее с видом полированной поверхности.

В качестве иллюстрации указанного подхода приведем пример из результатов изучения образца керамики многокомпонентной системы $Pb_{0.95}Ba_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_xO_3$ (m = 0.4541, y = 0.0982, n = 0.1477, x=0.3) [2]. Керамика была получена твердофазным синтезом с элементами колумбитного метода и спечена по обычной керамической технологии [2,3].Температура, при которой образцы выдерживались во время спекания ($T_{сп}$), составляла 1220˚С; время выдержки при этой температуре ($t_{сп}$) было равно 3 часам.

Приготовление полированной поверхности образца производилось на станке TegraPol-11 фирмы “Struers” с использованием дисков для шлифовки и полировки, а также алмазных суспензий той же фирмы. При финишной полировке применялась суспензия с размером алмазных частиц менее 1 мкм. Исследование поверхности образца проводилось на оптических микроскопах DMI5000 M (LEICA, Германия) и Axio Imager.Z1m (Carl Zeiss, Германия) до и после термотравления.

Помимо зерен основной фазы после термотравления наблюдались гигантские кристаллиты второй фазы с захватами кристаллитов основной фазы внутри (рис. 1.1). Стрелкой на рисунке отмечена область незавершенного поглощения. Уровень серого контраста здесь одинаков для этих двух фаз. Однако, до травления мы видим, что вторая фаза светлее (рис.1.2, аналогичный кристаллит отмечен стрелкой).

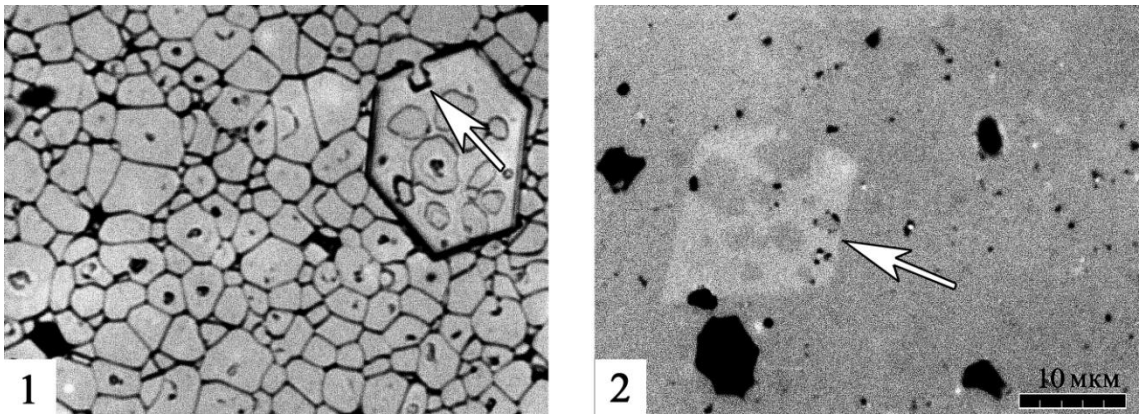


Рис. 1. Особенности микроструктуры керамики, выявленные как полировкой поверхности образца, так и ее термическим травлением (температура термотравления $T_{тр}$ = 1150 ^{o}C, время выдержки образца при этой температуре $t_{тр}$ = 5 сек.).
1. – гигантский кристаллит, возникший в результате прерывистой рекристаллизации второй фазы;
2. – вид аналогичного кристаллита на полированной поверхности образца (до ее травления).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части 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).

Литература

[1] Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974, 540 с.
[2]. Таланов М.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Неорган. Материалы. 2012. Т. 48. С. 455-459.
[3]. Swarz S.L., Shrout T.R. Mater. Res. Bull. 1982, V.17. P. 1245-1250.

СТРУКТУРА, ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА Bi_{1-x} La_xFeO_3 x =0.00–0.50

[1]С.В. Хасбулатов, [1]А.А. Павелко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]З.М. Омаров, [2]А.Г. Бакмаев, [1]В.А. Алешин,[1]Л.А. Резниченко

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

[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале x=0.025–0.50)

THE CRYSTAL AND GRAIN STRUCTURES, DIELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF MULTIFERROIC Bi_{1-x} La_xFeO_3 x = 0.00–0.50

[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]L.A. Shilkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]Z.M. Omarov, [2]A.G. Bakmaev, [1]V.A. Aleshin, [1]L.A. Reznichenko

[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.

[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia

The investigations of crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of high temperature multiferroic $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ were carried out in a wide concentration interval x=0.00–0.50.

Введение

В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название – мультиферроики. Эти вещества обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Современные исследования ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники и других приборов. К числу таких соединений относится феррит висмута $BiFeO_3$, в котором в области высоких температур реализуется сегнетоэлектрический (при T_c~1083К) и антиферромагнитный (при T_N~643К) фазовые переходы [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу R3c. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто легированием феррита висмута редкоземельными элементами.

Исследованию керамических составов на основе $BiFeO_3$ с помощью различных методов посвящено большое количество работ. Однако, остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых превращений и особенностями поведения физических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$, модифицированных редкоземельными элементами. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе $BiFeO_3$.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами выступила керамика состава Bi_{1-x} La_xFeO_3, (x = 0.025–0.50, Δx = 0.025÷0,10). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, $(La)_2O_3$ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах из интервала T_1 = (1073÷1143)К, 6-10 ч;

$T_{2синт}$ = (1103÷1163)К, 6-10 ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп}$, равных (1183–1203–1223–1263)К, (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$ = 2 ч..

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{k\alpha}$-излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано).

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}$=1.66*M/V, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./ррентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p\rho\chi$, где C_p – теплоемкость, ρ – плотность, χ – температуропроводность образцов.

Температуропроводность (χ) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 ”MicroFlash” немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (Ср) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур (300÷1200) К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, на частотах ($20–2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Анализ публикаций на тему структурных исследований твердого раствора (ТР) $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ показал, что нет единого мнения по поводу последовательности структурных фазовых переходов и интервалов существования различных фаз, особенно в области, близкой к $BiFeO_3$. Общим мнением является лишь то, что ромбоэдрическая (Рэ) фаза переходит, как правило, в ромбическую (Р) фазу, но концентрация La, при которой происходит этот переход у разных исследователей сильно отличается. Так, в работе [3] установили, что переход из Рэ фазы в Р происходит при x=0.20, в [4] Рэ фазу определили только у $BiFeO_3$, в интервале $0.05\leq x\leq0.15$ установили триклинную фазу, а при x=0.20 и 0.25 – псевдотетрагональную. В [5] Рэ фаза существует в интервале $0\leq x\leq0.15$, а в интервале $0.15<x<0.4$ наблюдается смесь Рэ и Р фаз независимо от условий синтеза. В [6] Рэ фаза найдена только в интервале $0\leq x\leq0.10$, при x=0.18 определили Р фазу типа $PbZrO_3$, причем отмечается, что этот состав не был гомогенным.

В данной работе было выполнено исследование методом порошковой рентгеновской дифракции ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ в интервале $0\leq x\leq0.50$ с малым концентрационным шагом до x = 0. 2 – Δx = 0.025, (в интервале $0.09<x<0.15$ Δx = 0.01) и Δx = 0. 1 в интервале $0.2<x\leq0.5$. Образцы были изготовлены по обычной керамической технологии, температуры спекания выбирались такие, при которых плотность керамических образцов была максимальной, – от 910 ^oC при малых x до 1000 ^oC при больших x .

Рентгенофазовый анализ показал, что при концентрации La $0.0\leq x<0.175$ образцы содержат соединения $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, относительные интенсивности линий которых не превышют 3÷5 %, при $0.175\leq x\leq0.50$ примесные фазы отсутствовали.

Для удобства сравнения различных фаз между собой рассчитывались параметры и объем перовскитовой ячейки. На рис. 1 приведены зависимости от x: углового параметра α Рэ фазы, экспериментального объема, $V_{эксп}$, всех фаз, теоретического объема, рассчитанного для ТР замещения в A позиции, величины микродеформаций, Δd/d, экспериментальной, $\rho_{эксп}$, и относительной, $\rho_{отн}$, плотностей керамик ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. Расчет $V_{теор}$ проводился по формуле: $V_{теор} = \overline{a}^3$

$$\overline{a} = \frac{\sqrt{2}[(1-x)n_{Bi}L_{BiO}+xn_{La}L_{LaO}]+2n_{Fe}L_{FeO}}{6}$$ [7],

где L – длина ненапряжённой связи катион - кислород с учётом координационного числа катиона по кислороду, n – валентность катионов. Микронапряжения рассчитывались аналитически методом аппроксимации по двум рентгеновским линиям, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости – 100 и 200 [8].

Практически во всем интервале концентраций La зависимость $V_{эксп}$ (x) не соответствует зависимости $V_{теор}(x)$, рассчитанной для ТР замещения в A-позиции и имеет три области постоянства (инварный эффект - ИФ): I – $0.025 \le x \le 0.05$, II –$0.075 \le x \le 0.20$, III – $0.3 \le x \le 0.5$ и лишь при $0.2 < x < 0.3$ $V_{эксп}$ (x) соответствует $V_{теор}(x)$, В области ИЭ I процесс образования ТР замещения тормозится структурной нестехиометрией (дефицитом A-позиций), которая по нашим расчетам составляет не менее 4 % [9-12], здесь существует Рэ фаза. В областях ИЭ II и III расположены морфотропные области (МО), в первой сосуществуют Рэ фаза и P_1 фаза типа $PbZrO_3$, во второй–ромбические фазы P_1 и P_2 типа La_xFeO_3. Очевидно, что между МО должна существовать однофазная область P_1. Таким образом, фазовая диаграмма системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ в интервале $0 \le x \le 0.50$ имеет следующий вид: Рэ фаза расположена в интервале $0 \le x < 0.30$, фаза P_1 существует при $0.05 < x \le 0.50$, фаза P_2– в интервале $0.20 < x \le 0.50$, две МО – Рэ+P_1 и P_1+P_2 расположены в интервалах $0.05 < x \le 0.2$ и $0.2 < x \le 0.5$, соответственно.

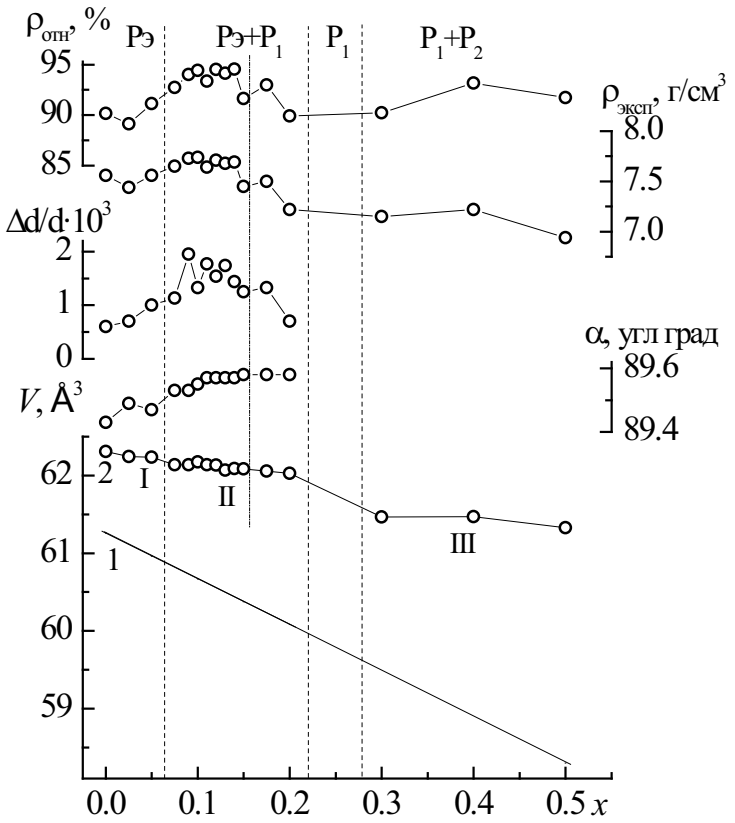


Рис. 1. Зависимости углового параметра α, теоретического (1) и экспериментального (2) объемов, V, ромбоэдрической ячейки, микродеформаций, Δd/d, экспериментальной и относительной плотностей, ρ, керамик ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ от x.

На рис. 1 видно, что в области ИЭ II наблюдаются следующие аномалии: при x=0.11 изменяет наклон зависимость α(x), при x = 0.09 резко увеличивается величина Δd/d, при x = 0.10 она резко падает и далее до x= 0.15 изменяется скачкообразно, причем амплитуда скачков уменьшается. Зависимости $\rho_{эксп}$ (x) и $\rho_{отн}$ (x) в интервале $0.05 < x < 0.20$ имеют широкий двойной максимум, что обычно наблюдаются в области морфотропного фазового перехода. В [13-14] мы показали, что ИЭ имеет место в областях фазовых переходов как при изменении концентрации компонентов ТР [13], так и при изменении температуры [14]. В [15] мы установили, что при морфотропном фазовом переходе кластеры нарождающейся фазы образуются задолго до фазового перехода, например, в системе (1-x) $NaNbO_3$ – x $PbTiO_3$

гетерогенная область образуется на расстоянии 20 мол % от морфотропной области (МО). Вблизи границ МО в плоскостях сопряжения матрицы с кластерами новой фазы вследствие роста последних резко увеличиваются микродеформации. При достижении предела упругой деформации происходит отрыв кластеров, после чего микродеформации так же резко уменьшаются. Именно такое поведение $\Delta d/d$ (x) мы и наблюдаем на графике в интервале $0.75<x\leq0.1$. Однако, в отличие от [15], где авторы наблюдали только один пик $\Delta d/d$ (x) вблизи каждой из двух границ МО, на рис. 1 видна серия затухающих максимумов $\Delta d/d$ (x) в интервале $0.75<x<0.15$.

Анализ рентгенограмм с дифракционными отражениями $(111)_к$, $(200)_к$ и $(220)_к$ всех исследуемых ТР показал, что уже при x=0.075 появляются признаки второй фазы – слабый максимум рядом с линией 200 со стороны больших углов θ (показан стрелкой). При x=0.09 этот пик размывается. Этот процесс – появление четкого пика и его размытие – сохраняется вплоть до x=0.20, при этом наблюдается и изменение профилей линий $(220)_к$ и $(111)_к$ либо в виде размытия, либо в виде появления максимумов у основания линий, свидетельствующих о модуляции структуры. Можно предположить, что появление второй фазы с ростом x имеет характер повторяющегося распада ТР с образованием периодически распределенных в матрице нанообластей новой фазы. В нашем эксперименте этот процесс начинается уже при x = 0.075 и, учитывая поведение (затухание) $\Delta d/d$ (x), продолжается вплоть до x = 0.15. При дальнейшем росте x области новой фазы увеличиваются за счет слияния соседних кластеров. На рис. 1 эти участки МО разделены штрихпунктирной линией. На рис. 2 показаны дифракционные отражения ТР с x = 0.3, 0.4, 0.5, на которых видно развитие фазового перехода из фазы P_1 в фазу P_2. Необходимо отметить сильную зависимость состава ТР от температуры термообработки.

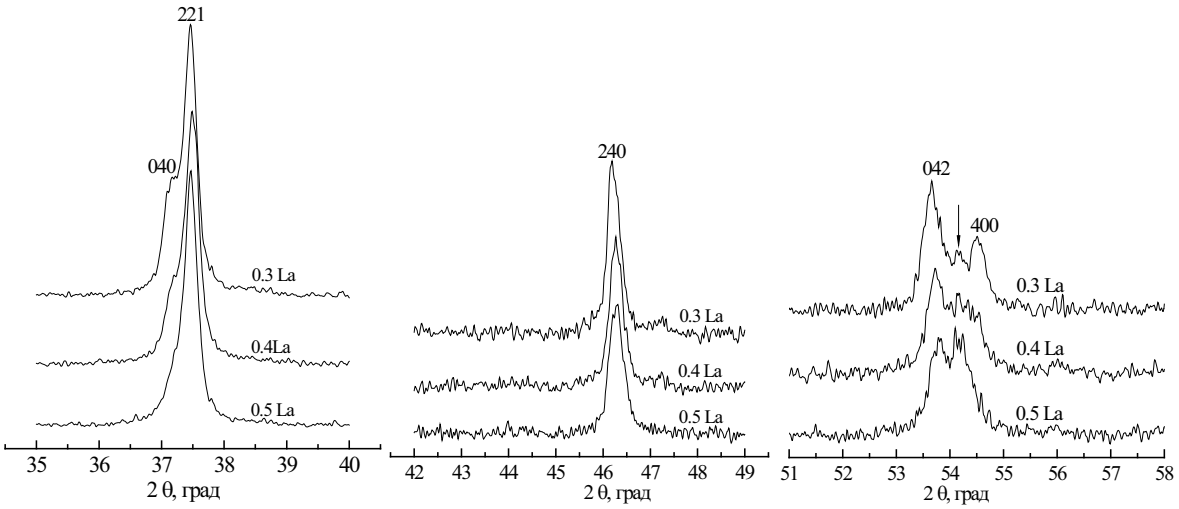


Рис. 2. Дифракционные линии твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ с x=0.3, 0.4, 0.5, соответствующие ромбической фазе типа $PbZrO_3$. Стрелкой показана линия фазы со структурой $LaFeO_3$. Видно, что ее интенсивность с ростом концентрации La увеличивается.

На рис. 3,4 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов (исследования выполнены с.н.с. НИИ физики ЮФУ Алешиным В.А.), свидетельствующие о достаточно плотной зеренной структуре образцов с кристаллитами неправильной формы, размер которых зависит от количества вводимых модификаторов. Хорошо просматриваются зерна "серой" окраски, ответственные за кристаллизацию одновременно с модифицированным $BiFeO_3$ (базовым соединением) примесных фаз, как сопутствующих образованию чистого $BiFeO_3$, так и связанных с присутствием РЗЭ.

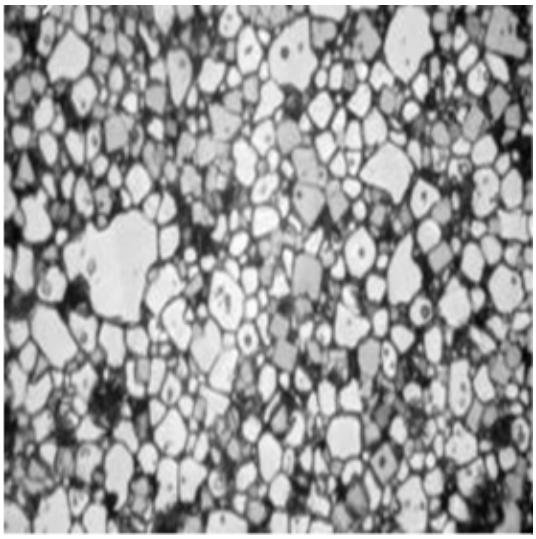
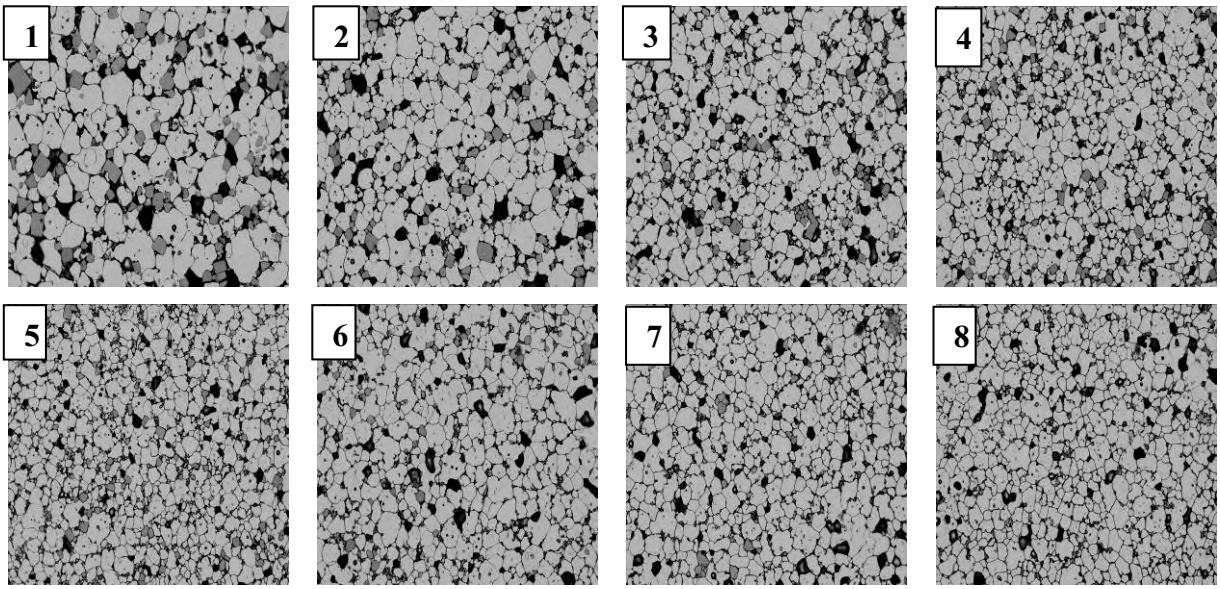


Рис. 3. Фрагмент микроструктуры $BiFeO_3$



Продолжение рис. 5

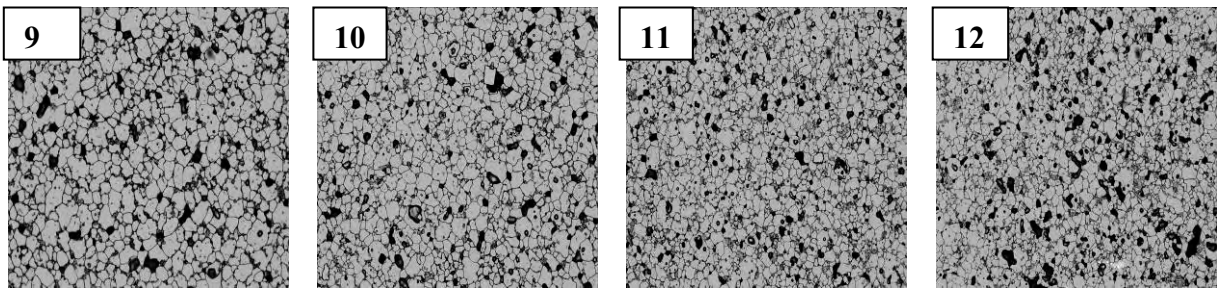
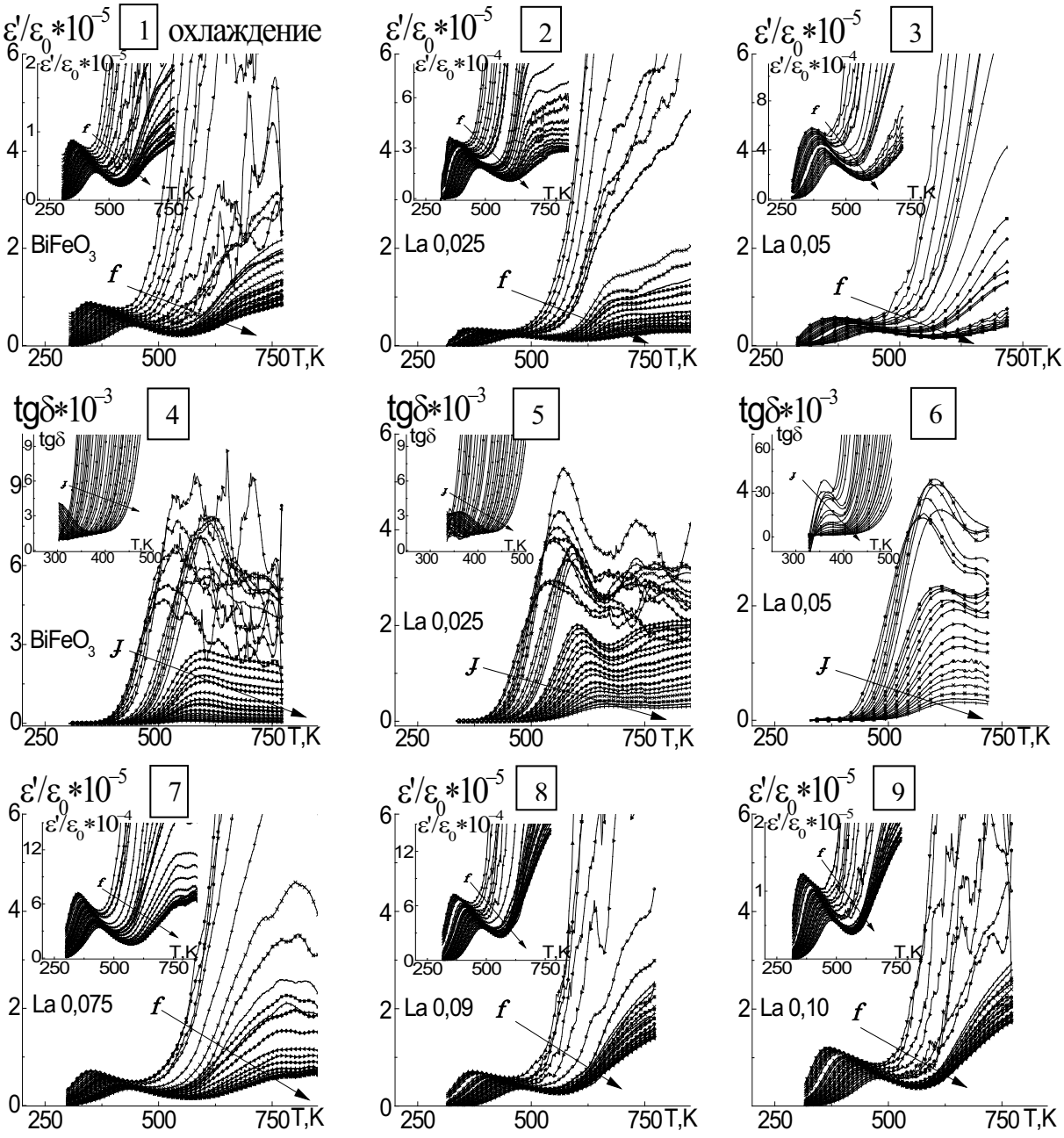


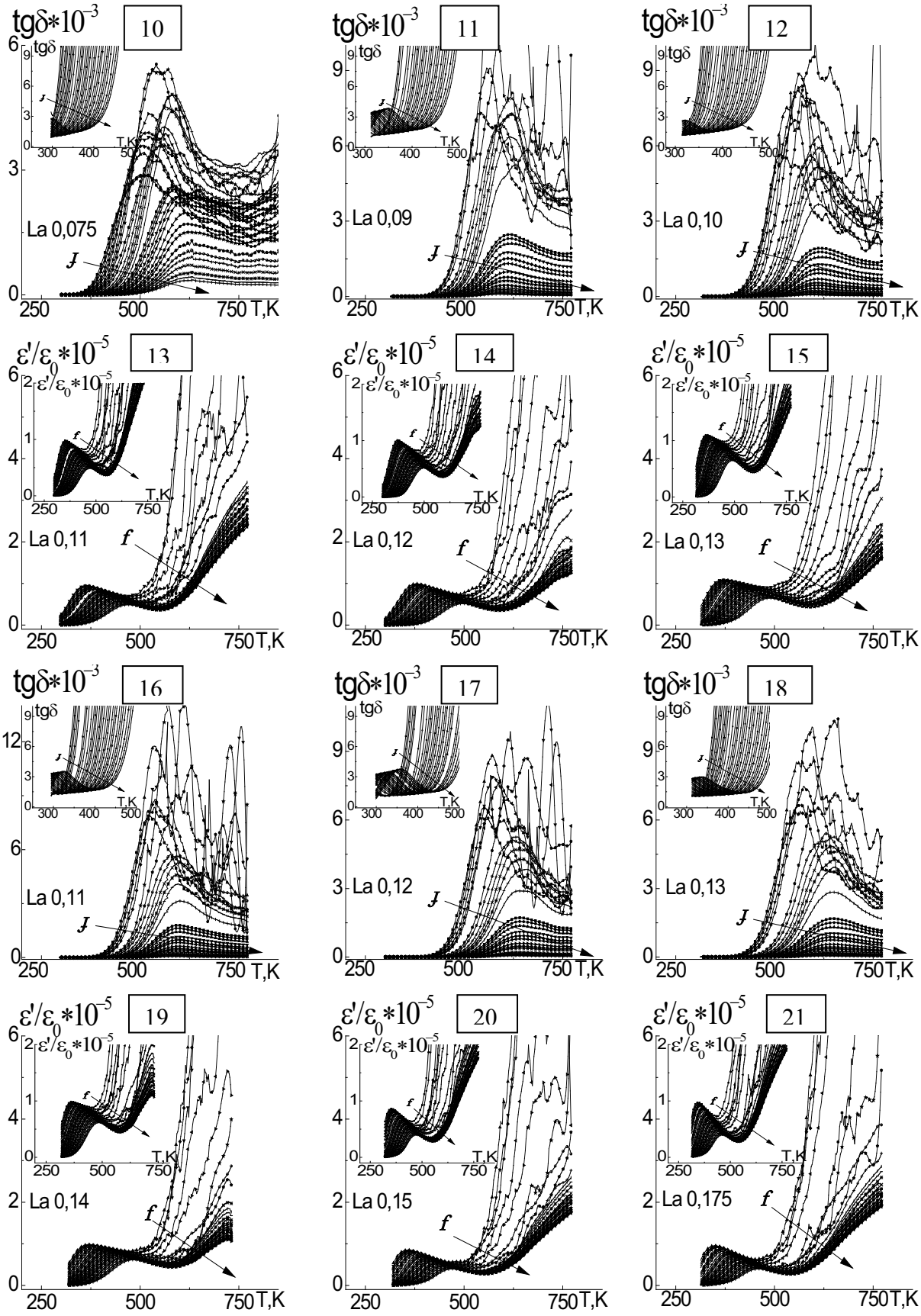
Рис. 4. Фрагменты микроструктуры керамик $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $0.00 \leq x \leq 0{,}50$, увеличение 500х, масштаб:2 мм–1 мкм).

На рис. 5 показаны зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ ТР Bi_{1-x} $La_x FeO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0{,}50$, $\Delta x = 0.05 \div 0{,}10$).

Анализ полученных результатов показал, что рассматриваемые зависимости испытывают аномалии двух типов. Первая – в области температур (300–450)К на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0$, вторая – в области (500–650)К на зависимостях tgδ. Обе имеют вид сильно дисперсионных максимумов, имеющих релаксационный характер. При этом увеличение концентрации РЗЭ приводит к усложнению регистрируемых диэлектрических спектров (их смещению, размытию, усилению дисперсии, формированию дополнительных аномалий – слабовыраженных максимумов на кривых tgδ(T).

Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [16-19] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.




tgδ*10^-3
10
tgδ
La 0,075
J
T,K
11
La 0,09
12
La 0,10
ε'/ε0*10^-5
13
La 0,11
f
14
La 0,12
15
La 0,13
16
La 0,11
17
La 0,12
18
La 0,13
19
La 0,14
20
La 0,15
21
La 0,175

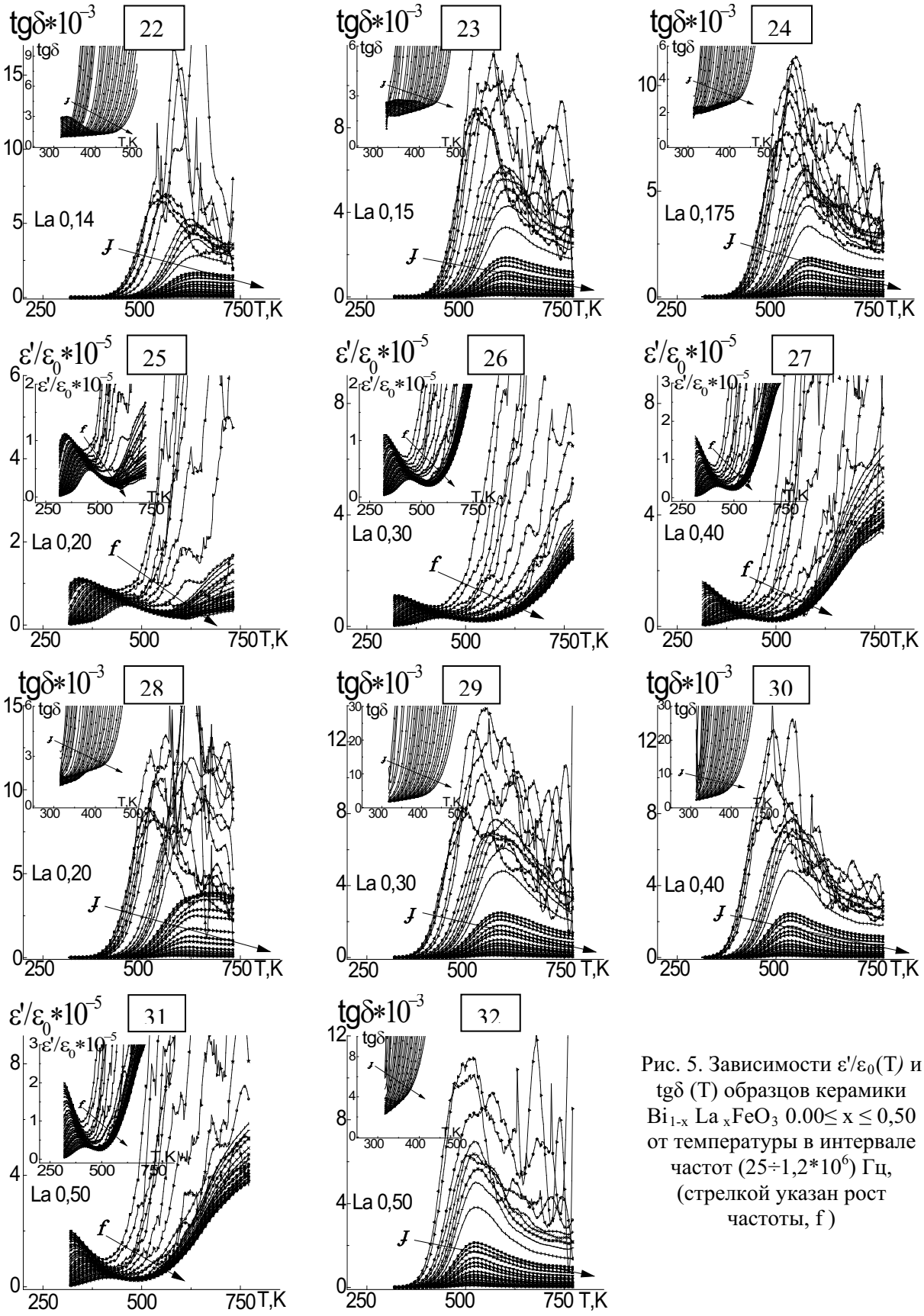


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) и tgδ (T) образцов керамики $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $0.00 \leq x \leq 0,50$ от температуры в интервале частот $(25 \div 1,2*10^6)$ Гц, (стрелкой указан рост частоты, f)

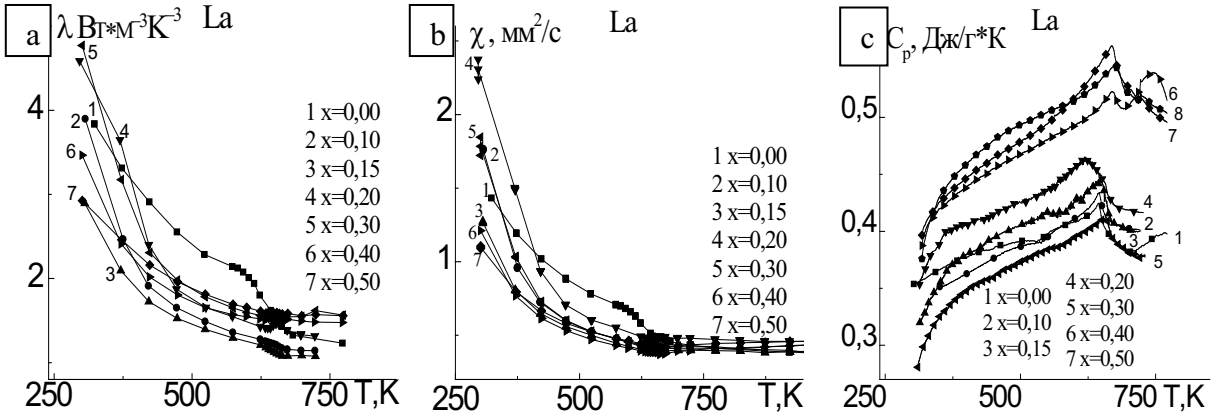


Рис. 6. Зависимости теплопроводности, λ, температуропроводности, χ, теплоемкости, C_p керамики ТР Bi_{1-x} $La_x FeO_3$; (x=-0.00-0.05-0.50) от температуры.

Теплофизические свойства в широком интервале температур, исследовались эпизодически. Калориметрические исследования ТФС в широком температурном интервале позволяют регистрировать их аномалии любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

Зависимости λ , χ, C_p от температуры с неярко выраженными минимумами в окрестности температуры Нееля (рис. 6) характерны для подобных объектов и ранее наблюдались в родственных системах [20].

Заключение

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Соглашение № 14.575.21.0007 (ФЦП), Договор № 14.Y30.15.3232-МК (Грант Президента РФ).

Список цитированной литературы

1. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures // Science. 2003. V. 299 (5613). P. 1719-1722.

2. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.

3. Рогинская Ю.Е., Веневцев Ю.Н., Федулов С.А., Жданов Г.С. Рентгенографическое исследование и изучение магнитных и электрических свойств системы $BiFeO_3$-$LaFeO_3$ // Кристаллография. 1963. Т.8. № 4. С. 610-616.

4. Yuan G L, SiuWing Or and Helen LaiWa Chan Structural transformation and ferroelectric–paraelectric phase transition in $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0–0.25) multiferroic ceramics. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V.40. P. 1196–1200.

5. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Karpinsky D.V., Mantytskaya O.S., Fedotova V.V., Proknenko O.I. Structural transformation and magnetic properties of $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ (Ln=La, Nd, Eu) multifferroics // Phys. Status Solidi B. 2009. V. 246. № 8. P. 1901-1907.

6. Rusakov D., Abakumov A.M., Yamaura K., Belik A.A., Tendeloo G., Takayama-Muromachi E. Structural evolution of the $BiFeO_3$-$LaFeO_3$ system // Chemistry of materials. 2011. V. 23. № 2. P. 285-292.

7. Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г. Расчёт параметров кристаллической решётки твёрдых растворов окислов со структурой перовскита // Кристаллография. 1978 Т. 23. № 1. С. 94-98.

8. Нагорнов В.П. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши. // Ленинград. «Машиностроение». Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1982. Вып. 28. С. 67-71.
9. Петренко А.П., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. –Киев: Изд-во учебно-методического кабинета по высшему образованию при Минвузе УССР, 1989. –102 с.
10. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Юзюк Ю.И., Разумовская О.Н., Козинкин А.В. Кристаллографический сдвиг в ниобиевых оксидах различного состава // Кристаллография. 2004. Т. 49. С. 909-916.
11. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н., Титов В.В., Шевцова С.И. Особенности дефектообразования в титанатах щелочноземельных металлов, кадмия и свинца // Неорг. мат. 2005. Т. 41. № 5. С. 573-584.
12. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н. Фазы магнели в Ti-содержащих сложных оксидах и их твердых растворах // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 421.
13. 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. Вып. 9. С. 64-70.
14. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Кравченко О.Ю., Ахназарова В.В. Инварный эффект и «дьявольская лестница» в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 95-103.
15. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Шевцова С.И., Кузнецова Е.М. Кластеризация структуры, предшествующая концентрационным фазовым переходам. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 18. С.9-16.
16. Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. № 13. С. 54-61.
17. Павелко А.А., Андрюшин К.П., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Хасбулатов С.В., Алешин В.А., Шилкина Л.А. Фазовое и зеренное строение, диэлектрические и теплофизические свойства магнитоэлектрических твердых растворов системы $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14. № -2. С. 163-166.
18. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Алешин В.А., Омаров З.М. Фазовые переходы, теплофизические свойства и диэлектрическая спектроскопия феррита висмута с малоразмерными РЗЭ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 20. С. 142-146.
19. Павелко А.А., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Резниченко Л.А. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства нового поколения мультифункциональных экологически чистых магнитоэлектрических материалов на основе феррита висмута // Экология промышленного производства. 2015. № 1 (89). С. 47-53.
20. Гаджиев Г. Г. и др. // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2014»). Ростов-на-Дону – п. Южный. 2014. Т I. С. 349-350

ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ x =0.00–0.50

[1]С.В. Хасбулатов, [1]А.А. Павелко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]З.М. Омаров, [2]А.Г. Бакмаев, [1]В.А. Алешин,[1]Л.А. Резниченко

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

[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале x=0.025–0.50).

PREPARATION, MICROSTRUCTURE, DIELECTRIC SPECTRA AND THERMAL PROPERTIES OF MULTIFERROIC $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ x = 0.05–0.50

[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]L.A. Shilkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]Z.M. Omarov, [2]A.G. Bakmaev, [1]V.A. Aleshin, [1]L.A. Reznichenko

[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.

[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia

The investigations of crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of high temperature multiferroic $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ were carried out in a wide concentration interval x=0.00–0.50.

Введение

Феррит висмута, а также ряд твердых растворов на его основе были достаточно глубоко изучены к концу XX века. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу R3c. Кристаллическая структура BiFeO3 характеризуется ромбоэдрически (Рэ) искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу [1]. Сообщение об обнаружении гигантского манитоэлектрического эффекта при комнатной температуре [2] вызвало новый виток исследований. Особенностью феррита висмута является то, что у него сегнетоэлектрические свойства сочетаются с антиферрома нитными свойствами в широком интервале температур. Кроме того, температура Кюри (1083К) и антиферромагнитная точка Нееля (643К) сравнительно высоки. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта в $BiFeO_3$ считается разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры. Такой эффект может быть достигнут, в частности, замещением ионов висмута редкоземельными ионами.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами выступили керамики состава $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$, (x = 0.025–0.50, Δx = 0.025÷0,10). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, $(La)_2O_3$ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах из интервала T_1 = (1073÷1103)К, 6 ч; $T_{2синт}$ = (1123)К, 6 ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп}$, равных (1163–1203–1223–1233–1243)К, (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$ = 2 ч..

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{k\alpha}$-излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано).

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле:

$\rho_{рентг.}$=1.66*M/V, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./ррентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p\rho\chi$, где – C_p -теплоемкость, ρ – плотность, χ – температуропроводность образцов.

Температуропроводность (χ) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 ”MicroFlash” немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (Ср) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур (300÷1200) К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) на частотах ($20–2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Методом порошковой рентгеновской дифракции выполнено исследование ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ в интервале $0\leq x\leq0.20$ с малым концентрационным шагом - $\Delta x = 0.01$ в интервале $0.09<x<0.15$. Работа выполнялась на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием Co_{K_α} излучения. Определяли параметры перовскитной ячейки основной ромбоэдрической (Рэ) фазы, микродеформации и плотности керамик. Микродеформациии рассчитывались аналитически методом аппроксимации по двум рентгеновским линиям 100 и 200, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости [3].

Рентгенофазовый анализ показал, что беспримесные образцы получены только для концентрации Pr $x \geq0.12$, в остальных образцах присутствовали стандартные соединения: $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. В керамиках твердых растворов $BiFeO_3$ с другими РЗЭ, такими, как La, Nd, Sm, Eu, Gd с увеличением концентрации РЗЭ происходит постепенное уменьшение количества $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$ [4]. В керамиках $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ содержание примесных фаз с ростом x уменьшается немонотонно, наименьшее их количество присутствует в ТР с x= 0.075 и x= 0.09 (относительная интенсивность сильных линий, I/I_1=2), в остальных ТР I/I_1 = 8÷10.

Анализ дифракционных отражений показал, что при увеличении x происходит следующая смена фаз: в интервале $0\leq x<0.075$ существует только Рэ фаза, свойственная $BiFeO)_3$, в интервале $0.05< x\leq0.075$ расположена область сосуществования Рэ и двух ромбических фаз – P_2 типа $PbZrO_3$ и P_1 типа $GdFeO_3$, содержание которых не превышает 10 %. При $0.075<x\leq0.09$ вновь появляется чистая Рэ фаза, а в интервале $0.09<x\leq0.20$ сосуществуют 3 фазы Рэ, P_2, P_1 с явным преобладанием Рэ фазы, за исключением ТР с x= 0.20. Концентрация и соотношение P_2 и P_1 фаз в этом интервале непостоянны и колеблются от минимума при x=0.13 до максимума при x=0.20. В ситуации, когда содержание фаз с близкими параметрами ячейки мало, требуется надежная, не уничтожающая информацию, процедура сглаживания рентгеновских спектров, которая была бы устойчивой в передаче угловой зависимости сигнала. Используемый алгоритм сглаживания рентгенограмм и соответствующая программа предоставлена в [5]. Появление Рэ фазы внутри области сосуществования фаз коррелирует с данными работ [6, 7], в которых исследовалась последовательность структурных переходов в ТР $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ [4] и $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ [7] при изменении концентрации РЗЭ ионов и температуры. В [4] в ТР с x=0.16 и 0.185 при увеличении температуры обнаружены фазовые переходы $Рэ+P_2\rightarrow Рэ\rightarrow P_1$, Рэ фаза в первом ТР существует в интервале 350-530^oC, во втором – в интервале 450-500 ^oC. В [7] также отмечается уменьшение количества P_2 фазы с ростом температуры в двухфазном ($Рэ+P_2$) ТР с x=0.125, а в узком температурном интервале 380-410 ^oC в нем обнаружено трехфазное $Рэ+P_2+P_1$ состояние. В [8, 9] мы высказали предположение о единой природе концентрационных и температурных фазовых переходов в ТР, обусловленной реальной (дефектной) структурой объектов. Выявленная в данной работе последовательность концентрационных фазовых переходов, аналогичная температурным переходам [6], подтверждает справедливость нашего предположения.

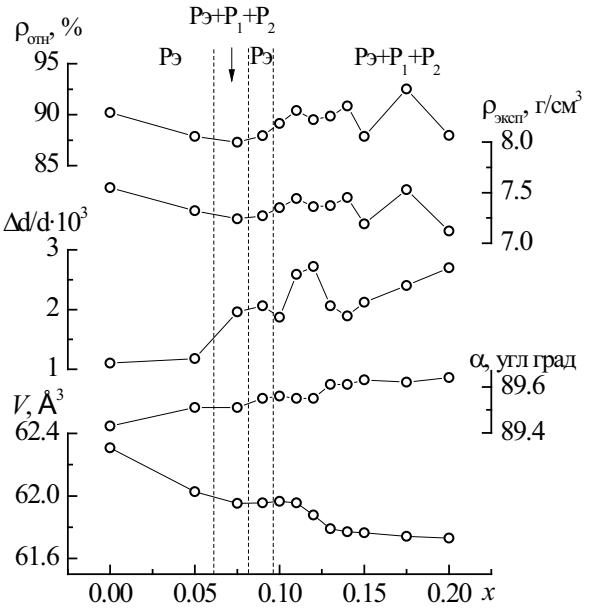


Рис. 1. Зависимости углового параметра, α, экспериментального объема, *V*, ромбоэдрической ячейки, микродеформации, Δd/d, экспериментальной, $\rho_{эксп}$, и относительной, $\rho_{отн}$, плотностей, керамики ТР $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ от *x*.

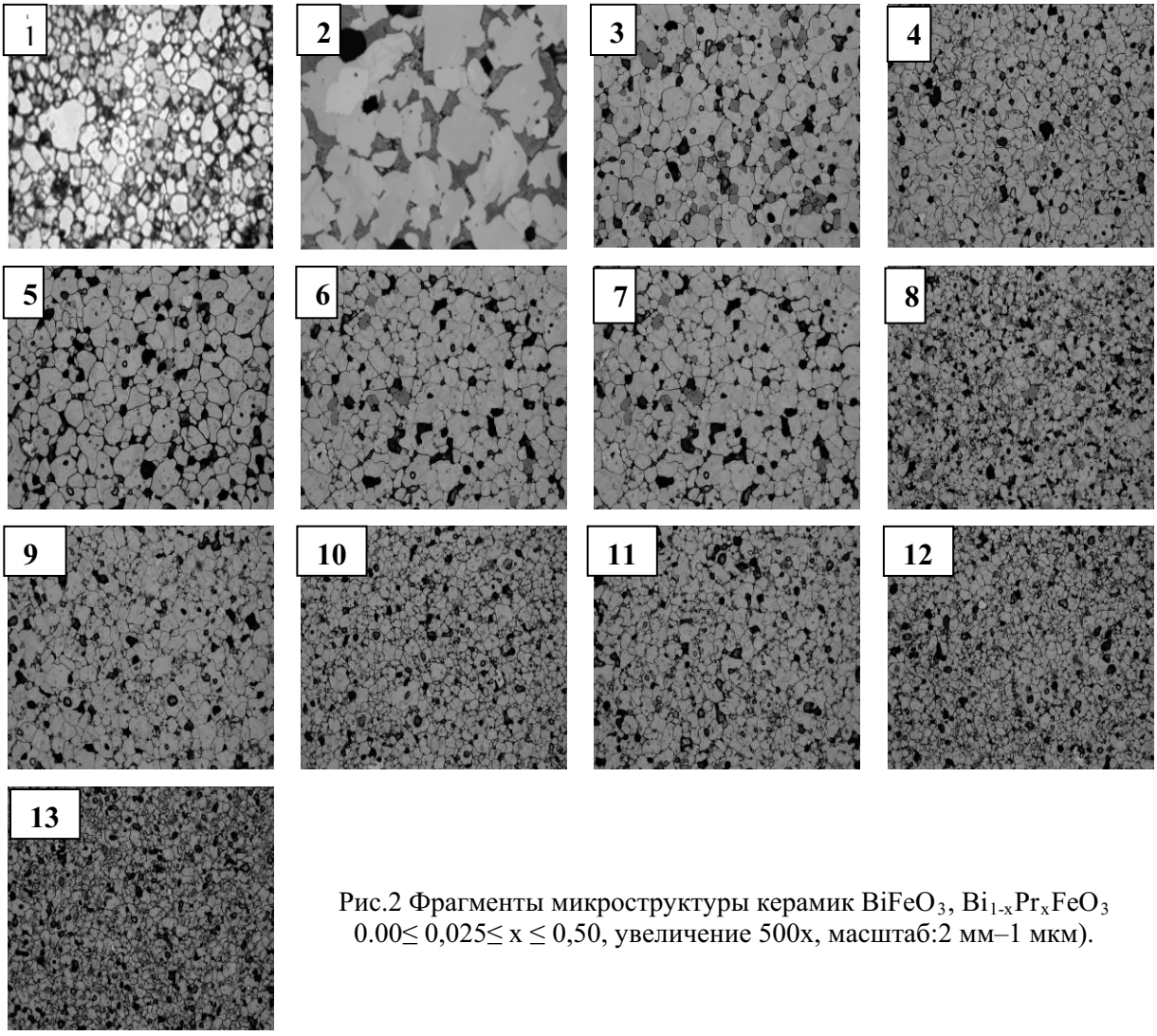
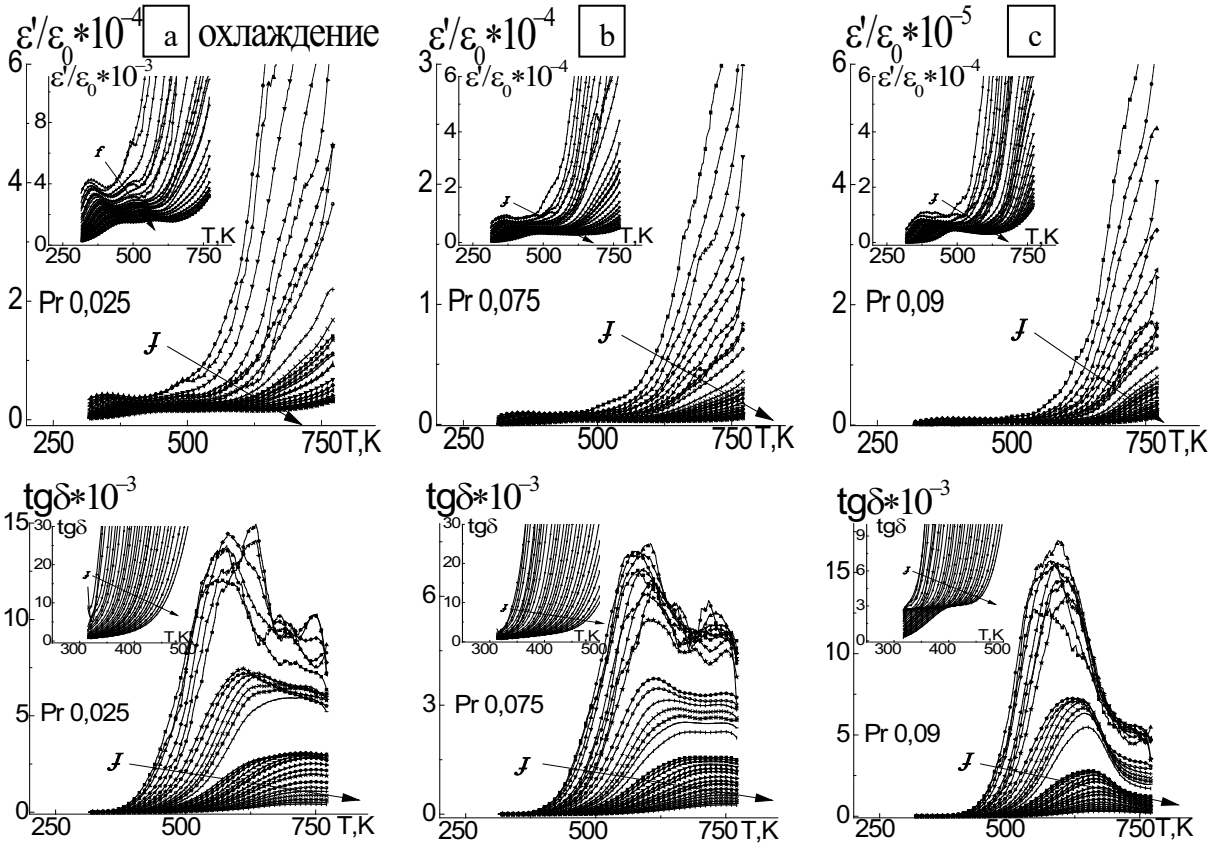


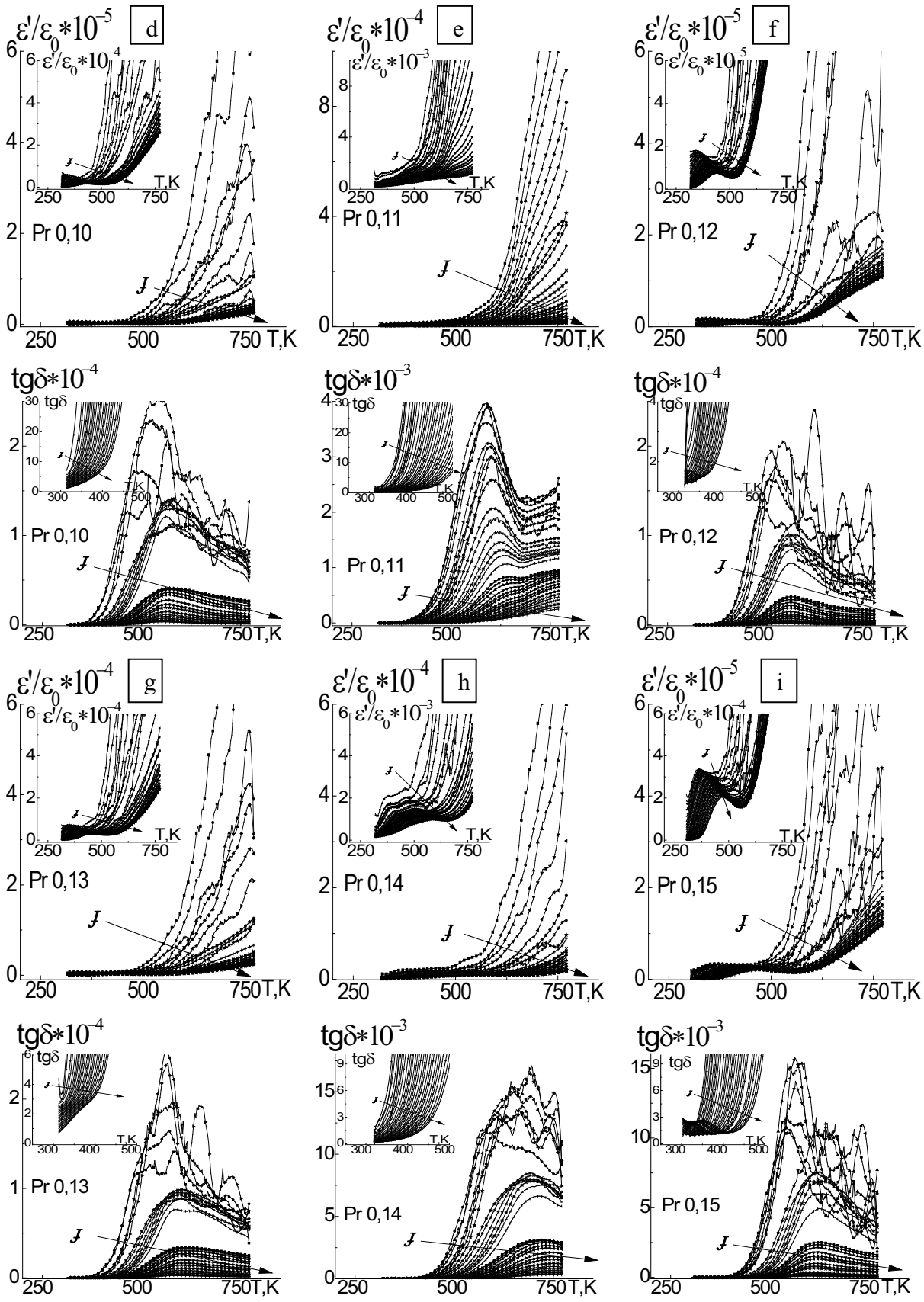
Рис.2 Фрагменты микроструктуры керамик $BiFeO_3$, $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ $0.00 \leq 0{,}025 \leq x \leq 0{,}50$, увеличение 500х, масштаб:2 мм–1 мкм).

На рис. 1. представлены зависимости объема, V, угла, α, Рэ перовскитной ячейки, микродеформации, $\Delta d/d$, экспериментальной, $\rho_{эксп}$, и относительной, $\rho_{отн}$, плотностей керамик от x. Зависимость $V(x)$ имеет вид, типичный для ТР, испытывающих морфотропные фазовые переходы, а именно, вблизи границ морфотропных областей $V(x)$=const. Зависимость $\Delta d/d(x)$ имеет два максимума при x=0.09 и x=0.12, разделенных небольшим минимумом при x=0.10. Первый максимум соответствует фазе предвыделения из Рэ фазы когерентно связанных с ней кластеров P_1 и P_2 фаз, первый минимум соответствует состоянию, когда эти кластеры уже отделились от матрицы. В интервале $0.10<x\leq0.12$ размеры кластеров увеличиваются, но вследствие, как отмечается в [7], нестабильности фазы P_2 и высокой дефектности структуры ТР начинается обратный процесс, сопровождающийся ростом микродеформаций (максимум $\Delta d/d(x)$ при x=0.12) и концентрации Рэ фазы (минимум $\Delta d/d(x)$ при x=0.14). Дальнейшее увеличение $\Delta d/d(x)$ связано уже с близостью к морфотропному переходу в фазу P_1. О повышенной дефектности структуры в области трехфазного состояния говорит и широкий максимум на зависимостях $\rho_{эксп}(x)$ и $\rho_{отн}(x)$ в интервале $0.075<x<0.15$.

На рис. 2. показаны фотографии микроструктуры изученных объектов модифицированным $BiFeO_3$ (базовым соединением) примесных фаз, как сопутствующих образованию чистого $BiFeO_3$, так и связанных с присутствием Pr.

На рис. 3 показаны диэлектрические спектры Bi_{1-x} Pr $_xFeO_3$ (x 0.00≤ x ≤ 0,50, Δx = 0.05÷0,10). Анализ полученных результатов показал, что рассматриваемые зависимости испытывают аномалии двух типов. Первая – в области температур (300–450)К на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0$, вторая –в области (500–650)К на зависимостях tgδ. Обе имеют вид сильно дисперсионных максимумов, имеющих релаксационный характер. При этом увеличение концентрации РЗЭ приводит к усложнению регистрируемых диэлектрических спектров (их смещению, размытию, усилению дисперсии, формированию дополнительных аномалий – слабовыраженных максимумов на кривых tgδ(T). Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее [10] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.




ε'/ε0*10-5
d
ε'/ε0*10-4
e
ε'/ε0*10-5
f
Pr 0,10
Pr 0,11
Pr 0,12
J
T,K
tgδ*10-4
tgδ*10-3
tgδ*10-4
Pr 0,10
Pr 0,11
Pr 0,12
ε'/ε0*10-4
g
ε'/ε0*10-4
h
ε'/ε0*10-5
i
Pr 0,13
Pr 0,14
Pr 0,15
tgδ*10-4
tgδ*10-3
tgδ*10-3
Pr 0,13
Pr 0,14
Pr 0,15

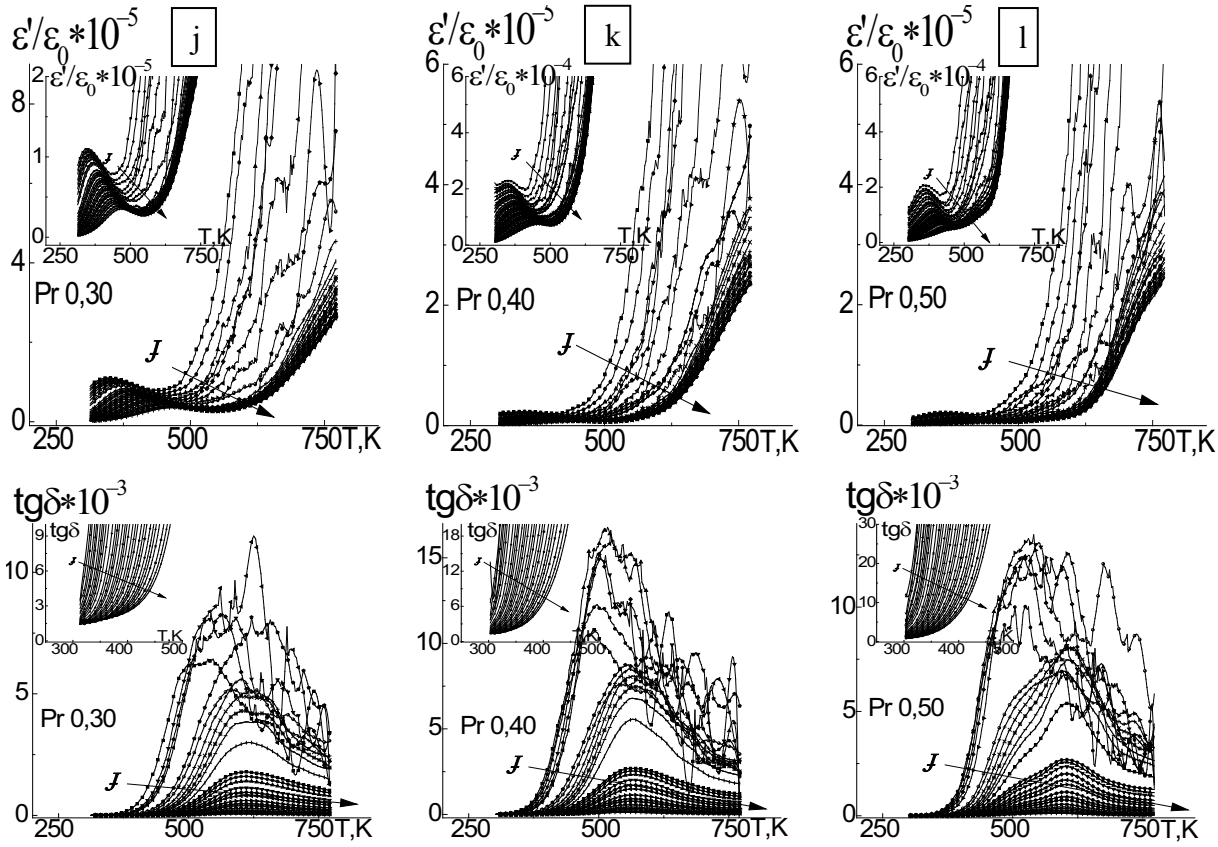


Рис. 6 Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ образцов керамики Bi_{1-x} $Pr_x FeO_3$ $0.00 \leq 0{,}025 \leq x \leq 0{,}50$ от температуры в интервале частот $(25 \div 1{,}2*10^6)$ Гц, (стрелкой указан рост частоты, f)

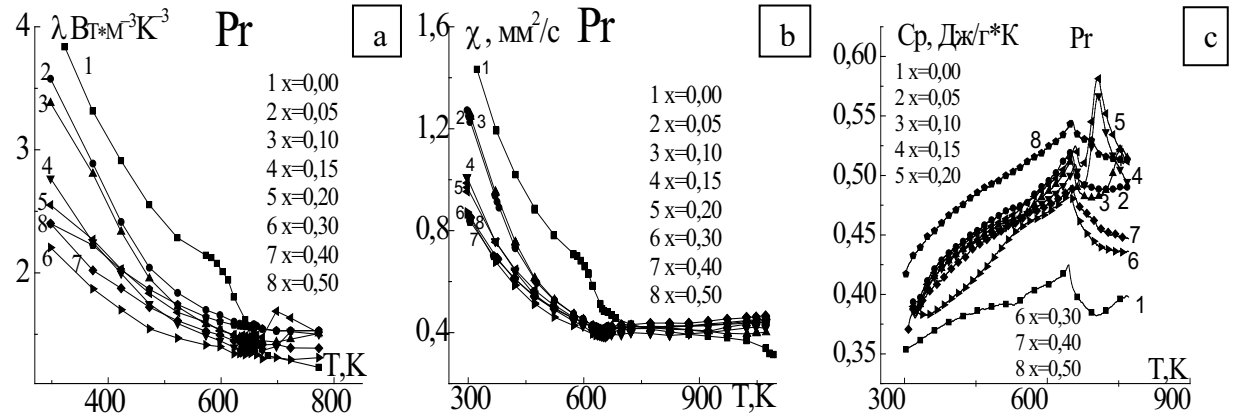


Рис. 7. Зависимости теплопроводности, λ, температуропроводности, χ, теплоемкости, C_p керамики ТР Bi_{1-x} $Pr_x FeO_3$; (x=-0.00-0.05-0.50) от температуры.

Зависимости теплофизических характеристик от концентрации вводимых модификаторов традиционны с минимумами и максимумами [11,12] вблизи температуры Нееля (TN ~ 643K) [1].

Заключение

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ

РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Соглашение № 14.575.21.0007 (ФЦП), Договор № 14.Y30.15.3232-МК (Грант Президента РФ).

Список цитированной литературы

1. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.
2. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. N 3. С. 415 – 448.
3. Нагорнов В.П. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши. // Ленинград. «МАШИНОСТРОЕНИЕ». Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1982. Вып. 28. С. 67-71.
4. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов. // Сборник материалов VII Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2009). Москва. МИРЭА: ЦНИИ «Электроника». 2009. С. 155-160.
5. Зинченко С.П., Ковтун А.ПТолмачев., Г.Н. О возможности контроля роста тонких пленок методом угловой рефлектометрии в области угла Брюстера // Журнал Технической Физики. 2009. Т. 79 (11). С. 128.
6. Карпинский Д.В., Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот Г.М., Сиколенко В.В., Ефимов В., Tovar M. Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы $Bi1{-}xLaxFeO_3$ вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу // ФТТ. 2014. Т. 56. (4). С. 673.
7. Карпинский Д.В., Троянчук И.О., Сиколенко В.В., Ефимов В., Ефимова Е., Силибин М.В., Чобот Г.М., Willinger E. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ // ФТТ. 2014. Т. 56 (11). С. 2191.
8. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазовая x-T диаграмма реальных твердых растворов системы $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPbTiO_3$ $(0.37 \le x \le 0.57)$ // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1469-1475.
9. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. Фазообразование в приморфотропной области системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твердых растворов // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 958-965.
10. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Алешин В.А., Омаров З.М. Фазовые переходы, теплофизические свойства и диэлектрическая спектроскопия феррита висмута с малоразмерными РЗЭ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 20. С. 142-146.
11. Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Резниченко Л.А. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 8. С. 541-543.
12. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ // ФТТ. 2009. Т 51. №6. С. 1123-1126.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ И ЗЕРЕННЫЙ СОСТАВ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ x =0.00–0.50

[1]С.В. Хасбулатов, , [1]А.А. Павелко, [1]Л.А. Шилкина, [2]Г.Г. Гаджиев, [2]З.М. Омаров, [2]А.Г. Бакмаев, [1]В.А. Алешин,[1]Л.А. Резниченко

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

[2]Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367010 Махачкала, ул. М. Ярагского 94, Россия

said_vahaevich@mail.ru

Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения, диэлектрических и теплофизических свойств высокотемпературного мультиферроика $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ в широком концентрационном интервале x=0.025–0.50).

THE CRYSTAL STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND GRAIN, DIELECTRIC SPECTRA AND THERMAL PROPERTIES OF MULTIFERROIC $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ x = 0.00–0.50

[1]S.V. Khasbulatov, [1]A.A. Pavelko, [1]L.A. Shilkina, [2]G.G. Gadjiev, [2]Z.M. Omarov, [2]A.G. Bakmaev, [1]V.A. Aleshin, [1]L.A. Reznichenko

[1] Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Stachki ave. 194, Rostov-on-Don, Russia.

[2] H.I. Amirkhanov Institute of physics, Daghestanian scientific center of the Russian Academy of Sciences, 367010 Makhachkala, M. Yaragskogo st. 94, Russia

The investigations of crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of high temperature multiferroic $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ were carried out in a wide concentration range x=0.00–0.50.

Введение

Исследованию твердых растворов (ТР) системы $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ посвящен целый ряд публикаций, однако, большая часть из них рассматривает объекты в виде наночастиц, размером, не превышающим 50 nm, полученных polyol-mediated [1] или photocatalytic activity of sol–gel методами [2]. Объемные образцы, изготовленные твердофазным синтезом, исследовались либо в ограниченном интервале значений *x*, либо с большим концентрационным шагом [3, 4, 5]. Результаты, полученные на объемных образцах и наночастицах отличаются, так в [1] для ТР с x=0.3 определили полярную пространственную группу $Pn2_1a$, а в [4] – неполярную пространственную группу *Pnma*. Обе эти пр. группы дают при подгонке практически одинаковый фактор недостоверности и одинаковые параметры решетки, поэтому выбор в пользу первой в [1] сделан по результатам измерения петель гистерезиса, в [4] изучение локальных сегнетоэлектрических свойств не выявило признаков полярной фазы. Влияние размера частиц в объекте на его структурные характеристики очень велико и хорошо известно. Например, в [6] установили, что $BaTiO_3$ при размере частиц больше 110 nm имеет тетрагональную симметрию, а при частицах меньше 50 nm –кубическую. В [7] изучали влияние размера частиц на структуру $PbTiO_3$ и показали, что при сохранении тетрагональной симметрии одновременно с уменьшением размера частиц уменьшается отношение *c*/*a* и величина доменов.

В данной работе методом порошковой рентгеновской дифракции изучены ТР системы $Bi_{1-x}Gd_x$ FeO_3 в интервале $0.00 \le x \le 0.50$. Для того чтобы уточнить положение границ морфотропных фазовых переходов выбран переменный концентрационный шаг: в интервалах $0.00 < x \le 0.09$ и $0.15 < x \le 0.20$ $\Delta x = 0.025$, в интервале $0.09 < x \le 0.15$ $\Delta x = 0.01$, в интервале $0.20 < x \le 0.50$ $\Delta x = 0.10$. Исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{k\alpha}$-излучения. Определяли симметрию и параметры

перовскитовой ячейки (для удобства сравнения структурных характеристик различных фаз), микродеформации, рентгеновскую, измеренную и относительную плотности керамик. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике [8], микродеформации рассчитывали аналитически методом аппроксимации по двум рентгеновским линиям 100 и 200, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости [9]. Расчет микродеформаций, $\Delta d/d$, проводился только в ромбоэдрической (Рэ) фазе до x=0.13, при бóльших x уширение линий связано в большей степени с наложением отражений различных фаз.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

В данной работе методом порошковой рентгеновской дифракции изучены ТР системы $Bi_{1-x}Gd_x$ FeO_3 в интервале $0.00 \le x \le 0.50$. Для того чтобы уточнить положение границ морфотропных фазовых переходов выбран переменный концентрационный шаг: в интервалах $0.00 < x \le 0.09$ и $0.15 < x \le 0.20$ $\Delta x = 0.025$, в интервале $0.09 < x \le 0.15$ $\Delta x = 0.01$, в интервале $0.20 < x \le 0.50$ $\Delta x = 0.10$. Образцы изготавливали двухкратным твердофазным синтезом с промежуточным помолом и последующим спеканием из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3 и Gd_2O_3 квалификации ОСЧ при следующих режимах: T_1 = (1123÷1143)К, 6-10 ч; $T_{2синт}$ = (1143)К, 6-10 ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах, $T_{сп}$, равных (1203–1223–1243–1263)К, (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$ = 2 ч.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием $Co_{k\alpha}$-излучения. Определяли симметрию и параметры перовскитовой ячейки (для удобства сравнения структурных характеристик различных фаз), микродеформации, рентгеновскую, измеренную и относительную плотности керамик. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике [8], микродеформации рассчитывали аналитически методом аппроксимации по двум рентгеновским линиям 100 и 200, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости [9]. Расчет микродеформаций, $\Delta d/d$, проводился только в ромбоэдрической (Рэ) фазе до x=0.13, при бóльших x уширение линий связано в большей степени с наложением отражений различных фаз.

Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}$=1.66*M/V, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./ррентг.}$)*100%.

Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Теплопроводность вычислялась по формуле: $\lambda = C_p \rho \chi$, где – C_p -теплоемкость, ρ – плотность, χ – температуропроводность образцов. Температуропроводность (χ) измерялась компенсационным методом – на установке LFA-457 ”MicroFlash” немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (Ср) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, в интервале температур (300÷1200) К в Институте физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН.

Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) на частотах ($20–2\cdot10^{6)}$ Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что за исключением одного ТР с x=0.13 все образцы содержали примесные фазы, причем до x=0.10 это были соединения $Bi_{25}FeO_{40}$ $Bi_2Fe_4O_9$ и относительная интенсивность их сильных линий достигала 10-12 %. При x>0.10 количество этих соединений значительно уменьшилось и основной примесной фазой в ТР с x=0.20-0.50 выступает соединение или ТР со структурой граната типа $Gd_3Fe_5O_{12}$. На рис. 1-4 для иллюстрации показаны дифрактограммы ТР с x=0.09, 0.12, 0.14 и 0.20. Анализ дифракционных отражений показал, что в интервале $0.00 \le x < 0.09$ ТР имеют Рэ симметрию, характерную для $BiFeO_3$, в интервале $0.09 \le x < 0.30$ расположена широкая морфотропная область (МО), состав

которой беспрерывно меняется: при $0.09 \le x < 0.12$ сосуществуют Рэ и ромбическая типа $PbZrO_3$ (P_1) фазы. в интервале $0.12 \le x < 0.15$ сосуществуют Рэ, P_1 и ромбическая типа $GdFeO_3$ (P_2) фазы, при $0.15 \le x < 0.30$ сосуществуют фазы P_1 и P_2, в интервале $0.30 \le x \le 0.5$ остается только фаза P_2.

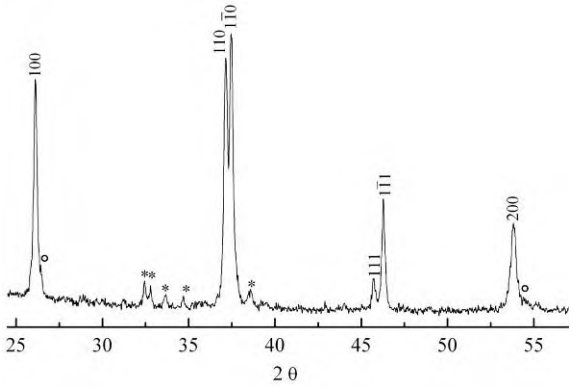


Рис. 1. Рентгенограмма твердого раствора $Bi_{0.91}Gd_{0.09}FeO_3$, индексы линий относятся к в перовскитовым осям (симметрия ячейки ромбоэдрическая), кружками обозначены следы линий фазы P_1 (типа $PbZrO_3$), звездочками – линии примесной фазы.

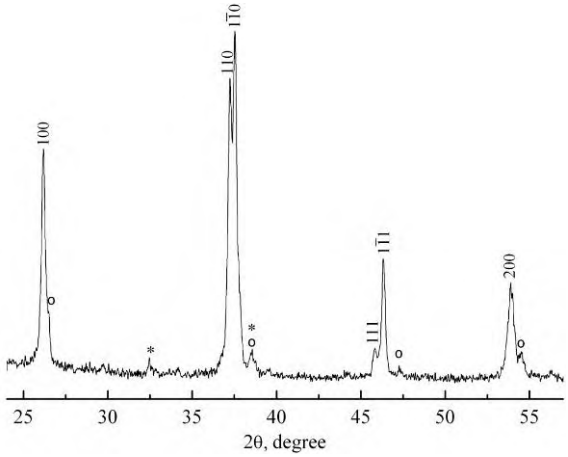


Рис. 2. Рентгенограмма твердого раствора $Bi_{0.88}Gd_{0.12}FeO_3$, индексы линий относятся к в перовскитовым осям (симметрия ячейки ромбоэдрическая), кружками обозначены линии фазы P_1 (типа $PbZrO_3$), звездочками – линии примесной фазы.

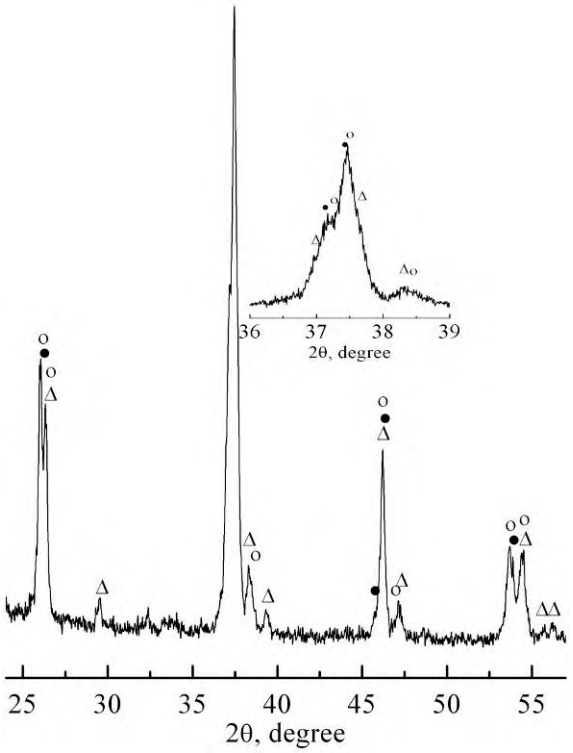


Рис. 3. Рентгенограмма твердого раствора $Bi_{0.86}Gd_{0.14}FeO_3$, в состав которого входят 3 фазы: Рэ (обозначена темными кружками), P_1 типа $PbZrO_3$ (обозначена светлыми кружками) и P_2 типа $GdFeO_3$ (обозначена треугольниками).

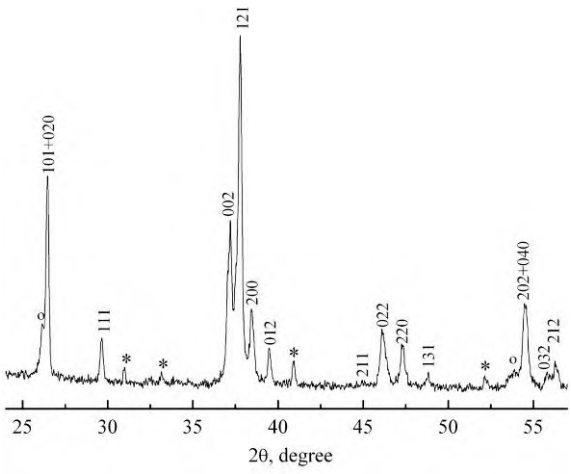


Рис. 4. Рентгенограмма твердого раствора $Bi_{0.8}Gd_{0.2}FeO_3$, индексы линий относятся к ромбическим осям структуры типа $GdFeO_3$ (фаза P_2), кружками показаны линии фазы P_1 (типа $PbZrO_3$), звездочками– линии соединения $Gd_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната.

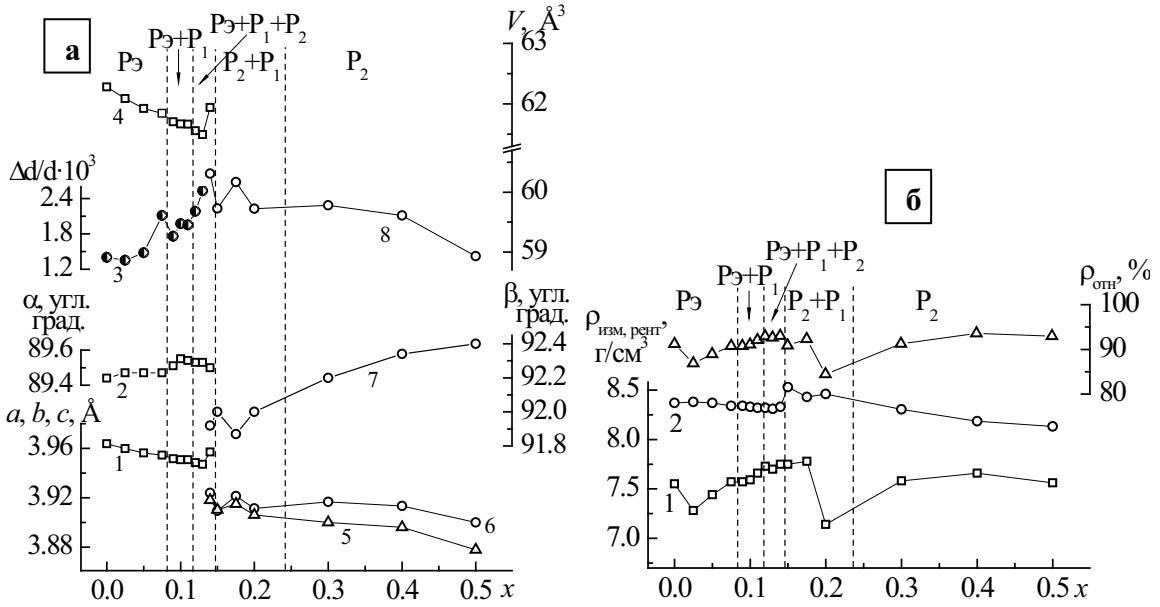


Рис. 5. а–Зависимости структурных параметров перовскитовой ячейки твердых растворов $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ и микродеформаций от x: 1, 2, 4-параметр a, угол α, V ромбоэдрической ячейки, соответственно, 5, 6, 7, 8-параметры b, a, угол β, V ромбической P_1 ячейки, соответственно, 3-микродеформации; б–зависимости измеренной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамик.

На рис. 5а представлены зависимости структурных параметров перовскитовой ячейки и микродеформации в зависимости от x, штриховыми линиями выделены все перечисленные области. Параметры перовскитовой ячейки (псевдотетрагональной с $c/a<10$) фазы P_1 рассчитывались только для ТР с $x=0.14$, в котором три фазы находятся примерно в одинаковом количестве, поэтому мы приводим их в тексте: $a_{пст}=3.962$ Å, $c_{пст}=3.926$ Å, объем, $V_{пст}=61.62$ Å^3. Рассчитанные нами параметры ячейки фазы P_2 в ТР с $x=0.2$ и 0.3 имеют значения промежуточные между данными из [1] и [4], отметим, что в первой работе изучались наночастицы размером от 21 до 47 nm и параметры ячейки несколько больше, чем во второй, где изучались объемные объекты. Как и следовало ожидать, зависимость $V(x)$ полностью отражает изменение фазовой картины в системе ТР $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$. В однофазной Рэ области V ячейки уменьшается в соответствии с замещением более крупного Bi^{+3} (R=1.20 Å при к.ч. 6 по Белову-Бокию [10]) меньшим Gd^{+3} (R=0.94 Å при к.ч. 6). При переходе в МО в интервале $0.09\le x<0.12$ имеет место инварный эффект, в трехфазной МО наблюдается скачкообразное поведение $V(x)$, что возможно связано с некоторой неточностью определения углов дифракции в столь сложном фазовом составе. Скачок объема ячейки ΔV между фазами Рэ и P_2 составляет 1.63 Å^3. В интервале $0.15\le x<0.30$ V ячейки также не изменяется за исключением выброса при $x=0.175$ и лишь при $x>0.30$ в однофазной области он снова уменьшается. Отличие наших данных от данных, приведенных в [4] заключается в том, что в [4] V ячейки уменьшается линейно от $BiFeO_3$ к $GdFeO_3$, а у нас ступенчато в соответствии с фазовой диаграммой. Зависимость $\Delta d/d$ (x) имеет максимум при $x=0.075$, минимум при $x=0.09$ и рост в трехфазной МО. Максимум $\Delta d/d$ соответствует фазе предвыделения из Рэ фазы когерентно связанных с ней кластеров фазы P_1, минимум соответствует фазе отделения последних от матрицы. Внутри двухфазной МО Рэ+P_1 $\Delta d/d$ не изменяется, а увеличение $\Delta d/d$ с ростом x в трехфазной МО должно привести к появлению максимума на границе этой области и двухфазной - $P_{1+}P_2$. В данном случае максимум $\Delta d/d$ соответствовал бы зарождению в области сосуществования P_1 и P_2 фаз кластеров Рэ фазы и их выделению в самостоятельную фазу в трехфазной МО.

На рис. 5б представлены зависимости измеренной, рентгеновской и относительной плотностей керамик от x, видно, что наибольших значений плотности достигают в

морфотропной области. Падение измеренной плотности при x=0.20 может быть связано с тем, что граница между областями P_2+P_1 и P_2 проходит ближе к этому составу.

Таблица 1. Фазовый состав, симметрия и параметры перовскитной ячейки твердых растворов $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$.

Шифр	***x***	**Фазовый состав**	**Симметрия**	***a*, Å**	***b*, Å**	**α/β, угл. град.**	***V*, Å^3**	**$\Delta d/d \times 10^3$**
$BiFeO_3$	0	9 (25-1-40) 8 (2-4-9)	Рэ	3.9638		89.44	62.280	1.4
25 ТС	0.025	20(25-1-40) 10(2-4-9)	Рэ	3.9598		89.47	62.090	1.35
26 ТС	0.05	12(25-1-40) 12(2-4-9)	Рэ	3.9563.		89.47	61.926	1.48
27ТС	0.075	11(25-1-40) 8(2-4-9)	Рэ	3.9546		89.47	61.844	2.11
28 ТС	0.09	10(25-1-40) 6(2-4-9)	Рэ+ следы P_1*	3.9516		89.51	61.707	1.76
29 ТС	0.10	6 (25-1-40) 5 (2-4-9)	82Рэ + 18 P_1	3.9508		89.55	61.669	1.97
30 ТС	0.11	4 (25-1-40) 2 (2-4-9)	85Рэ+15 P_1	3.9507		89.54	61.664	1.95
31 ТС	0.12	5(25-1-40) 2 (2-4-9)	75Рэ+25P_1+ следыP_2**	3.9485		89.53	61.559	2.18[2]
32 ТС	0.13	чистый	75Рэ+25(P_1+P_2)	3.9470		89.53	61.494	2.53
33 ТС	0.14	3 (25-1-40)	35Рэ+ 35P_1+ 30P_2	3.957 3.962 3.924	 *c*=3.926 3.918	89.50 91.92	61.94 61.62 60.31	
34 ТС	0.15	3 прим. ?	30P_1+ 70 P_2	3.9095	3.9102	92.0	59.729	
35 ТС	0.175	чистый	~27 P_1+ 100P_2	3.9214	3.9150	91.87	60.170	
36 ТС	0.2	6 $Gd_3Fe_5O_{12}$[1]	100 P_2 + ~25 P_1	3.9114	3.9061	92.0	59.723	

*P_1 – ромбическая фаза типа $PbZrO_3$.

**P_2 – ромбическая фаза типа $GdFeO_3$.

[1] Куб – *a*=12.548 (PDF set 13,card 327).

[2] Наложение линий разных фаз, поэтому $\Delta d/d$ не отражает именно микронапряжения.

Таблица 2. Экспериментальная, рентгеновская и относительная плотности твердых растворов $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$

Шифр	***x***	**$\rho_{эксп}$**	**$\rho_{рентг}$**	**$\rho_{отн}$**
$BiFeO_3$	0	7.55	8.37	91.21
25 ТС	0.025	7.28	8.38	86.88
26 ТС	0.05	7.44	8.37	88.93
27ТС	0.075	7.57	8.34	90.74
28 ТС	0.09	7.57	8.34	90.77
29 ТС	0.10	7.59	8.33	91.10
30 ТС	0.11	7.66	8.32	92.09
31 ТС	0.12	7.73	8.32	92,93
32 ТС	0.13	7.70	8.31	92.63
33 ТС	0.14	7.75	8.33	93.02
34 ТС	0.15	7.75	8.53	90.86

35 ТС	0.175	7.78	8.43	92.28
36 ТС	0.2	7.14	8.46	84.42

На рис. 6. показаны фотографии микроструктуры изученных объектов модифицированным $BiFeO_3$ (базовым соединением) примесных фаз, как сопутствующих образованию чистого $BiFeO_3$, так и связанных с присутствием Gd.

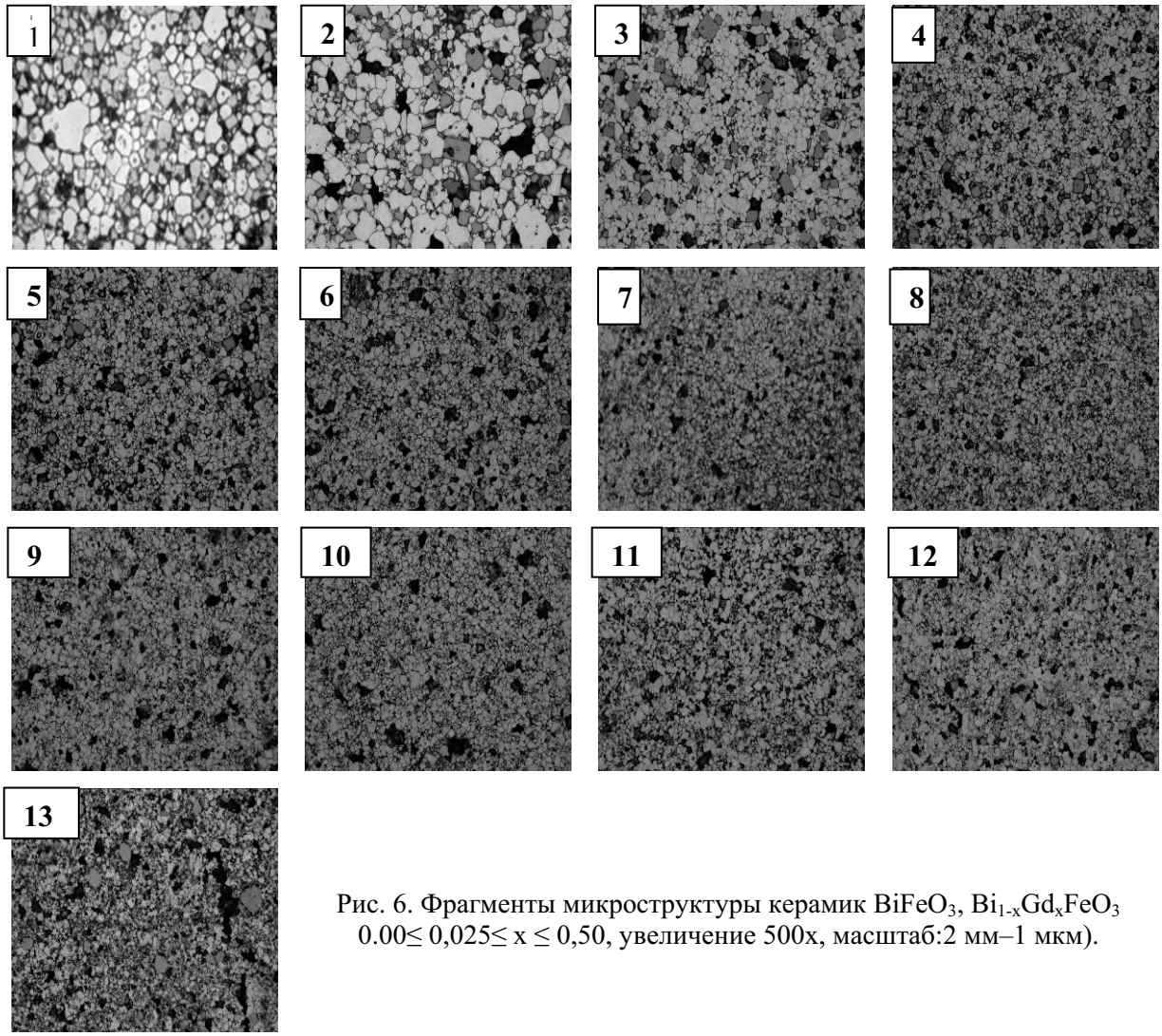
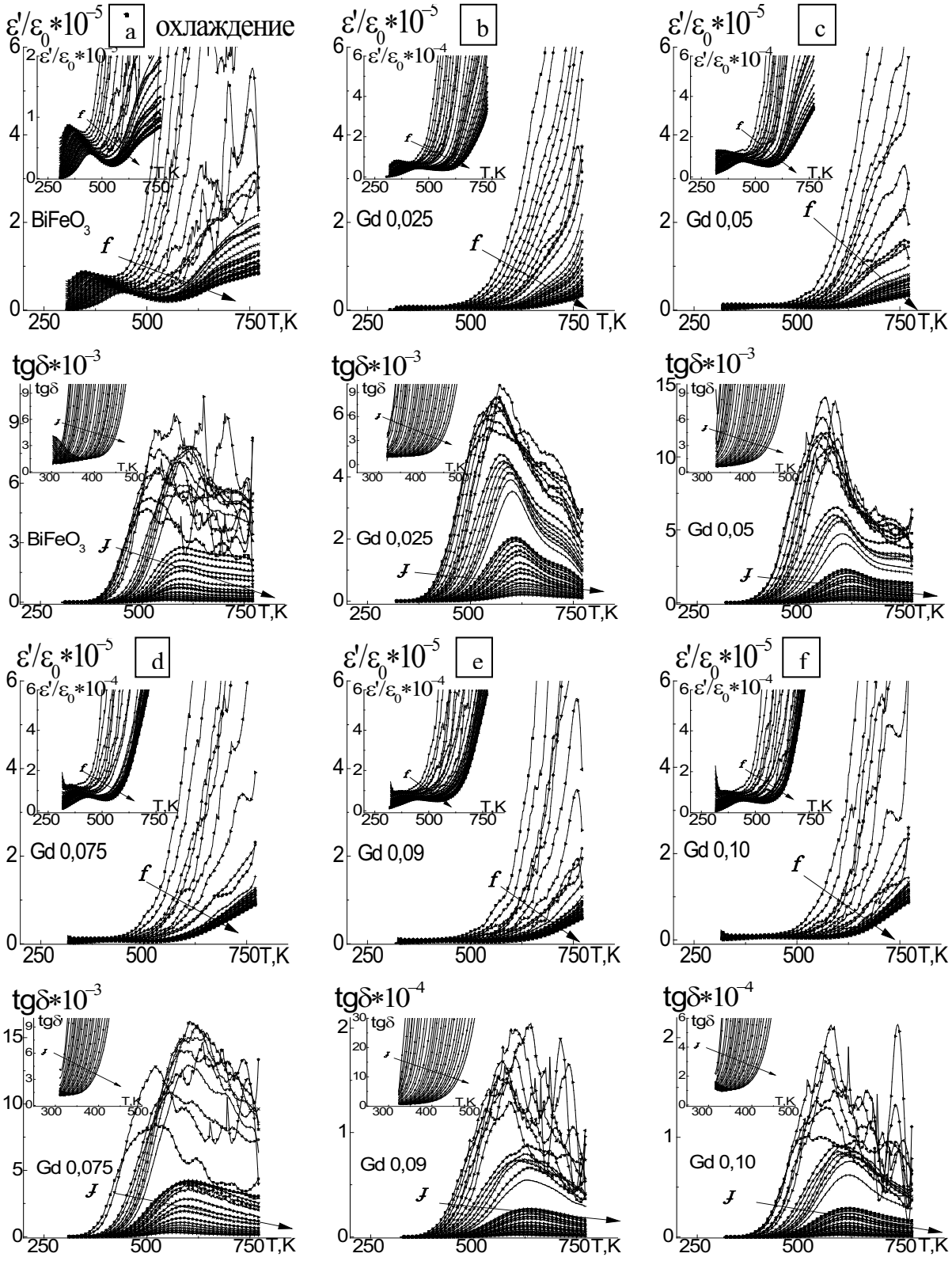


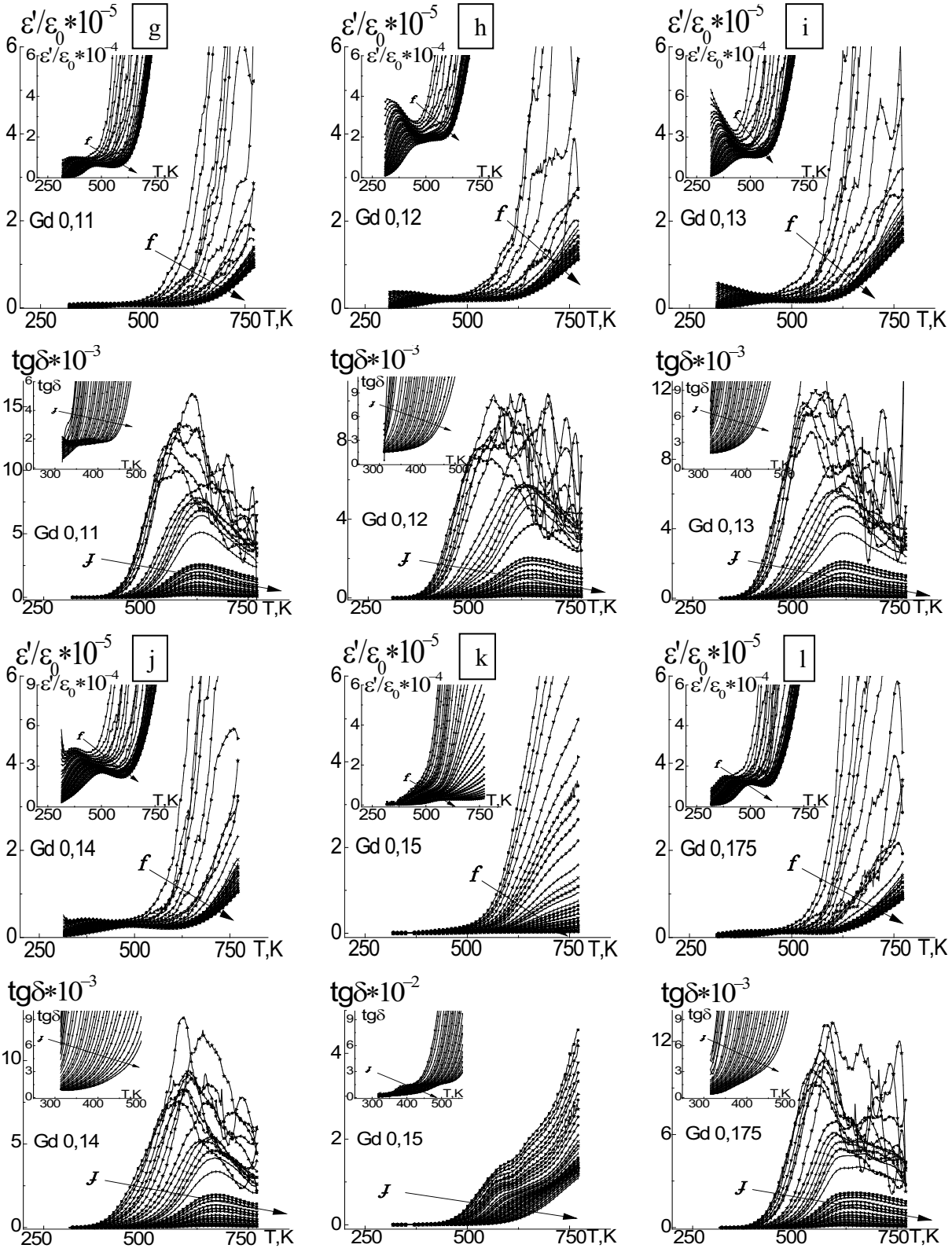
Рис. 6. Фрагменты микроструктуры керамик $BiFeO_3$, $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ 0.00≤ 0,025≤ x ≤ 0,50, увеличение 500х, масштаб:2 мм–1 мкм).

На рис. 7 показаны диэлектрические спектры Bi_{1-x} Pr_xFeO_3 (х 0.00≤ 0,025≤ x ≤ 0,50, Δx = 0.05÷0,10).

Анализ полученных результатов показал, что рассматриваемые зависимости испытывают аномалии двух типов. Первая – в области температур (300–450)К на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0$, вторая – в области (500–650)К на зависимостях tgδ. Обе имеют вид сильно дисперсионных максимумов, имеющих релаксационный характер. При этом увеличение концентрации РЗЭ приводит к усложнению регистрируемых диэлектрических спектров (их смещению, размытию, усилению дисперсии, формированию дополнительных аномалий – слабовыраженных максимумов на кривых tgδ(T).

Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [11-14] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.


ε'/ε0*10-5
a
охлаждение
BiFeO3
f
T,K
250
500
750
b
Gd 0,025
c
Gd 0,05
tgδ*10-3
tgδ
J
d
Gd 0,075
e
Gd 0,09
f
Gd 0,10
ε'/ε0*10-4
tgδ*10-4


ε'/ε0*10-5
g
ε'/ε0*10-4
f
T,K
Gd 0,11
tgδ*10-3
tgδ
J
Gd 0,11
h
Gd 0,12
tgδ*10-5
Gd 0,12
i
Gd 0,13
Gd 0,13
j
Gd 0,14
tgδ*10-3
Gd 0,14
k
Gd 0,15
tgδ*10-2
Gd 0,15
l
Gd 0,175
Gd 0,175

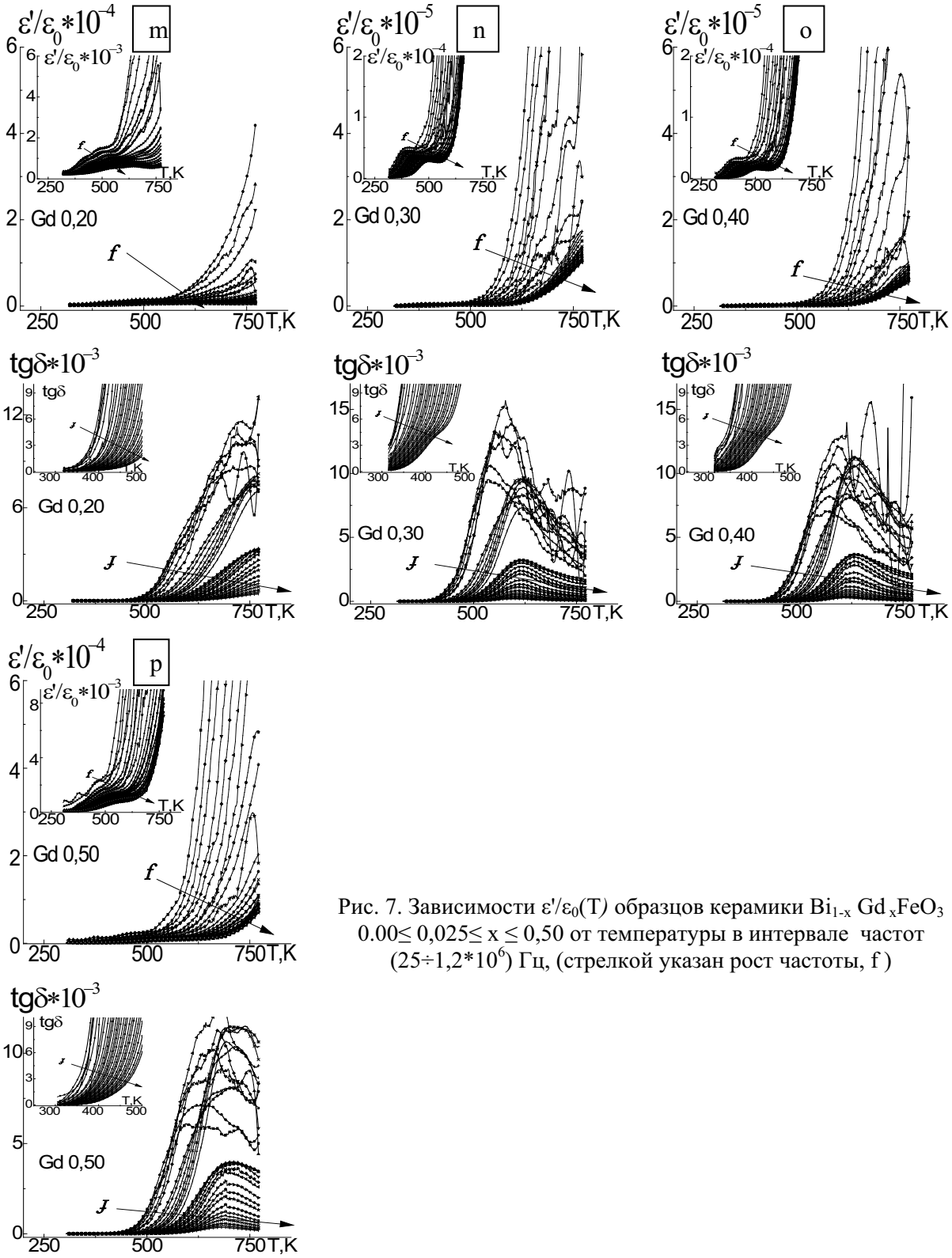


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ образцов керамики $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ $0.00 \leq 0{,}025 \leq x \leq 0{,}50$ от температуры в интервале частот $(25 \div 1{,}2*10^6)$ Гц, (стрелкой указан рост частоты, f)

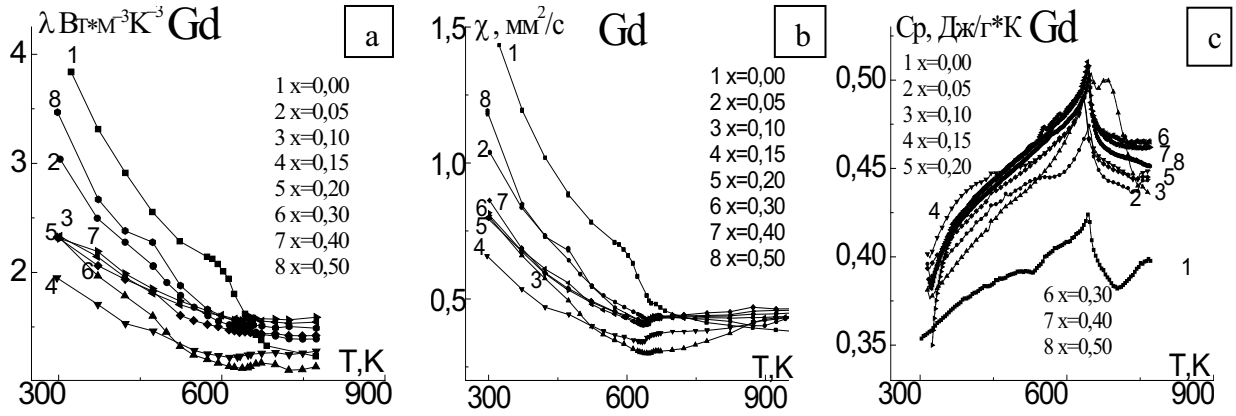


Рис. 8. Зависимости теплопроводности, λ, температуропроводности, χ, теплоемкости, C_p керамики ТР Bi_{1-x} Gd_xFeO_3; (x=-0.00-0.05-0.50) от температуры.

Зависимости теплофизических характеристик от концентрации вводимых модификаторов традиционны с минимумами и максимумами [15,16] вблизи температуры Нееля ($T_N \sim 643$K).

Заключение

Полученные результаты необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа $BiFeO_3$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и измерительной аппаратуры ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Соглашение № 14.575.21.0007 (ФЦП), Договор № 14.Y30.15.3232-МК (Грант Президента РФ).

Список цитированной литературы

1. Weiwei Hu, Yan Chen, Hongming Yuan, Guanghua Li, Yu Qiao, Yuanyuan Qin, and Shouhua Feng. Structure, Magnetic, and Ferroelectric Properties of Bi1-xGdxFeO3 Nanoparticles.\\ J. Phys. Chem. C. 2011, 115, 8869–8875.

2. Sakar Mohan, Balakumar Subramanian, Indranil Bhaumik, Pradeep Kumar Gupta and Sellamuthu N. Jaisankar Nanostructured $Bi_{(1-x)}Gd_{(x)}FeO_3$ – a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity. // RSC Advances 2014. 4/ 16871-16878.

3. О.С. Мантыцкая, И.О. Троянчук, Карпинский Д.В., С.Н. Пастушонок Кристаллоструктурные и магнитные свойства твердых растворов на основе $BiFeO_3$, легированных редкозе мельными элементами. e107_files/mono/book2009_pdf/1st

4. V.A. Khomchenko, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann,D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, J. M. Vieira and A. L. Kholkin. Effect of Gd substitution on crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$. // Acta Materialia. 57 (2009) 5137-5145.

5. V.A Khomchenko, V V Shvartsman, P Borisov, W Kleemann,D A Kiselev, I K Bdikin, J M Vieira and A L Kholkin. Crystal structure and magnetic properties of $Bi_{0.8}(Gd_{1-x}Ba_x)_{0.2}FeO_3$ (x = 0, 0.5, 1) multiferroics. //J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 045418 (6pp).

6. S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe. Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline $BaTiO_3$ particles.// Physical Review B (2000) 62. № 5. P. 3065-3070.

7. B. Jiang, J.L. Peng, L.A. Bursill. Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of $PbTiO_3$ // J. of Applied Physics (2000) 87. № 7. P. 3462-3467.

8. Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.

9. В.П. Нагорнов. Аналитическое определение параметров субструктуры деформированных поликристаллов в рентгеновском методе аппроксимации с использованием функций Коши. // Ленинград. «МАШИНОСТРОЕНИЕ». Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1982. Вып. 28. С. 67-71.
10. Г.Б. Бокий Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954).
11. Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. № 13. С. 54-61.
12. Павелко А.А., Андрюшин К.П., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Хасбулатов С.В., Алешин В.А., Шилкина Л.А. Фазовое и зеренное строение, диэлектрические и теплофизические свойства магнитоэлектрических твердых растворов системы $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14. № -2. С. 163-166.
13. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Бакмаев А.Г., Алешин В.А., Омаров З.М. Фазовые переходы, теплофизические свойства и диэлектрическая спектроскопия феррита висмута с малоразмерными РЗЭ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 20. С. 142-146.
14. Павелко А.А., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Резниченко Л.А. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства нового поколения мультифункциональных экологически чистых магнитоэлектрических материалов на основе феррита висмута // Экология промышленного производства. 2015. № 1 (89). С. 47-53.
15. Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Резниченко Л.А. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 8. С. 541-543.
16. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ // ФТТ. 2009. Т 51. №6. С. 1123-1126.

ПРЯМОЙ МЭ-ЭФФЕКТ В ТРЕХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ-КОМПОЗИТОВ Ni-ЦТС-Pt.

[1]И.К. Камилов, [1]А.А. Амиров, [1]Д.М. Юсупов, [2]А.М. Исмаилов, [3]И.А. Вербенко

[1]Институт физики Дагестанского Научного Центра РАН, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94

[2]Физический факультет Дагестанского Государственного Университета, г. Махачкала, ул. Дзержинского, 12

[3]НИИ физики Южного Федерального Университета, г. Ростов-на-Дону, ул. Стачки, 194

amiroff_a@mail.ru

Для трехслойных структур мультиферроиков-композитов были выполнены измерения прямого МЭ-эффекта по напряжению. В области 83,6 kHz соответствующей частоте резонанса для всех образцов было обнаружено аномальное увеличение МЭ-эффекта. Максимальное значение эффекта составило 22 mV/cm*Oe для образца Ni-PZT-Pt с толщиной никелевого слоя 1,8 мкм, что является хорошим показателем, учитывая, что подмагничивающее поле было равно нулю. Аномалии имеют нелинейную природу и зависят от толщины и технологии нанесения магнитострикционных слоев.

DIRECT ME-EFFECT IN THREE-LAYER Ni-PZT-Pt MULTIFERROIC COMPOSITES

[1]I.K. Kamilov, [1]A.A. Amirov , [1]D.M. Usupov, [2]A.M. Ismailov, [3]I.A. Verbenko

[1]Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 94 Yaragskogo Street, Makhachkala, Russia

[2]Department of Physics of Dagestan State University, 12 Dzerghinskogo Street, Makhachkala, Russia

[3]Department of Physics of South Federal University, 194 Stachki Street, Rostov-na-Donu, Russia

The measurements of direct ME-effect for three-layer multiferroic composites of Ni-PZT-Pt were performed. A resonance significantly nonlinear increasing of the ME-coefficient was observed at a frequency 83,6 kHz in zero bias magnetic fields. The maximum of ME-coefficient under resonance is 22 mV/cm*Oe in 20 Oe alternating and zero bias magnetic fields. This corresponds to the giant magnetoelectric effect at room temperature for such types of systems. The dependence of ME-coefficient from thickness of Ni film also was observed.

Мультиферроики-композиты представляющие собой магнитострикционно-пьезоэлектрические структуры в последнее время исследуются достаточно активно, благодаря высокими по сравнению с однофазными мультиферроиками значениями магнитоэлектрического эффекта [1,2]. Механизм возникновения МЭ эффекта в таких структурах отличается от природы магнитоэлектрического взаимодействия в однофазных мультиферроиках и обусловлен взаимодействием магнитострикционных и пьезоэлектрических фаз. В зависимости от условий получения, выделяют смесевые, слоистые и стержневые МЭ-композиты. Слоистые композиты демонстрируют более высокие значения МЭ-эффекта благодаря однородности фаз без их взаимного легирования, плохой проводимости и отсутствию токов проводимости по сравнению со смесевыми композитами. От стержневых (столбчатых) их отличает более простая технология получения. Соединения на основе цирконата титаната свинца являются одними их наиболее простых и удобных материалов, которые используют в качестве пьезоэлектрической компоненты в мультиферроиках-композитах. ЦТС достаточно хорошо изучен, прост в получении и демонстрирует хорошие

диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. В литературе имеется достаточное количество работ по исследованию МЭ-эффекта в слоистых композитах [3,4]. Особое внимание уделено изучению МЭ-эффекта в переменных магнитных полях на различных частотах модуляции. Для МЭ-композитов характерно резонансное увеличение МЭ-коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса, в области низких частот величина эффекта практически не зависит от частоты. Интересные результаты по исследованию частотной зависимости МЭ-эффекта получены в работе [5], в которой обнаружено резонансное увеличение МЭ-коэффициента на частоте равной половине антирезонанса, с амплитудой пропорциональной квадрату напряженности переменного магнитного поля. Кроме того, это эффект наблюдается и в нулевом подмагничивающем поле. Следует также отметить, что получение слоистых композитов путем склеивания магнитострикционного и пьезоэлектрического слоя ухудшает МЭ-эффект и для усиления эффекта применяют технологию распыления слоев. С учетом этих особенностей, нами в качестве объектов для исследования МЭ-свойств были выбраны трехслойные структуры на основе цирконата титана свинца Ni-ЦТС19-Pt. (Ni-PZT-Pt).

Образцы композитов Ni-PZT-Pt были получены в атмосфере аргона при давлении около $3*10^{-3}$Торр путем магнетронного распыления мишеней Ni и Pt на предварительно поляризованный диск ЦТС-19 толщиной d=1 мм и диаметром 10 мм. Напыление слоев Ni и Pt было проведено путем подбора оптимальных рабочих условий (температура распыления, время, давление). В результате серии экспериментов были получены образцы с различными толщинами слоев Ni и Pt. МЭ - эффект измерялся путем измерения переменного напряжения возникаемого на концах образца при его внесении в переменное магнитное и постоянное подмагничивающее поле. В нашем случае постоянное подмагничивающее поле было равно нулю. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 20 Ое и создавалась катушками Гельмгольца, куда помещались исследуемые образцы. Во избежание короткого замыкания между напыленными проводящими слоями, которые одновременно являлись и электродами, боковая поверхность образцов шлифовались мелкозернистой наждачной бумагой. В работе изучался поперечный МЭ-эффект, при котором вектор магнитной индукции переменного и постоянного магнитного поля перпендикулярен вектору поляризации пьезоэлектрического слоя композита. Величина поперечного МЭ -эффекта оценивалась исходя из выражения для МЭ-коэффициента по напряжению согласно формуле:

$$\alpha = dU/(d \cdot dH\tilde{}),$$

где dU-переменное напряжение, генерируемое на концах образца; d- толщина пьезоэлектрического слоя образца; dH˜- напряженность переменного магнитного поля.

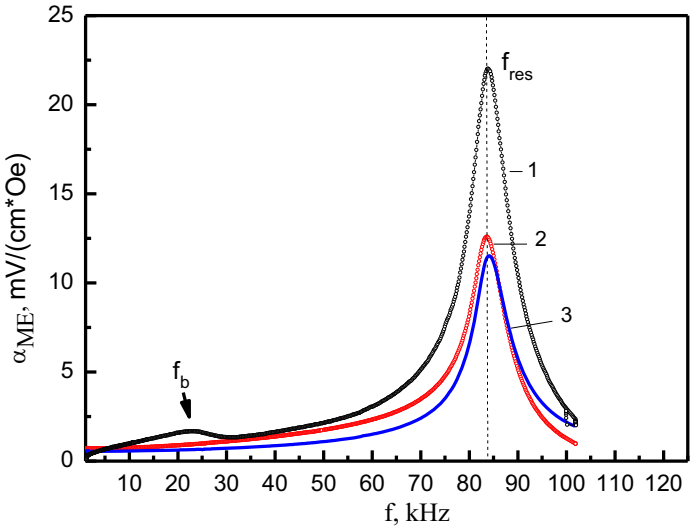


Рис.1. Частотная зависимость МЭ-эффекта по напряжению для образов Ni-PZT-Pt (1-Ni-PZT-Pt с толщиной Ni слоя 1,8 мкм; 2- Ni-PZT-Pt с толщиной Ni слоя 1,4 мкм; 3- Ni-PZT-Ni с толщиной Ni слоев 1,8 мкм

На рис.1. представлены результаты измерений поперечного МЭ-коэффициента в зависимости от частоты модуляции магнитного поля для образцов с различной толщиной магнитострикционного слоя (1-Ni-PZT-Pt с толщиной Ni слоя 1,8 мкм; 2- Ni-PZT-Pt с толщиной Ni слоя 1,4 мкм; 3- Ni-PZT-Ni с толщиной Ni слоев 1,8 мкм) в нулевом подмагничивающем поле. Как видно, для всех образцов в области 83,6 kHz наблюдаются резонансный максимум, который соответствует электромеханическому резонансу и величина амплитудного значения

МЭ-коэффициента для исследованных образцов отличаются. Рост МЭ-коэффициента с увеличением толщины магнитострикционного слоя, соответствует теории описанной в работе [6] и связан с выражением для МЭ-коэффициента по напряжению полученным путем решения совместного уравнения по электростатики, магнитостатики и эластодинамики [7]. В случае образца, с напылением Ni по обеим граням, МЭ-коэффициент уменьшается, что может быть связано с противоположным направлением вектора поляризации, генерирующемся за счет магнитострикции каждого из магнитострикционных слоев. Полной компенсации МЭ- сигнала в этом случае не наблюдается за счет неоднородной адгезии слоев и разной их толщины. Наличие небольшой аномалии МЭ-коэффициента на частоте f_b, может быть связан с нелинейным низкочастотным МЭ-резонансом, на частоте примерно в два раза меньше f_{res}, который наблюдался в работе [5]. Отсутствие острого пика может быть связано с малой толщиной, плохой адгезией и неоднородностью магнитострикционного слоя Ni, которые могут повлиять на упругую податливость и диэлектрическую проницаемость композита.

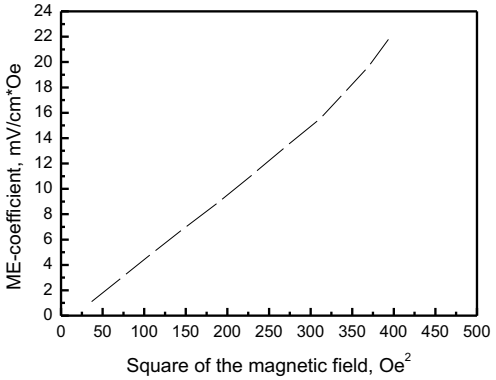


Рис.2. Зависимость резонансного значения МЭ-эффекта от квадрата напряженности магнитного поля модуляции для образца 1

На рис.2. приведена зависимость резонансного значения МЭ-эффекта от величины переменного поля для образца 1. Как видно из рис.2., наблюдается квадратичная зависимость эффекта, от напряженности переменного магнитного поля, что указывает на нелинейность резонансного возбуждения электрического поля посредством переменного магнитного поля.

1. J. Van Suchtelen // Philips Res. Rep. 1972. V. 27. P. 28
2. Bichurin M. I., Filippov D. A. et. al.// Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 132408
3. Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 7681
4. Филиппов Д.А, Бичурин М.И. и др.// Письма в ЖТФ, 2004, Т. 30, Вып. 1. С.15
5. Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Фирсова Т.О. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 6. С.11
6. Филиппов Д.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. С.1082
7. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е и др. // ФТТ. 2015. Т.57. Вып. 7. С.1349

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
Golovatyi 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
Pustovaya L.E. 1.25
Бауэр Т.В. 2.66
Бакмаев А.Г. 2. 333, 343, 350
Баян Е.М. 2.47
Беда А.А. 1.44
Бикяшев Э.А. 2.172
Блохин Э.Е. 1.72
Боброва И. А. 1.280
Богатин А.С. 1.75, 205, 289, 2.151
Богатина В.Н. 1.75
Богомолов А.С. 1.267, 271
Бородин В.З. 1.183, 191
Буланова А.Л. 1.75, 289
Бунина О.А. 1.80
Бураева Е.А. 1.97, 155, 164, 179, 199, 236, 263, 2.91,
Бурховецкий В.В. 2.127
Буш А.А. 2.87, 224
Вайнштейн Э.Ф. 1.84
Вальков В.В. 1.90, 93
Валькова Т.А. 1.90
Васильев В.П. 1.97
Вербенко И.А. 1.1, 101, 138, 168, 2.123, 148, 161, 165, 169
Виноградов В.В. 2.329
Виноградов Н.В. 2.329
Верхотуров А.Д. 1.296
Власенко В.Г. 1.195, 2.56, 59, 144
Волков А.В. 2.282
Гавриляченко В.Г. 1.205
Гавриляченко Т.В. 1.205
Гаджиев Г.Г. 1.114, 2. 333, 343, 350
Гамидов В.А. 2.131
Гегузина Г.А. 1.122, 126, 131
Глазов С.Ю. 1.135
Глазунова Е.В. 1.138
Голованова А.А. 1.148
Горбенко Е.Е. 1.144
Гофман В.Р. 1.148
Ашкин Т. 2.66
Бабанских В.А. 1.183, 191
Грицких А.В. 1.151
Гуфан М.А. 2.1, 10
Гуфан Ю.М. 2.1, 10, 127
Давыденко А.М. 1.97
Даниэль Ф. 2.322
Дергачева Е.В. 1.97, 155, 179, 199, 236, 263, 2.91
Дмитриев В. П. 2.87
Дмитриева Н.В. 1.331
Днепровский В.Г. 1.210
Долгополов А.В. 1.155
Дохоян О. В. 1.275
Дудкина С.И. 1.101, 159, 168, 2.169, 295
Еремкин В.В. 1.183
Ермаков И.А. 1.164
Жарких Л.А. 1.84
Закриева М.С. 1.168
Заруднев А.А. 1.179
Заставной А.В. 1.258
Захаров Ю.Н. 1.183, 191
Захарченко И.Н. 1.228
Зейлингер С.А. 1.39
Зинченко С.П. 1.228
Злотников А.О. 1.93
Зубков С.В. 1.195
Зуева М.Ю. 1.66
Иванов Е.С. 1.199
Игнатова Ю.А. 1.75
Илясов В. В. 2.238, 242
Ирха В.А. 1.203
Кабиров Ю.В. 1.49, 205, 231, 2.197
Калинчук В.В. 2.305
Карапетьян Г.Я. 1.21
Каспржицкий А.С. 2.322
Касумов Ю.Н. 1.224
Кизилькайя Р. 2.66

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Гравнек В.В. 1.313, 320
Гринь П.Г. 2.295
Китаев В.В. 2.127
Князева Я.С. 1.80
Ковригина С.А. 1.75
Ковтун А.П. 1.227, 228
Козаков А.Т. 1.183
Козинкин А.В. 2.56, 59, 144
Козленко А.С. 2.36
Колесников В.Ю. 1.236
Комиссарова О.А. 1.240, 2.36
Коневцов Л.А. 1.296
Константинов Г.М. 1.138, 246, 250, 2.184, 190
Константинова Я.Б. 1.25
Королева М.С. 1.254
Король В.М. 1.258
Коростий М.А. 2.172
Коротков П.К. 1.224
Краснякова Т.В. 2.85
Кубрин С.П. 2.15
Кубрина В.К. 1.97
Кузьмичев И.С. 1.263
Куприна Ю.А. 1.80
Куприянов М.Ф. 1.49, 231, 2.197, 282
Кутепов М.Е. 1.228
Лазоренко Г.И. 2.322
Леви М.О. 1.267
Леви Г.Ю. 1.271
Левченко Г.Г. 2.127
Лисневская И. В. 1.275, 280, 284, 2.17
Луговая М.А. 2.236
Лукьянов Б.С. 1.240, 2.36
Лукьянова М.Б. 1.240, 2.36
Лунина М.Л. 1.40
Лупейко Т.Г. 1.43, 47, 49
Лутохин А.Г. 1.183, 191
Лыжов В.А. 1.271
Лянгузов Н.В. 1.205, 2.228
Магомадов Р.М. 2.53
Киселева Л.И. 2.118
Кисель Н.Г. 2.127
Макарьев Д.И. 2.326
Максимова А.В. 2.56, 59
Малай В.И. 2.36
Малыхин А.Ю. 2.62
Мальцев Ю.Ф. 1.191
Манджиева С.С. 2.66, 246
Мануилов М.Б. 1.39, 44
Мараховский В.А. 2.70
Мараховский М.А. 2.70
Мархиева А.Х. 2.53
Маштыкова Л.Ю. 2.246
Медведев Б.С. 1.205
Медведева Е.С. 2.49
Медведева О.И. 2.47
Миллер А.И. 2.75
Минкина Т.М. 2.66, 246, 301
Митченко С.А. 2.85
Михейкин А. С. 2.87
Мицкан В.А. 1.90
Москалев Н.Н. 2.91
Муковнин А.А. 2.95, 98
Муханов Е.Л. 1.240, 2.36
Мягкая К. В. 2.17, 20
Нагаенко А.В. 2.62, 101
Назаренко А.В. 2.123
Наскалова О.В. 2.10
Немыкин В.В. 2.62
Нестеров А.А. 2.70
Нефедов В.С. 1.97, 155, 179 199, 236, 263, 2.91
Никитенко Д.В. 2.85
Новакович А.А. 2.10
Нойкин Ю.М. 1.39, 44
Носаева Т.А. 1.114
Ожогин И.В. 1.240, 2.36
Омаров З.М. 1.114, 2. 333, 343, 350
Орлович-Леко Р. 2.246
Павелко А.А. 1.39, 183, 191, 2.184, 190, 333, 343, 350

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Магомедов М.М. 1.114
Мазур А.С. 2.127
Паринов И.А. 1.210, 2.271
Пащенко А.В. 2.127
Пащенко А.С. 2.131
Пащенко В.П. 2.127
Петрова Г.Г. 1.97
Пийр И.В. 1.254
Пилипенко Е.А. 1.144
Письменова Н.Е. 2.127
Подсухина С.С. 2.144
Подчерняева И.А. 1.296
Половинкин Б.С. 2.148
Понежев М.Х. 1.224
Привалов Е.Е. 1.289, 2.151
Привалова Т.Ю. 1.289, 2.151
Прокопенко В.К. 2.127
Пугачёв А.Д. 1.24
Раевская С.И. 1.80
Раевский И.П. 1.80, 2.155
Разумовская ОН. 1.53, 59, 66, 168, 2.295
Ревенко Ю.Ф. 2.127
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
Решетникова Е.А. 2.172
Рожков Е.В. 2.271
Рудская А.Г. 1.49, 231, 2.197, 282
Рудский Д.И. 2.282
Рыбянец А.Н. 1.246, 250, 2.326
Рюш И.О. 2.172
Садыков Х.А. 2.184, 190, 317
Сатулова Е.В. 2.197
Севастьянов Б.Я. 2.118
Сильчева А.Г. 2.127
Ситало Е.И. 1.8
Скиданенко А.В. 2.203
Скрылёв А.В. 2.62
Смотраков В.Г. 1.183, 2.15
Павленко А.В. 1.138, 228, 2.15, 118, 123, 317
Панич А.Е. 2.62, 70
Сташенко В.В. 1.164, 236, 2.123
Сушкова С.Н. 2.66
Сыродоев Г.А. 2.114
Таланов В. М. 1.334, 2.87, 95, 98, 213
Таланов М.В. 2.206, 209, 213, 330
Телегин А.В. 2.127
Титов В.В. 2.155, 218
Титов С.В. 2.155, 218
Толмачев Г.Н. 1.228, 2.118
Толстунов М.И. 2.172
Торгашев В. И. 2.87, 224, 228
Троицкая Е.П. 1.144
Троценко В.Г. 2.224, 228
Тузова Л.В. 2.329
Тузов О.Л. 2.329
Турик А.В. 1.75
Турченко В.А. 2.127
Тюрин Р.В. 2.36
Умхаева З.С. 2.232
Фам Д. К. 2.238, 242
Федоров Ю.А. 2.301
Хасбулатов С.В. 1.114, 2.333, 343, 350
Хасцаев Б.Д. 1.224
Хачиров Р.А. 1.224
Чаплин В.А. 1.164, 236
Чаплыгин В.А. 2.246
Чебаненко В.А. 1.191, 2.271
Чеботарев С.Н. 2.25
Чернышков В.А. 2.317
Чиркова Д.В. 2.49
Шаховой Р.А. 2.305
Шевцов С. Н. 2.271
Шевцова С.И. 2.15, 218
Шевчук А.В. 2.282
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	УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ М.А. Гуфан	1
2	О ЗАВИСИМОСТИ ЧИСЛА СТРУКТУРНО ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ. М.А. Гуфан, Ю.М. Гуфан, О.В. Наскалова, А.А. Новакович	10
3	СТРУКТУРА, ДИЭЛЕТКРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $0.05BiFeO_3$-$0.95PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ С.П. Кубрин, А.В. Павленко, В.Г. Смотраков, В.В. Ерёмкин, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова, Л.А. Резниченко	15
4	ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕРЖНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ 50 об.% ЦТС-36 – 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ Лисневская И.В., Мягкая К.В.	17
5	ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВЫХ ДВУХФАЗНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ «НИОБАТ ЛИТИЯ-НАТРИЯ-КАЛИЯ – МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ» Лисневская И.В., Мягкая К. В.	20
6	NEW COMBINATIONAL METHOD FOR NONINVASIVE TREATMENTS OF SUPERFICIAL TISSUES FOR BODY AESTHETICS APPLICATIONS M.A. Lugovaya, A.N. Rybyanets	24
7	MEASUREMENTS OF COMPLEX PARAMETERS USING DIFFERENT VIBRATIONAL MODES OF POROUS PIEZOCERAMICS M.A. Lugovaya, A.A. Naumenko, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets	28
8	MEASUREMENT METHODS OF PIEZOELECTRIC MATERIALS AND DEVICES M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, T.V. Rybyanets, G.M. Konstantinov, A.N. Rybyanets	32
9	ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРОПИРАНОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОСНОВЫ СВЕТО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ М.Б. Лукьянова, И.В. Ожогин, Б.С.Лукьянов, О.А. Комиссарова, Р.В. Тюрин, Е.Л. Муханов, А.Д. Пугачев, А.С. Козленко, В.И. Малай, Ю.А. Щекина	36
10	ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GaInSbAsPBi/GaSb М.Л. Лунина	40
11	ИННОВАЦИОННЫЙ РЕСУРС НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ Т.Г. Лупейко	43
12	НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА Т.Г. Лупейко, Е.М. Баян, О.И. Медведева	47
13	ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Т.Г. Лупейко, Д.В. Чиркова, Е.С. Медведева	49
14	ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА ZnS В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЛАЗЕРА. Магомадов Р.М., Эмбаева М.З., Мархиева А.Х.	53
15	ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ МАРГАНЦА	56

	А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин	
16	АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА НА МИКРОГРАНУЛАХ АЛМАЗА А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин	59
17	ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ А.Ю. Малыхин, А.Е. Панич, А.В. Скрылёв, А.В. Нагаенко, В.В. Немыкин	62
18	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЛИОРАНТОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАСТЕНИЙ СВИНЦОМ С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, М.Ю. Зуева, Т.В. Бауэр, С.Н. Сушкова, Р. Кизилькайя, Т. Ашкин	66
19	ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ СТЕКЛОДОБАВОК М.А. Мараховский, А.Е. Панич, А.А. Нестеров, В.А. Мараховский	70
20	ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, РЕЛАКСОРОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНОАКТИВАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИХ А.И. Миллер	75
21	МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, Д.В. Никитенко	85
22	НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ А. С. Михейкин, В. П. Дмитриев, В. И. Торгашев, Ю. И. Юзюк, В. М. Таланов, А.А. Буш	87
23	ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – ОБЪЕКТЫ БРИОФЛОРЫ Н.Н. Москалев, Ф.Ш. Арысланова, Е.В. Дергачева, В.С. Нефедов, А.М. Давыденко, С.Р. Аветисян, В.В. Стасов, Е.А. Бураева	91
24	О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ Муковнин А.А., Таланов В.М.	95
25	О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ (KCN)x(KBr)1-x Муковнин А.А., Таланов В.М.	98
26	МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕКСКОЙ КЕРАМИКИ А.В. Нагаенко	101
27	FINITE ELEMENT MODELING OF PIEZOELECTRIC ELEMENTS AND DEVICES A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, A.V. Nasedkin, A.N. Rybyanets	106
28	FREQUENCY DEPENDENCES OF COMPLEX ELASTIC CONSTANTS FOR POROUS PIEZOCERAMICS A.A. Naumenko, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, I.A. Shvetsov, A.N. Rybyanets	110
29	НЕЛИНЕЙНЫЙ ТРАНСПОРТ В СВЕРХРЕШЕТКЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ БИХРОМАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ Т.А. Носаева, Г.А. Сыродоев	114
30	ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНКОК $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 40-500 К А.В. Павленко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев, Л.И. Киселева, Б.Я. Севастьянов	118
31	ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В КЕРАМИКЕ $0.70BiFeO_3$-$0.30PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$	123

	А.В. Павленко, В.А. Сташенко, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко	
32	СТРУКТУРА, ДЕФЕКТНОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, МАГНИТНЫЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.С. Мазур, В.А. Турченко, А.А Шемяков, Н.Е. Письменова, Г.Г. Левченко, В.В. Бурховецкий, В.В. Китаев, Ю.М. Гуфан, А.В. Телегин, Г.Г. Левченко, Н.Г. Кисель, А.Г. Сильчева	127
33	ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ InAs А.С. Пащенко, В.А. Гамидов	131
34	INTERRELATION BETWEEN ULTRASONIC ATTENUATION AND DISPERSION FOR STRONGLY ATTENUATING COMPOSITES E.I. Petrova, A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, A.N. Rybyanets	136
35	CERAMIC MATRIX PIEZOCOMPOSITES FOR BROAD BAND ULTRASONIC TRANSDUCERS E.I. Petrova, A.A. Naumenko, M.A. Lugovaya, A.N. Rybyanets	140
36	АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко	144
37	ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА Б.С. Половинкин, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко	148
38	РЕТРОЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ Е.Е. Привалов, Т.Ю. Привалова, А.С. Богатин	151
39	ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОСТОЯНИЯ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТА НАТРИЯ И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.В. Титов, В.В. Титов, И.Н. Андрюшина, К.П. Андрюшин	155
40	ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ НА СВОЙСТВА НИОБАТНЫХ КЕРАМИК Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко	161
41	РОЛЬ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко	165
42	ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА (Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3 Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина	169
43	ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И СПОСОБА ПОМОЛА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА Е.А. Решетникова, Э.А. Бикяшев, М.А. Коростий, М.И. Толстунов, И.О. Рюш	172
44	NEW COMBINATIONAL METHOD FOR NONINVASIVE TREATMENTS OF SUPERFICIAL TISSUES FOR BODY AESTHETICS APPLICATIONS A.N. Rybyanets	176
45	PIEZOELECTRIC MATERIALS AND PIEZOELEMENTS DESIGN FOR ENERGY HARVESTING DEVICES A.N. Rybyanets	180
46	ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ, МИКРОСТРУКТУРУ И ПЬЕЗООТКЛИКИ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ (Na,K)NbO_3	184

	Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Г.М. Константинов, Л.А. Резниченко	
47	ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТРОВ СИСТЕМЫ (Na,Li)NbO_3 КОМБИНИРОВАННЫМ МОДИФИКАТОРОМ (MnO_2+CuO) Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, Г.М. Константинов, Л.А. Резниченко	190
48	ФАЗЫ ТИПА ПИРОХЛОРА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $BiFeO_3$ – $LiNbO_3$ Е.В. Сатулова, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов	197
49	МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ПРИ ТОЧЕЧНОЙ КОНТАКТНОЙ СВАРКЕ А.В. Скиданенко	203
50	ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{(1-x)}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_zO_3$ Таланов М.В., Резниченко Л.А.	206
51	ФАЗАВАЯ ДИАГРАММА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $xNaNbO_3$-$yKNbO_3$-$zCuNb_2O_6$ Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.	209
52	АТОМНЫЙ ГИПЕР-КАГОМЕ ПОРЯДОК В $Na_3Ir_3O_8$ Таланов М.В., Широков В.Б., Таланов В.М.	213
53	ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ФАЗ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ Pr В КЕРАМИКАХ Bi1-xPrxFeO3 С.В. Титов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, С.И. Шевцова, В.В. Титов, А.П. Ковтун, Л.А. Резниченко	218
54	КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ В.Г. Троценко, В.И. Торгашев, А.А. Буш, Ю.И. Юзюк	224
55	ИССЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ МЕТОДАМИ КРС-СПЕКТРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И СЭМ В.Г. Троценко, В.И. Торгашев, Н.В. Лянгузов, Ю.И. Юзюк	228
56	ЗОННЫЙ МАГНЕТИЗМ КОБАЛЬТОВОЙ ПОДСИСТЕМЫ В СПЛАВАХ $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ З.С. Умхаева	232
57	СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАЛОДЕФЕКТНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК Ti_XC_Y(001) ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА: AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ Д. К. Фам, В. В. Илясов	238
58	УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАЛОДЕФЕКТНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК TI_XC_Y(001) ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА: AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ Д. К. Фам, В. В. Илясов	242
59	PbВ ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ НОВОЧЕРКАССКОЙ ГРЭС В.А.Чаплыгин,Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Л.Ю. Маштыкова, Р. Орлович-Леко	246
60	ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ InAs/GaAs(001) С.Н. Чеботарев, A. Williamson	250
61	NEW METHODS AND TRANSDUCERS DESIGNS FOR ULTRASONIC DIAGNOSTICS AND THERAPY I.A. Shvetsov, S.A. Shcherbinin, N.A. Shvetsova, D.I. Makariev, A.N. Rybyanets	255
62	DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF HIGH TEMPERATURE POROUS PIEZOCERAMICS I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, N.A. Shvetsova, T.V. Rybyanets, A.N. Rybyanets	259

63	ULTRASONIC METHODS FOR PIEZOELECTRIC MATERIALS CHARACTERIZATION N.A. Shvetsova, A.N. Reznitchenko, I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets	263
64	DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF CERAMIC MATRIX PIEZOCOMPOSITES N.A. Shvetsova, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, T.V. Rybyanets, D.I. Makariev, A.N. Rybyanets	267
65	ОПТИМИЗАЦИЯ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ПЬЕЗОПАКЕТНОГО ТИПА С. Н. Шевцов, В.А. Акопьян, Е.В. Рожков, И.А. Паринов, В.А. Чебаненко, C.-C. Yang, C.-Y. Jenny Lee, C.-X. Kuo	271
66	СИСТЕМАТИКА ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРАМ И СВОЙСТВАМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ABO_3 (A – La, Y, Bi; B – Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In) А.В. Шевчук, А.В. Волков, Д.И. Рудский, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов	282
67	О КЛАСТЕРИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ Л.А. Шилкина, П.Г. Гринь, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко	295
68	СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РВ В ПОЧВАХ ПСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ Шипкова Г.В. Федоров Ю.А., Минкина Т.М.	301
69	ВЛИЯНИЕ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ В.Б. Широков, В.В. Калинчук, Р.А. Шаховой, Ю.И. Юзюк	305
70	ELECTROMECHANICAL CHARACTERIZATION OF FERRO- AND PIEZOELECTRIC MATERIALS S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, A.A. Naumenko, A.N. Rybyanets	309
71	HIGH INTENSITY FOCUSED ULTRASOUND TRANSDUCERS: THEORETICAL MODELING AND EXPERIMENTAL STUDY S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, A.A. Naumenko, N.A. Shvetsova, A.N. Rybyanets	313
72	ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДАТЧИКИ ДАВЛЕНИЯ И ДАТЧИКИ ДЕТОНАЦИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЯХ ИМПОРТНОГО И ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВ ОСНОВАННЫЕ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛАХ. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Садыков Х.А., Чернышков В.А.	317
73	DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ МОНОИОННЫХ ФОРМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В.А. Явна, А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, Ф. Даниэль	322
74	РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ЦИФРОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ М.А. Луговая, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, С.А. Щербинин	326
75	СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИДИТА (РЕТРОСПЕКТИВА-СОВРЕМЕННОСТЬ-ПРОГНОЗЫ). ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО ЛИДИТА. СОЗДАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ ЛИДИТА И ГЛАУКОНИТА). ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ОБРАБОТКЕ НИТРАТОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА НАТРИЯ Н.В. Виноградов, В.В. Виноградов, О.Л. Тузова, Л.В. Тузов	329

76	К МЕТОДИКЕ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЕРАМИК Алёшин В.А., Таланов М.В.	330
77	СТРУКТУРА, ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА Bi1-x La xFeO3 x =0.00–0.50 С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко	333
78	ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА Bi1-xPr xFeO3 x =0.00–0.50 С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко	343
79	КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ И ЗЕРЕННЫЙ СОСТАВ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА Bi1-xGd xFeO3 x =0.00–0.50 С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко	350
80	АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	361
81	СОДЕРЖАНИЕ	366
82	ПРИЛОЖЕНИЯ	372

Вместо заключения…, или слова благодарности

Всем участникам Симпозиума - моя искренняя признательность. В это не самое простое для науки время (а оно было когда-то простым?) вы нашли возможность подготовить доклады на наш Симпозиум, прислать представителей своих научных коллективов, высказать массу полезных рекомендаций, связанных с организацией и проведением этого научного форума.

Особая благодарность луганским и донецким ученым – Красняковой Татьяне Вадимовне, Грицких Алексею Владимировичу, Митченко Сергею Анатольевичу – с которыми мы познакомились в Луганске во время нашего с Ильей Вербенко пребывания на региональной научно-практической конференции “Открытые физические чтения”, проводимой Луганским университетом им. Тараса Шевченко в мае 2015 года. Если мы ропщем о трудных временах в науке, то что же говорить нашим коллегам из этих фронтовых городов. И, тем не менее, мы своими глазами видели, что наука не умерла и в этих известных мировых научно-образовательных центрах. И за всем этим – очень молодые люди, преданные своему делу, своим университетам, своим ученикам и Учителям.

Мы рады приветствовать вас на нашей донской земле и благодарны за отклик и приезд на симпозиум. Стабильности и защищенности – этих основных доминант жизни – желаю вам и вашим близким.

В этом году – столетний юбилей нашего Ростовского государственного – Южного федерального университета. Свой симпозиум мы посвящаем этой дате, а также 70-летию Победы нашего народа в Великой Отечественной войне.

Я знаю, что многие участники Симпозиума – дети и внуки тех, кто принес освобождение на нашу родную землю. Участвуя впервые в этом году в шествии Бессмертного полка, я увидела многих из тех, кто стал партнером нашего симпозиума.

Конечно, нелегко быть оптимистом в нынешней ситуации, но, я думаю, надо стараться не жаловаться и помнить: ”то, что у нас есть – это большое счастье” (***Э. Рамазотти***).

Спасибо всем!

Ждем встречи в следующем году! И надеемся, что она состоится!

Председатель организационного комитета четвертого Международного молодежного симпозиума “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)”(“LFPM-2015”).
Доктор физико-математических наук, профессор

Резниченко Л.А.

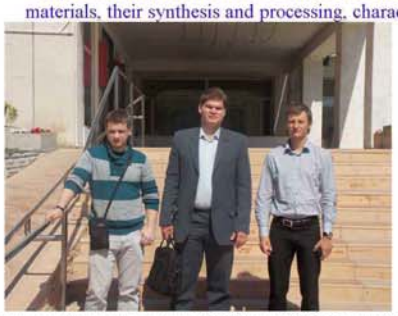
Один год из жизни организаторов симпозиума

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

International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA-2015) devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University (Azov, Russia)

OBJECTIVES OF THE SYMPOSIUM

This symposium continues thematic of the First Taiwanese-Russian Symposium "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (4-6 June, 2012, Rostov-on-Don, Russia), selected reports of which have been published as edited book"Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" by Nova Science Publishers, Inc., New York, and " 2013 International Symposium on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (5-8 June, 2013, Kaohsiung, Taiwan), selected reports of which have been published as Springer Proceedings " Advanced Materials - Physics, Mechanics and Applications "; Heidelberg, New York, Dordrecht, London; 2014 International Symposium on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (27-29 March, 2014, Khon Kaen, Thailand), selected reports of which are published as edited book "Advanced Materials - Studies and Applications" by Nova Science Publishers, New York. PHENMA 2015 is devoted to the celebration of the 100-year anniversary of the Southern Federal University (Russia). As usually, the symposium will present last joined results obtained Taiwanese and Russian scientists. General symposium topics include, but are not restricted to advanced materials, their synthesis and processing, characterization, research methods, and applications



Участники конференции: сотрудники НИИ физики ЮФУ Павленко А.В., Вербенко И.А., Таланов М.В.

Выступление научного сотрудника НИИ физики ЮФУ к.ф.-м.н. Таланова М.В.

Делегация сотрудников ЮФУ с председателем оргкомитета конференции д.ф.-м.н. Париновым И.А.

Работа стендовой сессии

Конкурс «Лучший молодой ученый Южного федерального университета»

От НИИ физики ЮФУ участвовали:

- Павленко А.В. - к.ф.-м.н., зав. лаб. «Лучший молодой ученый» (сотрудник) - 2-е место;
- Абубакаров А.Г. - аспирант 3-го года «Лучший молодой ученый» (аспирант) - 3-е место.

аспирант Абубакаров А.Г. на вручении диплома

к.ф.-м.н., зав. лаб. Павленко А.В. на вручении диплома

«Наши победители»

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ВОЕННО-МОРСКОЙ САЛОН IMDS 2015

1 - 5 июля 2015 г. Россия. Санкт-Петербург.

"Через сотрудничество - к миру и прогрессу!"

Организатор

МИНПРОМТОРГ РОССИИ

Министерство промышленности и торговли РФ

При участии:

Министерство обороны РФ

Министерство иностранных дел

Федеральная служба по военно-техническому сотрудничеству

Правительство Санкт-Петербурга

ОАО "Рособоронэкспорт"

Устроитель:

ЗАО "Морской Салон"

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ПРИВЕТСТВИЯ

ПРИВЕТСТВИЕ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ УЧАСТНИКАМ, ОГАНИЗАТОРАМ И ГОСТЯМ VII МЕЖДУНАРОДНОГО ВОЕННО-МОРСКОГО САЛОНА

Уважаемые друзья!

Приветствую вас на церемонии открытия VII Международного военно-морского салона.

ПРИВЕТСТВИЕ МИНИСТРА ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Д.В. МАНТУРОВА УЧАСТНИКАМ И ГОСТЯМ МЕЖДУНАРОДНОГО ВОЕННО-МОРСКОГО САЛОНА МВМС-2015.

Международный военно-морской салон МВМС-2015, который будет проходить в России, в г. Санкт-Петербурге с 1 по 5 июля 2015 года

В работе прошедшего в г. Санкт-Петербурге с 1 июля по 5 июля VII международного военно-морского салона IMDS-2015 принимала участие делегация представителей Южного федерального университета, в составе:

- *Игорь Маркович – директор-главный конструктор НКБ цифровой обработки сигналов ЮФУ;*
- *Юрий Душенин – главный инженер НКБ цифровой обработки сигналов ЮФУ;*
- *Петр Пивнев – доцент кафедры ЭГА и МТ ИНЭП ИТА ЮФУ;*
- *Анатолий Панич – директор института высоких технологий и пьезотехники;*
- *Юлий Милославский – начальник отдела НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ;*
- *Абу Абубакаров– научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.*

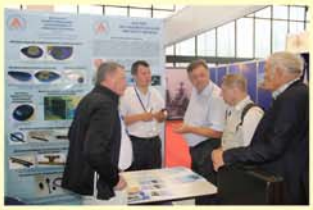
Юрий Душенин – главный инженер НКБ цифровой обработки сигналов ЮФУ

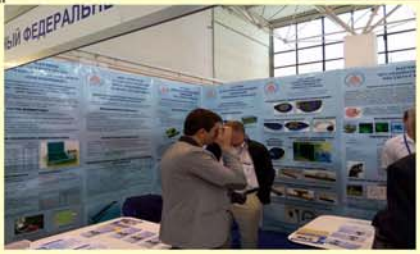
Абу Абубакаров– научный сотрудник НИИ физики ЮФУ

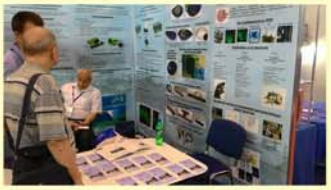
Петр Пивнев – доцент кафедры ЭГА и МТ ИНЭП ИТА ЮФУ

Они представили: локатор препятствий глубоководного носителя (НКБ ЦОС ЮФУ); многолучевой эхолот авиационного базирования (НКБ ЦОС ЮФУ); модуль приемо-излучающего многочастотного тракта гидроакустической аппаратуры (НКБ ЦОС ЮФУ, кафедра ЭГА и МТИНЭП ИТА ЮФУ, НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ); антенны гидролокатора бокового обзора, эхолота, параметрические антенны накачки, антенны с криволинейной поверхностью (кафедра ЭГА и МТ ИНЭП ИТА ЮФУ); переносную аппаратуру автоматизированного контроля работоспособности гидроакустических антенн на объектах «Цензурка -Э» (НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ); пьезоэлектрические материалы,элементы, модули для изделий пьезотехники (НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ); радиопоглощающие материалы (НИИ физики ЮФУ) и макет антенны высокочастотного гидролокатора бокового обзора.

Для гостей и участников салона выступили авиационные группы высшего пилотажа «Русские витязи», «Стрижи», «Русь».







Спонсоры

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МВМС-2015

ВЭБ БАНК РАЗВИТИЯ

СПОНСОРЫ

РОССОБОРОНЭКСПОРТ

НОВИКОМБАНК

КПО АВРОРА

1895 ОАО «Зеленодольский завод имени А.М.Горького»

ОКЕАНПРИБОР

ЭЛЕКТРОПРИБОР

1894

"ПРОМЕТЕЙ"

ОАО Корпорация Тактическое Ракетное Вооружение

ЦЕНТР ТЕХНОЛОГИЙ СУДОСТРОЕНИЯ И СУДОРЕМОНТА

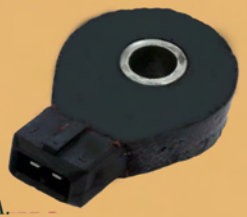
ГИДРОПРИБОР

Выставка

ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

Экологически чистые датчики детонации на основе бессвинцовой сегнетопьезокерамики для диагностики двигателей внутреннего сгорания

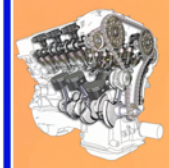


Садыков Х.А., Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Павелко А.А., Андрюшин К.П., Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А.

ОТДЕЛ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ НИИ физики ЮФУ

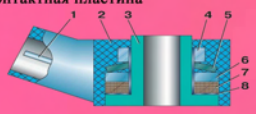
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Двигатели внутреннего сгорания (ДВС) могут быть выведены из строя из-за возникающей при сгорании рабочей смеси детонации. Более высокие степени сжатия, улучшающие топливную экономичность двигателя, и изменение качества используемого топлива увеличивают склонность двигателя к детонации. При высоких степенях сжатия пределы детонации часто находятся внутри установленного диапазона моментов зажигания (для минимального расхода топлива) или сдвинуты в сторону более позднего зажигания. Средства защиты двигателя от детонации предотвращают детонационное сгорание рабочей смеси при всех условиях работы двигателя.



Основой существующих в настоящее время датчиков детонации (ДД), являются таксичные свенецсодержащие сегнетопьезоматериалы И ведение новой законодательной базы (DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. – 2003. –№ 37. – P. 19-23.), запрещающей традиционное применение свинца в пьезотехнических отраслях, привел к поискам материалов не содержащих свинец. Нами разработаны такие материалы с папаметрами превосходящих мировые аналоги (таблица) и (ДД) на их основе.

Датчик детонации: 1 – штекер; 2 – изолятор; 3 – корпус; 4 – гайка; 5 – упругая шайба; 6 – инерционная шайба; 7 – пьезоэлемент; 8 – контактная пластина



Для возможности применения в современной технике созданных нами датчиков детонаций (ДД) , проведены испытания. Для этого были взяты: заводской (фирма производитель «BOSH» и аналог (имеющий идентичные габариты функциональных элементов).

Диагностика работы датчика детонации, изготовленного на базе разработанной бессвинцовой керамики (Вербенко И.А., Юрасов Ю.И., Павленко А.В.)

Датчики устанавливались в рабочем положении ДВС автомобиля марки ВАЗ 11183 ("КАЛИНА"), а регистрируемый при работе двигателя сигнал фиксировался с помощью программы, регистрирующей работу бортового компьютера и цифрового осциллографа OWON PBS 5022S. Полярности датчиков при подключении были одинаковы, корректировка угла зажигания в случае замеров при одновременной работе двух датчиков была отключена.

Таблица

Параметры разработанных в ОИМ и НТ бессвинцовых материалов

№	d_{33}	T_{O3}/T_{C}	$tg\delta$ дп.	$tg\delta$ пп	d_{33}, пКл/Н	V_p	$\lvert k_t \rvert$, пКл/Н	Q_M	V^E_{11}, км/с	$V^D_{11}*10^{-6}$, км/с	Δz, мкм/Н	Δz, мкм/Н	$\frac{\Delta z_{max}}{\Delta z_{min}}$	$\frac{\Delta z_{max}}{\Delta z_{min}}$, мкм
1	217	131			45	0,20	10	451	5,654	1,41	9,28	45	3,97	25,02
2	188	119	0,050	0,027	47	0,21	10	525	5,676	1,42	9,91	44	4,30	25,14
3	143	103	0,041	0,041	35	0,23	10	215	5,206	1,18	12,7	41	3,68	23,09
4	167	125	0,056	0,050	33	0,19	10	380	5,303	1,22	9,5	32	3,12	23,11
5	166	130	0,055	0,050	18	0,10	5	723	5,305	1,26	4,9	17	1,68	23,48
6	164,5	130	0,055	0,054	35	0,21	10	304	5,220	1,18	10,4	34	3,32	22,76

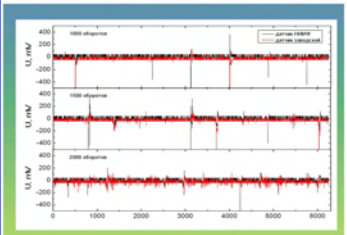


Рис. 1. Осциллограммы работы датчиков, записанные при фиксированных оборотах двигателя. Вся шкала по оси х

Сравнение величины и формы фиксируемых сигналов (чувствительности по напряжению) от ДД, записанных при различных оборотах двигателя (рис. 1) и в режиме перегазовки (рис. 2), позволило, в целом, сделать заключение о сопоставимой функциональной способности датчиков, при этом в некоторых случаях у наших датчиков было лучшее восприятие сигнала, что проявилось в большей интенсивности некоторых пиков особенно, в режиме перегазовки (см. рис. 2). При сопоставлении осциллограмм, полученных при различных оборотах двигателя, корреляция отсутствовала, что, на первый взгляд, выглядит достаточно странно. Однако, при учете того факта, что мы фиксировали временной промежуток порядка 25 мс, с уверенностью сказать, сколько откликов от детонации мы фиксировали, сложно.

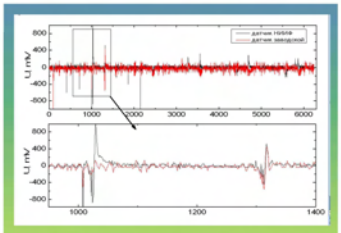
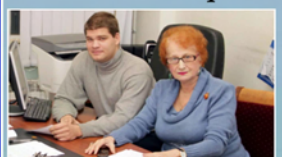


Рис. 2. Осциллограммы работы датчиков, записанные при случайных (режим «перегазовки») оборотах двигателя. Вся шкала по оси х -

Некоторые пики могут быть, в частности, стуками вращения коленчатого вала. В описании принципа работы устранения детонации с помощью ДД отмечено, что ДД "слышит" детонацию во время перегазовок или же когда октановое число топлива не соответствует двигателю. В этих случаях бортовой компьютер по стандартным алгоритмам, "услышав" детонацию, корректирует угол, а коррекция же угла зажигания не по детонации закладывается в программу компьютера в зависимости от оборотов двигателя. Соответственно, при стандартных оборотах двигателя мы не можем с уверенность сказать, соответствуют ли наблюдаемые пики детонации или же нет. В то же время, то, что наш датчик "чувствует" детонацию, хорошо проявилось при сопоставлении работы обоих датчиков с помощью бортового компьютера автомобиля (отметим, что при установке нашего ДД бортовой компьютер ошибку не выдал). Из полученных осциллограмм следовало, что детонация происходит не при каждом скачке оборотов двигателя, а при близких оборотах двигателя уровень сигнала от исследуемых датчиков был сопоставим. При этом из показателей работы нашего датчика следовало, что корректировка угла всегда варьировалась, то есть можно предположить, что у него чувствительность выше и, в результате, угол подбирался более рационально.

Разработчики



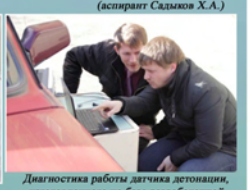
Обсуждение рецептуры материала (заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий, д.ф.м.н., проф. Резниченко Л.А., руководитель работ и зам. директора НИИ физики к.ф.м.н. Вербенко И.А.

В лаборатории синтеза: изготовление новых бессвинцовых материалов (к.ф.м.н. Андрюшина И.Н. и ведущий технолог Сорокун Т.Н.)

Поляризация пьезоэлементов (аспирант Садыков Х.А.)

Механическая обработка разрабатываемых материалов (аспирант Абубакаров А.Г.)

Аттестация пьезоэлементов радиофизическими методами (к.ф.м.н., Павелко А.А.)



Диагностика работы датчика детонации, изготовленного на базе разработанной бессвинцовой керамики (к.т.н. Юрасов Ю.И. и к.ф.м.н. Павленко А.В.)

Преимущества

разработанного ДД по сравнению с известными мировыми аналогами.

– **Экологичность**, так как в основе пьезоэлемента–нетоксичный бессвинцовый сегнетопьезоматериал;

– **Наибольшая эффективность работы** контролируемого двигателя за счет:

  –увеличения его КПД, т.к. чем больше бортовой компьютер «слышит» от ДД детонации, тем лучше производит корректировку «Угла зажигания» чтобы исключить детонации практически полностью;

  – снижения расхода топлива, т.к., при возникновении детонации в двигателе внутреннего сгорания амплитуда вибраций определенной частоты повышается, а генерируемый сигнал переменного тока ДД, в этот момент более четкий, позволяющий выявить даже самые незначительные детонационные явления;

– **Импортозамещаемость** и, как следствие, повышение конкурентоспособности страны.

Южный федеральный университет (отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ) – единственная компания в мире, разрабатывающая и производящая экологически чистые бессвинцовые ДД

Контакты

344090, г.Ростов-на-Дону, пр-т Стачки 194, офис 307
8-863-243-40-66 (служебный)
8-988-947-94-58 (сотовый)
8-863-243-40-44 (факс)
hizir-2010@mail.ru
Ilich001@yandex.ru

Молодежные научные школы, защиты диссертаций

XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15)

13-20 ноября 2014 г
г. Екатеринбург

XV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики»

16-20 ноября 2014 г
г. Москва

Организаторы

Институт физики металлов УрО РАН, Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург;
Институт электрофизики УрО РАН, Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

На протяжении четырнадцати лет основным организатором Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС) выступает Институт физики металлов УрО РАН. Участниками СПФКС являются: молодые ученые, кандидаты и доктора наук, аспиранты и студенты из институтов РАН, высших учебных заведений России и стран СНГ. В программу школы-семинара, помимо устных и стендовых докладов участников, входят приглашенные лекции известных ученых, специализирующихся в различных областях физики конденсированного состояния вещества. На семинаре существует традиция приглашать нескольких докладчиков из смежных областей наук, представителей различных высокотехнологичных отраслей промышленности, а также биологии и медицины. Такая политика способствует расширению кругозора молодых специалистов и представляется полезной в плане развития междисциплинарного научного сотрудничества.

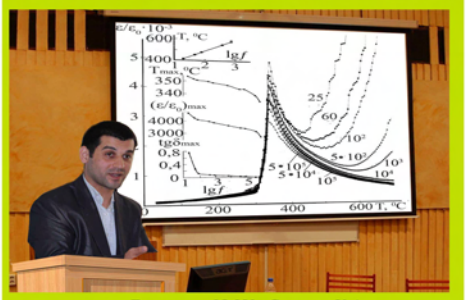
Отделение физических наук РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, Фонд «Династия», Учебно-научный комплекс ФИАН, г. Москва

ФИАН продолжает традицию проведения междисциплинарных физических Школ высшего уровня для молодежи. 16-20 ноября 2014 г на базе ФИАН в Москве прошла XV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики».

Помимо лекций известных российских ученых (академики: Г.А. Месяц, Е.М. Дианов, А.М. Шалагин, И.В. Пустовой, Ю.Ц. Огонесян, Р.А. Сурис, А.М. Черепащук), также были проведены молодежные сессии с устными и стендовыми докладами по широкому кругу физических тематик. Было заслушано 15 устных 15-минутных докладов молодежи на общих заседаниях и 100 стендовых докладов.

Делегаты от ЮФУ, Выступления с докладоми

Экскурсия по музею старинной военной и гражданской техники



Делегат от ЮФУ - Садыков Х.А.

Защиты диссертаций на соискание ученой степени кандидата физ.-мат наук

Талановым М.В.

Тема «ПЬЕЗО- И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С УЧАСТИЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ»

Защита диссертации состоялась 28 ноября 2014 года на заседании диссертационного совета Д 212.208.05 по специальности 01.04.07 при Южном федеральном университете

Результаты диссертации представлены в 143 статьях, в том числе, в высокорейтинговых российских и зарубежных научных изданиях, и двух патентах на изобретения.

Садыковым Х.А.

Тема «ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВЯЗИ СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ И ФЕРРИТА ВИСМУТА»

Защита диссертации состоялась 17 декабря 2014 года на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 по специальности 01.04.07 при Кабардино-Балкарском государственном университете

Результаты диссертации представлены в 126 статьях, в том числе, в высокорейтинговых российских и зарубежных научных изданиях, в одном патенте на изобретение.

Международный форум «Крым Hi-Tech – 2014».

г. Севастополь
ул. Парковая д. 6,
25—27 сентября 2014г.

Делегат от ЮФУ - докторант Вербенко Илья Александрович

Организаторы

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)

Администрация города Севастополя. Республика Крым Российской Федерации

Почетные гости, приветственные слова

Уважаемые участники, организаторы, гости Международного салона изобретений и новых технологий «Новое время»!

От имени Президиума Федерации космонавтики России и себя лично приветствую [illegible] городе-герое Севастополе.

С момента [illegible], затем в процессе становления и развития космонавтики [illegible] себя самые новые, оригинальные и эффективные технические решения, независимо от того, созданы они в ракетно-космической отрасли или в других сферах промышленности.

Президиум Федерации космонавтики России, дважды Герой Советского Союза, летчик-космонавт СССР, профессор [illegible] В.В. Кавалёнок

Министр образования и науки Российской Федерации Д.В. Ливанов

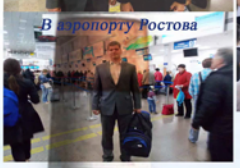
– Проводимый по инициативе Министерства образования и науки Международный форум «Крым Hi-Tech-2014» ориентирован на интеграцию экономики Республики Крым и г. Севастополя в научно-исследовательскую и образовательную инфраструктуру РФ и международных научно-технических сообществ. Надеюсь, что проводимый в рамках форума X Международный салон инноваций и изобретений «Новое время» получит дальнейшее развитие и станет признанным во всем мире выставочным мероприятием, будет успешно способствовать продвижению инновационной продукции и услуг разработчиков – производителей на отечественные и зарубежные рынки.

И.о. Губернатора г. Севастополя С.И. Меняйло

Председатель законодательного собрания г. Севастополя А.М. Чалого

В форуме принимали участие 225 различных организаций и учреждений науки

Открытие форума



В аэропорту Ростова

Ознакомление молодого поколения с нашими проектами

Работа форума

Илья Александрович у стенда ЮФУ. Выставка.

Илья Вербенко с академиком Г. Г. Матишовым

Памятное фото

Молодежные стажировки, школы

Стажировка сотрудников НИИ физики ЮФУ в НИЦ «Курчатовский институт»

В январе 2014 года между НИЦ «Курчатовский институт» и Южным федеральным университетом было заключено соглашение о стратегическом партнерстве. В ходе реализации данного соглашения в марте 2015 года группа научных сотрудников ЮФУ, среди которых были и представители НИИ физики – аспиранты Болдырев Н.А., Щербинин С.А. и к.ф.-м.н. Гуглев К.А, посетила Курчатовский институт в рамках стажировки. В ходе стажировки её участникам был зачитан курс лекций о возможностях НИЦ «Курчатовский институт» и тематике проводимых исследований. Был проведен ряд обзорных экскурсий, в ходе которых участники стажировки посетили Курчатовский источник синхротронного излучения (КИСИ), реактор на свободных нейтронах и ресурсные центры Курчатовского комплекса НБИКС технологий.

Представители от НИИ физики

Болдырев Н.А., аспирант, научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ

Гуглев К.А., к.ф.-м.н., научный сотрудник отдельной лаборатории физики поверхности и гетероструктур НИИ физики ЮФУ

Щербинин С.А., аспирант, младший научный сотрудник отделения сегнето-пьезоматериалов, приборов и устройств НИИ физики ЮФУ

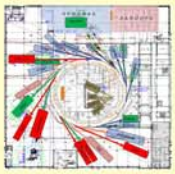


Схема КИСИ

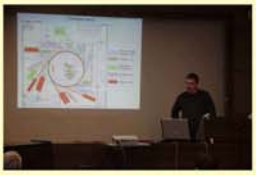
КИСИ, вид изнутри

Накопительное кольцо Сибирь-1

Реактор на свободных нейтронах

В музее Курчатовского института

На встрече с руководством НИЦ «Курчатовский институт»



Отчет о результатах стажировки

Национальная молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования»

Организаторы: Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; Институт кристаллографии им. Шубникова РАН

Представитель НИИ физики: аспирант 3-го года обучения Абубакаров А.Г.

НИЦ «Курчатовский институт»

Работа школы

Директор НИЦ «Курчатовский институт» Ковальчук М.В.

49-я Школа ФКС прошла с 16 по 21 марта 2015 года в комфортабельном отеле в курортном районе Санкт-Петербурга.

Зимняя Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния началась в далеких шестидесятых. Потребность в школе была продиктована выводом реактора ВВР-М на энергетическую мощность и необходимостью оснащения реактора нейтронными установками для исследований в области физики конденсированных сред. Школа явилась важным инструментом в успешном становлении и развитии нейтронных исследований в стране. Она во многом способствовала достижению высокого уровня нейтронных исследований в российских научных центрах и постановки серии уникальных экспериментов на нейтронных источниках за рубежом.

Тематика Школы охватывает широкий круг актуальных проблем, находящихся на переднем крае современной физики конденсированного состояния и нейтронно-синхротронных исследований. Школы начинаются с обзоров научных событий истекшего года. На Зимней Школе по ФКС-2015 прочитали лекции по биофизике о Нобелевской премии в области физиологии и медицины за открытие «нейронов координационной сетки» - навигационных клеток мозга и лекция по физике о Нобелевской премии области физики за создание голубых светодиодов.

В Школе приняли участие около 270 участников, из которых порядка 200 молодых (до 35-и лет) специалистов, аспирантов и студентов.

Председатель Программного комитета д.ф.-м.н., Григорьев Сергей Валентинович (ПИЯФ НИЦ КИ)

Председатель организационного комитета д.ф.-м.н., проф. Окороков Алексей Иванович (ПИЯФ НИЦ КИ)

Представитель НИИ физики: аспирант 3-го года обучения Абубакаров А.Г.

Ознакомление с работой секций школы

Стенд подготовили аспиранты: Абубакаров А.Г. и Болдырев Н.А.

Памятное фото

Научно-практическая конференция

«Молодая наука».

Южный федеральный университет

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Время проведения: 16-17 октября 2014 года.

Место проведения: Российская Федерация, Республика Крым, г Евпатория, Евпаторийский филиал Университета им. В. Даля, ул. Кирова 54

Министерство образования, науки и молодежи республики Крым ежегодно проводит научно-практическую конференцию «Молодая наука». В 2014 году в конференции приняли участие около 200 студентов, аспирантов, молодых ученых ведущих вузов, в том числе Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) и ВУЗов Крыма ((Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Крымский государственный медицинский университет им. С.И. Георгиевского, Национальная академия природоохранного и курортного строительства, Крымский экономический институт, РВУЗ «Крымский гуманитарный университет», РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», ЮФ НУБиПУ «Крымский агротехнологический университет», Крымский юридический институт)).

В программе конференции - открытие, приветственные речи, пленарные заседания и секции: («Научные аспекты развития экономики, техники, информационных технологий»; «Гуманитарные аспекты в исследованиях молодых ученых»).

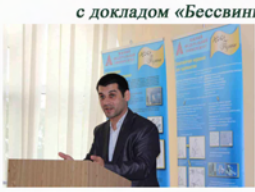
Делегат от ЮФУ - научный сотрудник НИИ физики ЮФУ Садыков Х.А. В аэропорту г. Ростова-на-Дону

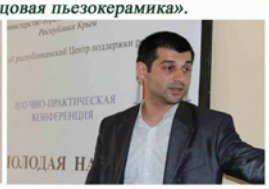
Встреча нашего делегата в аэропорту г. Симферополя республики Крым .

Открытие конференции и приветственные слова

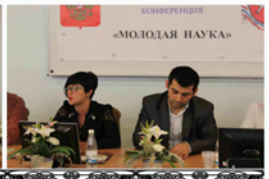
Перед зданием Евпаторийского филиала Университета им. В.Даля

Выступление Садыкова Х.А. с докладом «Бессвинцовая пьезокерамика».

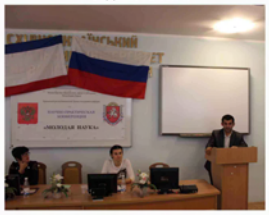




Завершение работы конференции и подведение итогов



Заключительное слово представителя Южного федерального университета - Садыкова Х.А.



Награждение

Фото на пямять участников конференци

Фото с заместителем министра образования и науки, молодежи и спорта Республики Крым Хальметовой Динарой Шавкятовной

Экскурсии по историческим местам Евпатории, дружеское общение

Стенд подготовил Садыков Х.А.

ФОРУМЫ, КОНФЕРЕНЦИИ, ВЫСТАВКИ

Всероссийский студенческий Форум 2014

Всероссийский студенческий форум

10-11 декабря 2014. г Москва

Организаторы

Министерство образования и науки РФ при участии федеральных органов исполнительной власти и общественных объединений

Делегат от НИИ физики ЮФУ научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук Таланов Михаил Валерьевич

10-11 декабря 2014 года прошел Всероссийский студенческий Форум в Москве на базе Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

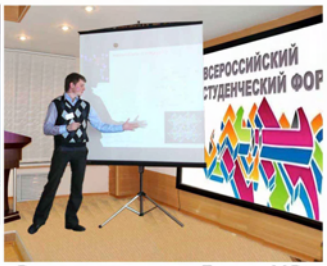
Цель проведения Форума – создание пространства общения будущих технологических лидеров и создание из них экспертного сообщества.

Всероссийский студенческий Форум всегда был площадкой, на которой студенты получали возможность презентовать свои инициативы и проекты, привлечь к ним внимание общественности, получить поддержку или конструктивную критику. В 2014 году Форум был посвящен инициативам будущих технологических лидеров: студенческим конструкторским бюро, студенческим научным обществам, командам по робототехнике и спортивному программированию, технологическим стартапам и др.

Основной темой Форума в 2014 году стало обсуждение механизмов поддержки научно-технических и инженерных инициатив студентов, путей развития естественнонаучного и инженерного образования в России.

Открытие форрума

Приветственная речь почетного гостя Форума Председателя Правительства РФ Медведева Д.И.



Выступление с докладом Таланова М.В.

Благодарственная речь делегата от ЮФУ Таланова М.В. организаторам Форрума

Научно-техническая конференция и выставка инновационных проектов

14-16 декабря 2014г. г. Новочеркасск

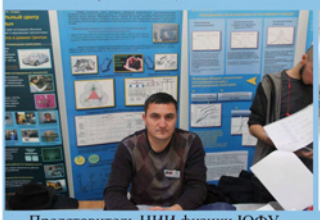
С 14 по16 декабря 2014 года в Южнороссийском государственном политехническом университете (ЮРГПУ (НПИ)) им. М.И. Платова (г. Новочеркасск) прошли Научно-техническая конференция и выставка инновационных проектов, выполненных вузами и научными организациями Южного федерального округа.

В работе конференции приняли участие более 400 человек, 11 вузов ЮФО, в экспозиции демонстрировалось 80 экспонатов.

Выставка в «Крытом дворе» ЮРГПУ собрала наиболее актуальные и интересные разработки ученых.

На торжественном открытии научно-технической конференции гостей столицы донского казачества привечали песней солисты ансамбля казачьей песни «Зальян».

В течение двух дней продолжилась работа по секциям: «Энергетика и энергосберегающие технологии», «Информационные технологии и системы», «Нанотехнологии и новые материалы», «Рациональное природопользование, экология и геотехнические системы», «Транспортные системы и машиностроение», «Биотехнические и медицинские технологии», «Инновационные технологии образовательной и научно-производственной деятельности».



Представитель НИИ физики ЮФУ - аспирант Хасбулатов С.В.

Представители НИИ физики ЮФУ - магистры Марков А.В., Махиборода А.В.

Открытие выставки

Награждение

Памятное фото

Новогодний прием ректора Южного федерального университета

25 декабря 2014

Открытие, приветственная речь ректора ЮФУ Боровской М.А.

Награждение зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий, доктора физ.-мат. наук, профессора Резниченко Л.А. в номинации «Лучший наставник»

Награждение зам. директора по науке НИИ физики ЮФУ, зав. лабораторией., кандидата физ.-мат. наук Вербенко И.А. в номинации «Медиа-активность»

Награждение научного сотрудника НИИ физики ЮФУ, канд. ф.-м. н. Садыхова Х.А. в номинации «Символ науки -ученый»

Младший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ, аспирант Абубакаров А.Г. с дипломом в номинации «Символ науки-ученый»

Победители в разных номинациях с ректором ЮФУ Боровской М.А.

Сотрудники НИИ физики ЮФУ с проректорами ЮФУ: Кириком В.А., Шевченко И.К., Дюжиковым С.А

Вручение дипломов разных номинаций и памятное фото с ректором ЮФУ.

Четыре сотрудника отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ награждены дипломами в трех номинациях: лучший наставник, медиа-активность, символ науки-ученый.

НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Радиопоглощающие материалы

Актуальность: Создание функциональных материалов, способных обеспечить снижение заметности (радиолокационной контрастности) объектов в широком диапазоне длин волн – одна из приоритетных задач, направленных на разработку фундаментальных основ прорывных технологий. Перспективность таких материалов определяется возможностью сочетания в них разнородных опций наряду с диссипативными свойствами. Однако, круг таких материалов чрезвычайно ограничен, в связи с чем актуальным представляется поиск и разработка таких материалов с параметрами, значительно превышающими известные, в том числе экологически чистых.

Цель: Поиск и разработка лёгких экологически чистых радиопоглощающих материалов (РПМ) и базовых технологий их создания с высокими диссипативными характеристиками для морской радиоэлектронной аппаратуры.

Востребованность РПМ

антенно-фидерные устройства

лазеры

радиолокация

радионавигация

ФАР

безэховые камеры

Проблемы и их решение

Было

ПАССИВНЫЕ РПМ

Графит
Сажа
Металлические частицы.

НЕДОСТАТКИ

- Низкий уровень СВЧ – поглощения, S_{21}= (15-20) дБ;
- Сложная технология изготовления;
- Узкий спектр применения.

Будет

АКТИВНЫЕ (ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ) РПМ

Объемные сегнето (антисегнето) электрические твердые растворы на основе ниобиевых оксидов.

ДОСТОИНСТВА

- Высокое СВЧ-поглощение, S_{21} = (50 – 60) дБ;
- Широкий частотный и температурный диапазоны (1-20) ГГц; до 1200 К;
- Низкий удельный вес, ≤ 4 г/см³;
- Нетоксичные;
- Технологическая доступность;
- Возможность изготовления низкоразмерных и сэндвич - структур.

Есть

АКТИВНЫЕ (ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ) РПМ

На основе твердых растворов PZT-системы $Pb(Zr_{1-x}Ti)O_3$

НЕДОСТАТКИ

- Низкий уровень СВЧ – поглощения, S_{21} = (15-20) дБ;
- Присутствие свинца;
- Высокий удельный вес, ≥ 8 г/см³.

Основной метод исследования диссипативных характеристик

Векторный анализатор цепей PNA E8363B

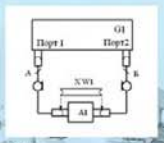
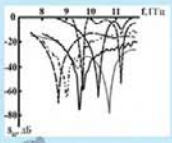


Схема измерительной установки

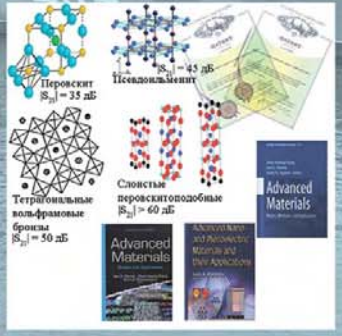


Спектры поглощения энергии электромагнитного излучения соединений.

Измерение диссипативных характеристик. На фото Асп. Абубакаров А.Г., Проф. Мануилов М.Б., Доц. Нойкин Ю.М.

Результаты

Разработаны
- РПМ, на основе различных кристаллических структур
- технология их изготовления в виде керамик, порошков, монокристаллов, гетероструктур.



344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194; тел.: (863) 243 36 76, факс: (863) 243-40-44
iphys@sfedu.ru; http://ip.sfedu.ru/

Фестивали науки, форумы, выставки
ВСЕРОССИЙСКИЙ ФЕСТИВАЛЬ НАУКИ-2014

Фестиваль Науки
ВСЕРОССИЙСКИЙ

Первый в России Фестиваль науки был проведен в МГУ имени М.В.Ломоносова в 2006 году. За три дня мероприятие посетили более 20 000 человек, в 2012 году Всероссийский Фестиваль науки прошел в 65 регионах России. Состоялось более 3 500 мероприятий научной направленности. Всероссийский Фестиваль науки 2012 года посетили более 800 000, человек и он стал ежегодным мероприятием, проводимым во всех федеральных округах России.

Приветственные слова

Д. В. Ливанов, Министр образования и науки Российской Федерации

Благодаря размаху и уровню представленных научных достижений, Фестиваль науки достиг масштабов всей страны и стал по-настоящему важным событием общественной жизни. Его основная миссия – пропаганда современных научных знаний, привлечение к научной деятельности как можно большего количества молодых людей, воспитание интереса к исследованиям, популяризация фундаментальных знаний, налаживание диалога между наукой и обществом. Я очень рад, что с каждым годом все больше молодых людей приходит на этот фестиваль. Это значит, что молодежь тянется к знаниям. Хочу пожелать им сохранить такое стремление всю жизнь.

О. Е. Бочаров руководитель департамента науки, промышленной политики и предпринимательства города москвы

Правительство Москвы поддерживает Фестиваль науки практически с самого начала становления этой замечательной традиции в нашей стране. Он стал замечательной площадкой не только для популяризации научных знаний, но и для укрепления связей науки и производства, науки и бизнеса. Таким образом, усилия направлены сразу по нескольким направлениям, это обеспечивает тот самый синергетический эффект, который чрезвычайно важен для развития науки. И тот факт, что Фестиваль науки с каждым годом становится все популярнее, обнадеживает: если наука интересна обществу, у него хорошее будущее.

В. А. Садовничий, президент Российского союза ректоров, ректор МГУ имени М.В.Ломоносова, академик

Фестивали науки стали ярким событием в жизни страны – прежде всего потому, что востребованы обществом. Они интересны для людей любого возраста, помогая им получить представление о достижениях, возможностях, красоте науки. И очень важно, что фестивали науки способствуют привлечению к исследовательскому поиску талантливой молодежи, это как раз та форма разговора о науке, которая помогает формировать устойчивый интерес к знаниям, повышает престиж науки, престиж труда ученого и преподавателя, способствует продвижению инновационных достижений, укреплению связей науки и образования, науки и бизнеса. И, конечно, Фестиваль науки – это всегда праздник, яркое, значительное событие в жизни страны.

V Фестиваль науки Юга России

Инициатором проведения Фестиваля на Юге России стал Южный федеральный университет

Приветственное слово ректора ЮФУ

М. А. Боровская, ректор ЮФУ, председатель Совета ректоров Юга России

Фестиваль науки Юга России стал поистине любимым праздником. Ежегодно фестивальные площадки собирают десятки тысяч школьников, студентов, их родителей.

Организатором и идейным вдохновителем праздника на Юге России не случайно выступает Южный федеральный университет. Мы с особой остротой понимаем, как важна в науке смена поколений, постоянный приток молодёжи. Молодежь – это свежие идеи, неожиданный взгляд, новый подход в развитии науки. И мы видим, что молодые, пытливые, талантливы живо интересуются научными исследованиями.

ОАО "РОСТВЕРТОЛ"
ROSTVERTOL PLC

10-11 октября 2014 года в г.Ростове-на-Дону в КВЦ «ВертолЭкспо»

В Ростове-на-Дону 10 октября открыл свои двери V Фестиваль науки Юга России. В юбилейном мероприятии приняли участие 34 подразделения ЮФУ, 31 Вуз России, 3 федеральных университета и 2 международных вуза.

Участники фестиваля представили 141 выставочный модуль на 5-ти тысячах метров площади в выставочном центре «Вертол-Экспо». За время фестиваля было проведено 70 мастер - классов и 17 научно-популярных лекций от ведущих российских и зарубежных ученых. На открытии мероприятия присутствовали Владимир Гурба - заместитель полномочного представителя Президента РФ в ЮФО и Сергей Горбань - вице-губернатор Ростовской области. Вице-губернатор отметил, что Ростовская область по инновационной активности является одним из лидеров на юге России. Объемы исследовательских затрат в области достигают 6,5 млрд рублей в год. Инновационную деятельность осуществляют 114 организаций области. Помимо этого, Донской край является одним из лидеров по доле отгруженной инновационной продукции в ВРП региона. Губернатор Ростовской области Василий Голубев учредил именные премии молодым ученым и инноваторам. Из бюджета на эти цели каждый год выделяется свыше 1,5 млн рублей.

Открытие фестиваля

Работа фестиваля

Общение

Лекции знаменитых ученых

В рамках фестиваля лекции читали знаменитые ученые, в том числе Лауреат Нобелевской премии, академик Жорес Алферов "Полупроводниковая революция XX века и ее современная роль"

Форум и выставка «OPEN INNOVATIONS EXSPO»

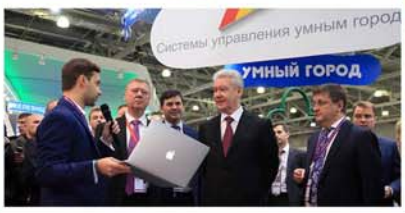
Место проведения: Технополис «Москва». 14-16 октября 2014

Выставка «Открытые инновации» проходила на территории Технополиса «Москва» 14-16 октября. В работе выставки и форума приняли участие представители органов власти и управления, технологических компаний, науки и образования, а также инвесторы и бизнес-ангелы из 47 стран, 4500 участников, 150 мероприятий, 700 спикеров, 900 журналистов и 24000 выставочных площадей.

Делегация от ЮФУ

Общение

Выступление нашего делегата с докладом



Стенд подготовили Абубакаров А.Г., Садыков Х.А.

ПОБЕДА. ПАМЯТЬ. МИР. ПАМИР. Июль 2015.

За месяц до проведения симпозиума научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов НИИ физики ЮФУ - Таланов Михаил, побывал в горах Памира и Тянь-Шаня и совершил восхождения на два семитысячника в рамках проекта «Победа. Память. Мир», посвященному 70-ти летнему юбилею Победы в Великой Отечественной войне.

Пик Ленина (7134 м)

Горные цветы - эдельвейсы

Солнце еще не взошло, а альпинисты уже в пути

Озера в окрестностях базового лагеря

Подъем на вершину Раздельная (6100 м) - плацдарм для штурма пика Ленина

Вершина! Таланов М. (слева) и Трепко С. (справа). Оба выпускники ЮФУ (РГУ)

ПОБЕДА. ПАМЯТЬ. МИР. ТЯНЬ-ШАНЬ. Август 2015.

После удачного восхождения на пик Ленина (7134 м), экспедиция переместилась на другой конец Киргизии - в лагерь на леднике Южный Инильчек. Главной целью был пик Победы (7439 м), на который удалось подняться командам из Ростова-на-Дону, Северодвинска и Украины. Таланов М.В. совершил одиночное восхождение на пик Хан-Тенгри (7010 м).

Флаги стран-участниц восхождений: Россия,Киргизия, Иран и Украина

Хан-Тенгри, что в переводе с тюркского означает «Повелитель неба»

Единственный транспорт на ледник - вертолет, либо неделя пешком до ближайшего населенного пункта

Пик Победы (7439 м)

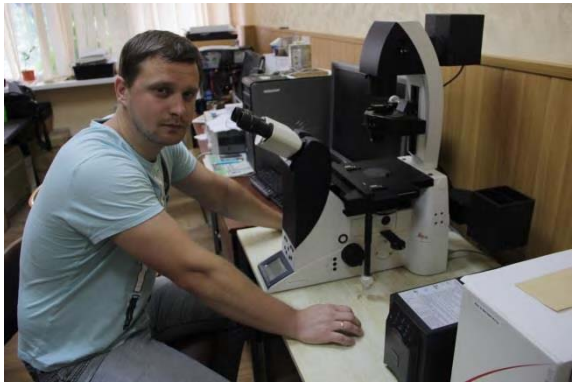
Пик Хан-Тенгри (7010 м)

Штурмовой лагерь на 5800 м

Вершина!

Вручение диплома Павелко Алексею Александровичу, к.ф.-м.н., заведующему лабораторией Отдела интеллектуальных материалов НИИ физики ЮФУ – Победителю конкурса на право получения гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук. Май 2015 г.
Грант № МК-3232.2015.2. Тема: «Фазовые состояния, магнитодиэлектрический эффект, пьезо- и диэлектрические свойства многокомпонентных сред с различным характером проявления сегнетоэлектрической и магнитной активности».
Направление: Физика и астрономия.

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 2

Научное редактирование – проф. Резниченко Л.А.
Техническое редактирование – Андрюшина И.Н.

Подписано в печать 21.08.2015 г. Заказ № 4652.
Тираж 80 экз. Формат 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 45,11. Уч.-изд. л. 31,2.
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.