

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ЛУГАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

# **ВЕСТНИК**

**ЛУГАНСКОГО  
НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 2 (4)  
ЧАСТЬ 1  
2017**

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"ОТКРЫТЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2017"**

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ**

Луганск 2017

# ВЕСТНИК

ЛУГАНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ

№ 2(4) Ч.1 2017

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ОСНОВАН В 2015 ГОДУ  
ВХОДИТ В БАЗУ  
РИНЦ

ОСНОВАТЕЛЬ

Луганский национальный университет  
имени Владимира Даля

Журнал зарегистрирован в Министерстве  
информации, печати и массовых коммуникаций  
Свидетельство о государственной регистрации  
Издателя, изготовителя и распространителя  
средства массовой информации  
МИ-СРГ ИД 000003 от 20 ноября 2015г.

# VESTNIK

LUGANSK VLADIMIR DAHL  
NATIONAL UNIVERSITY

№ 2(4) P.1 2017

THE SCIENTIFIC JOURNAL  
WAS FOUNDED IN 2015  
INCLUDED INTO THE BASE OF  
RISC

Founder

Lugansk Vladimir Dahl  
National University

Journal is registered by the Ministry of Information,  
Publishing and Mass Communications  
State Registration Certificate of Publisher,  
Producer and Distributor of means of mass  
information  
MI-SRG ID 000003 of November, 20 2015

В журнале публикуются результаты диссертационных работ на соискание ученой степени доктора и кандидата технических, гуманитарных, экономических, общественных, юридических, педагогических, исторических, химических и физико-математических наук.

ISSN 2519-4291

## Главная редакция : коллегия :

Рябичев В.Д., докт. техн. наук (главный редактор),  
Гутько Ю.И., докт. техн. наук (зам. главн. редактора),  
Витренко В.А., докт. техн. наук (зам. главн. редактора),  
Ver R., dr hab,  
Авершин А.А., канд. техн. наук,  
Андрійчук Н.Д., докт. техн. наук,  
Артемченко В.А., докт.экон. наук,  
Атоян А.И., докт. филос. наук,  
Белых А.С., докт. пед. наук,  
Будиков Л.Я., докт. техн. наук,  
Гедрович А.И., докт. техн. наук,  
Губачева Л.А., докт. техн. наук,  
Дейнека И.Г., докт. техн. наук,  
Дрозд Г.Я., докт. техн. наук,  
Евдокимов Н.А., докт. ист. наук,  
Ерошин С.С., докт. техн. наук,  
Захарчук А.С., докт. техн. наук,  
Зубов А.Р., докт. сельх. наук,  
Зубова Л.Г., докт. техн. наук,  
Исаев В.Д., докт. филос. наук,  
Клименко А.С., докт. филол. наук,  
Коваленко А.А., канд. техн. наук, проф,  
Кожемякин Г.Н., докт. техн. наук,  
Коробецкий Ю.П., докт. техн. наук,  
Корсунов К.А., докт. техн. наук,  
Кривоколыско С.Г., докт. хим. наук,  
Крохмалева Е.Г., канд. пед. наук,  
Куликов Ю.А., докт. техн. наук,

Лазор В.В., докт. юридич. наук,  
Лазор Л.И., докт. юридич. наук,  
Лустенко А.Ю., докт. филос. наук,  
Ляпин В.П., докт. биол. наук,  
Максимова Т.С., докт. экон. наук,  
Максимов В.В., докт. экон. наук,  
Мечетный Ю.Н., докт. мед. наук,  
Мирошников В.В., докт. техн. наук,  
Мортиков В.В., докт. экон. наук,  
Нечаев Г.И., докт. техн. наук,  
Панайотов К.К., канд. техн. наук,  
Родионов А.В., докт. экон. наук,  
Рябичева Л.А., докт. техн. наук,  
Санжаров С.Н., докт. ист. наук,  
Свиридова Н.Д., докт. экон. наук,  
Семин Д.А., докт. техн. наук,  
Скляр П.П., докт. психол. наук,  
Слащев В.А., канд. техн. наук, проф,  
Старченко В.Н., докт. техн. наук,  
Тарарычкин И.А., докт. техн. наук,  
Тисунова В.Н., докт. экон. наук,  
Ульшин В.О., докт. техн. наук,  
Утутов Н.Л., докт. техн. наук,  
Фесенко Ю.П., докт. филол. наук,  
Шамшина И.И., докт. юридич. наук,  
Шелюто В.М., докт. филос. наук,  
Яковенко В.В., докт. техн. наук

**Ответственный за выпуск: Корсунов К.А.**

Рекомендовано в печать Ученым советом Луганского национального университета имени Владимира Даля (Протокол № 7 от 28.04.2017 г.)

Материалы номера печатаются на языке оригинала.

© Луганский национальный университет имени Владимира Даля, 2017  
© Lugansk Vladimir Dahl National University, 2017

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

## Секция 1

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ВЛИЯНИЕ ПРОСТЫХ ( $MnO_2$ ,  $CuO_2$ ) И КОМБИНИРОВАННЫХ ( $MnO_2+NiO$ ,  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ ) МОДИФИКАТОРОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УЧАСТИЕМ НИОБАТОВ НАТРИЯ – КАЛИЯ

*Абубакаров А.Г., Садыков Х.А., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Сильчева А.Г., Резниченко Л.А. ----- 13*

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЖЁСТКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ PZT- СИСТЕМЫ

*Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Нагаенко А.В., Горбенко Е.Е., Резниченко Л.А. ----- 20*

СТРУКТУРНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА ФЕРРИТА ВИСМУТА

*Болдырев Н.А., Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Назаренко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А. ----- 25*

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

*Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Пилипенко Е.А., Вербенко И.А., Павелко А.А. ----- 31*

АНОМАЛИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$

*Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Резниченко Л.А. ----- 37*

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ  $(Ba,Sr)TiO_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ  $La_2O_3$

*Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Сильчева А.Г., Сорокун Т.Н. ----- 41*

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

*Жидель К.М., Корчикова Н.В., Грицких В.А., Тихий А.А., Николаенко Ю.М., Жихарев И.В., Кара-Мурза С.В. ----- 45*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

*Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Захаров А.Ю. ----- 49*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Bi_{3-x}Y_xTiNbO_9$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2$ ) С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ

*Зубков С.В., Власенко В.Г. ----- 55*

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НЕОДИМ-СТРОНЦИЕВЫХ ПЕРОВСКИТАХ  $(La_{0,6-x}Nd_x)Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\Delta}$

*Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Прилипко Ю.С. ----- 61*

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

*Изотов А.И., Кильман Г.В., Сироткин В.В., Шалаев Р.В., Прудников А.М. ----- 66*

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

*Малашенко В.В. ----- 71*

---

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НАНОГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ GaP С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge <i>Марончук И.И., Саникович Д.Д., Довгаленко В.В.</i> -----	74
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕГО НАНОПОРОШКА ИТТРИЕМ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПАКТОВ <i>Носолев И.К. Токий Н.В., Токий В.В.</i> -----	78
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ <i>Павленко А.В., Киселёва Л.И., Жидель К.М., Севастьянов Б.Я., Толмачев Г.Н.</i> -----	82
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $0.70\text{BiFeO}_3\text{-}0.30\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ <i>Павленко А.В., Шевцова С.И., Резниченко Л.А.</i> -----	85
ЭКСИТОНОПОДОБНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В 2D-МАССИВЕ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ <i>Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Петренко А.Г.</i> -----	88
РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ МАРГАНЦЕМ <i>Сильчева А.Г., Титов Д.А., Вербенко И.А., Павелко А.А.</i> -----	93
АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$ <i>Таланов М.В., Таланов В.М., Широков В.Б.</i> -----	97
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДВОЙНИКОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИ В ПРИБЛИЖЕНИИ РОЙССА <i>Токий Н.В., Токий В.В.</i> -----	101
ЦЕНТРЫ ЭПР ИОНОВ Ni В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) <i>Харченко Е.И., Чаленко А.В.</i> -----	105
ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ЧАСТЬ 1. $\text{BiFeO}_3$ С КРУПНОРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd <i>Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Гринь П.Г.</i> -----	109
ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ. ЧАСТЬ 2. $\text{BiFeO}_3$ СО СРЕДНЕРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ Tb, Dy, Ho <i>Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Алешин В.А.</i> -----	116
ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ЧАСТЬ 3. $\text{BiFeO}_3$ С МЕЛКОРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ Er, Tm, Yb, Lu <i>Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Алешин В.А.</i> -----	121
АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИСЧИСЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ <i>Шелест В.В., Червинский Д.А.</i> -----	125
НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СТРУКТУРЕ КУММЕРОВСКОГО ПУЧКА С ЗАРЯДОМ ТРИ <i>Черных А.В., Каменев С.А.</i> -----	129
АНГАРМОНИЗМ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ <i>Шелест В.В., Христов А.В.</i> -----	133

**Секция 2****ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА**

РАЗВИТИЕ НАПРАВЛЕНИЯ «НЕТОКСИЧНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»  
В ЮЖНОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

*Абубакаров А.Г., Павелко А.А., Грицких А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.* -----136

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТЕКЛЯННОЙ ЛЕНТЫ

*Баздырева Ю.А., Белоусов В.В., Бодряга В.В., Бондаренко В.И., Недопекин Ф.В.* -----143

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ НУКЛИДОВ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ КАМНЕ

*Воробьев С.Г., Чаленко А.В.* -----148

РАСПРЕДЕЛЕННОЕ ФОКУСИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ЛУЧЕВАЯ ОПТИКА

*Галинский М.К.* -----152

ПОЛИМЕРАЗНО-ТАУТОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ  
БАЙСТЕНДЕР ЭФФЕКТОВ: МОДЕЛЬ НЕМИШЕННОГО ИНСЕРЦИОННОГО МУТАГЕНЕЗА  
ПРИ СКЛОННОМ К ОШИБКАМ И SOS СИНТЕЗЕ ДНК,  
СОДЕРЖАЩЕЙ ТИМИН В ОПРЕДЕЛЕННОЙ РЕДКОЙ ТАУТОМЕРНОЙ ФОРМЕ

*Гребнева Е.А.* -----157

ФАЗОВАЯ x-ДИАГРАММА СИСТЕМЫ  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ;  
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЕЁ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И  
СОЕДИНЕНИЙ; ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

*Зубарев Я.Ю., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Вербенко И.А.,  
Павелко А.А., Краснякова Т.В., Митченко С.А., Резниченко Л.А.* -----162

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТЕПЛОВОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ ОПТОПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

*Калюжный Г.С., Корсунов К.А., Лыштваев Е.Ю., Чаленко А.В.* -----171

СЛУЧАЙНЫЕ СИГНАЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

*Коваленко А.А., Гусенцова Я.А., Андрийчук Н.Д., Пилавов М.В., Приколотина К.К.* -----175

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК СТОЛБА ДУГИ В КАНАЛЕ ПЛАЗМОТРОНА

*Корсунов К.А., Калюжный Г.С.* -----180

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
 $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  И  $\text{H}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

*Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Бурховецкий В.В.,  
Вербенко И.А., Павелко А.А., Митченко С.А.* -----185

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧНЫХ УСТАНОВОК

*Кухарев А.Л.* -----190

УСТРОЙСТВО ФОРМИРОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ ОТМЕТКИ СИГНАЛА  
В ПРИЕМНОМ ТРАКТЕ ЛАЗЕРНОЙ ЛОКАЦИОННОЙ СТАНЦИИ

*Литвинов А.И., Литвинова О.В.* -----195

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПРОИЗВОДСТВА АГРОКУЛЬТУР

*Мурга Е.В., Мурга В.В.* -----200

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ПРОМПРЕДПРИЯТИЯХ  
ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*Муслина Д.Б., Бойко Е.Г.* -----203

---

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Павелко А.А., Абубакаров А.Г., Грицких А.В., Краснякова Т.В., Митченко С.А.</i>	207
МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК МЕТОД СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ <i>Половинкин Б.С., Вербенко И.А., Краснякова Т.В., Митченко С.А., Шилкина Л.А., Нагаенко А.В.</i>	214
ФОРМИРОВАНИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ВНУТРЕННЕЙ АРХИТЕКТУРЫ ТИПА ОБОЛОЧКА-СЕРДЕЧНИК МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ <i>Прокофьева О.В., Мирошниченко С.В., Прилепо Д.В., Сапронов А.Н.</i>	219
ЭВОЛЮЦИЯ ОЧАГА ДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРА ПОРОШКОВОЙ ЗАГОТОВКИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ <i>Рябичева Л.А., Бабич И.Н.</i>	224
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАССЛОЕНИЕМ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ <i>Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Алемасова Н.В., Глазунова В.А.</i>	229
ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ <i>Санникович Д.Д., Марончук И.И.</i>	234
ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КАК КРИТЕРИЙ ВЫБОРА МОДЕЛИ СЛОЯ $CN_x : Eu_yO_z$ на $SiO_2$ <i>Свиридов В.В., Шемченко Е.И., Вербенко И.А., Павелко А.А.</i>	240
РАСЧЁТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ГАЗА <i>Сергиенко С.Н., Парфений В.И., Юрьев С.А.</i>	247
ГИДРОСТАТИЧЕСКАЯ МЕЛЬНИЦА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ ( $ZrO_2$ ) <i>Соколов В.К., Шажко Я.В., Соколов К.И.</i>	250
КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК НА ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ <i>Грицких В.А., Давыдова А.Л., Кара-Мурза С.В., Корчикова Н.В., Краснякова Т.В., Тихий А.А., Павленко А.В., Севастьянов Б.Я., Бурховецкий В.В.</i>	252
О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМОРАЖИВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КИСЛОРОДА <i>Громенко В.М., Харченко Е.И.</i>	257
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДАТЧИКОВ ВИБРАЦИИ ПРИ ЗАМЕНЕ ТОКСИЧНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА БЕССВИНЦОВЫЕ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИХ КОНСТРУКЦИИ <i>Юрасов Ю.И., Назаренко А.В., Гринь П.Г., Горбенко Е.Е., Краснякова Т.В., Митченко С.А., Резниченко Л.А.</i>	260

**Секция 3****МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН**

РАЗВИТИЕ ТВОРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ СРЕДСТВАМИ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА <i>Безверхний А.Л.</i> -----	266
ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ЗАВЕРШАЮЩИЕ ПЕРИОДИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА <i>Ладюк Ю.А., Григорьева А.А.</i> -----	270
ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ УЧАЩИХСЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИМИ НАТУРНОГО ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА <i>Грицких А.В.</i> -----	273
ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СРЕДСТВ ИКТ В ФОРМИРОВАНИИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ УЧЕБНЫХ ДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКИ В ШКОЛЕ <i>Коваленко М.И., Анистратенко К.В., Доценко И.Б.</i> -----	277
ОБУЧЕНИЕ ФИЗИКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯЗЫКА-ПОСРЕДНИКА В МЕДВУЗЕ - ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ <i>Коврижных Д.В.</i> -----	280
ЯЗЫК ФИЗИКИ. ТРУДНОСТИ ПЕРЕВОДА <i>Коврижных Д.В.</i> -----	285
ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ В ОБЛАСТИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ «ФИЗИКА» <i>Лыштвак Е.Ю., Харченко Е.И., Чаленко А.В.</i> -----	289
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВИРТУАЛЬНОЙ И ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ НА УРОКАХ ФИЗИКИ <i>Мосийчук В.А., Грицких А.В., Остапущенко Д.Л.</i> -----	292
ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НАУЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФИЗИКИ И КОНСТРУИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ДИДАКТИКО-МЕТОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ <i>Проказа А.Т.</i> -----	295
УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОМПЕТЕНТНОСТНОГО ПОДХОДА ПРИ ПОДГОТОВКЕ СТУДЕНТОВ-ФИЗИКОВ <i>Харченко Е.И., Чаленко А.В., Савенко О.П.</i> -----	299
МЕТОДИКА ОРГАНИЗАЦИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ НАУЧНОГО ОБЩЕСТВА <i>Чаленко А.В., Корсунов К.А., Воробьев С.Г., Поляченко Е.Ю.</i> -----	302
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧАЩИХСЯ КАК СРЕДСТВО РАЗВИТИЯ ИХ ТВОРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА <i>Чернопятко Е.А., Чаленко А.В., Рубанова Т.И.</i> -----	307

## CONTENTS

### Section 1

#### PHYSICS OF CONDENSED CONDITION

<p>INFLUENCE OF SIMPLE (<math>MnO_2</math>, <math>CuO_2</math>) AND COMBINED (<math>MnO_2 + NiO</math>, <math>Bi_2O_3 + Fe_2O_3</math>) MODIFIERS ON ELECTROPHYSICAL RESPONSES OF MULTI-ELEMENT COMPOSITIONS WITH PARTICIPATION OF NIOBATES OF SODIUM - POTASSIUM</p>	<p>----- 13</p>
<p><i>Abubakarov A.G., Sadykov Kh.A., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Sil'cheva A.G., Reznichenko L.A.</i></p>	
<p>DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF SEGNETO RIGID PIEZOCERAMIC BASED ON THE PZT SYSTEM</p>	<p>----- 20</p>
<p><i>Andryushina I.N., Andryushin K.P., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Nagaenko A.V., Gorbenko Ie.Ie., Reznichenko L. A.</i></p>	
<p>STRUCTURAL, DIELECTRIC AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEMS BASED ON HIGH-TEMPERATURE MULTIFEROIC BISMUTE FERRITE</p>	<p>----- 25</p>
<p><i>Boldyrev N.A., Glazunova E.V., Shilkina L.A., Nazarenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A.</i></p>	
<p>ELASTIC PROPERTIES AND CAUCHY RELATION OF LIGHT RARE-GAS SOLIDS UNDER PRESSURE IN MODEL OF DEFORMABLE ATOMS</p>	<p>----- 31</p>
<p><i>Gorbenko Ie.Ie., Troitskaya E.P., Pilipenko E.A., Verbenko I.A., Pavelko A.A.</i></p>	
<p>ANOMALIES OF CONCENTRATION DEPENDENCIES OF STRUCTURAL PARAMETERS <math>Pb_{1-x}Ba_xTiO_3</math></p>	<p>----- 37</p>
<p><i>Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Reznichenko L.A.</i></p>	
<p>PHASE FORMATION IN THE SYSTEM OF SOLID SOLUTION BASED ON <math>(Ba,Sr)TiO_3</math> MODIFYING BY <math>La_2O_3</math></p>	<p>----- 41</p>
<p><i>Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Sil'cheva A.G., Sorokun T.N.</i></p>	
<p>THE PHENOMENOLOGICAL METHOD FOR ESTIMATION OF OPTICAL PARAMETERS OF THE FILMS WITH SUBSTITUTED MANGANITES</p>	<p>----- 45</p>
<p><i>Zhidel K.M., Korchikova N.V., Gritskih V.A., Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikharev I.V., Kara-Murza S.V.</i></p>	
<p>INFLUENCE OF STRUCTURAL SUBSYSTEM ON DISLOCATION DISTRIBUTION IN CRYSTALS UNDER LOAD BY ELASTIC DEFORMATION</p>	<p>----- 49</p>
<p><i>Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu.</i></p>	
<p>THE CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPLEX PEROVSKITE-LIKE SOLID SOLUTIONS <math>Bi_{3-x}Y_xTiNbO_9</math> (<math>x = 0, 0,1, 0,2</math>) WITH THE HIGHEST CURIE TEMPERATURE</p>	<p>----- 55</p>
<p><i>Zubkov S.V., Vlasenko V.G.</i></p>	
<p>STRUCTURAL CHANGES IN NEODIM-STRONTIUM TRANSPOSITES <math>(La_{0,6-x}Nd_x)Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}</math></p>	<p>----- 61</p>
<p><i>Samoilenko Z.A., Ivakhnenko N.N., Pushenko E.I., Prilipko Yu.S.</i></p>	
<p>THE EFFECT OF TREATMENT WITH SUPERCRITICAL ISOPROPANOL ON THE PROPERTIES OF CARBON NITRIDE FILMS</p>	<p>----- 66</p>
<p><i>Izotov A. I., Kilman G. V., Sirotkin V. V., Shalaev R. V., Prudnikov A. M.</i></p>	
<p>INFLUENCE OF LASER RADIATION ON THE DISLOCATION DYNAMICS IN CRYSTALS</p>	<p>----- 71</p>
<p><i>Malashenko V.V.</i></p>	



---

PHOTOLUMINESCENCE AT THE ROOM TEMPERATURE OF NANOGETEROEPITAXIAL STRUCTURES BASED ON GaP WITH Ge QUANTUM DOTS <i>Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Dovgolenko V.V.</i> -----	74
INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE OF A HIGHLY CONDUCTIVE NANOPOWDER WITH YTTRIUM STABILIZED ZIRCONIA ON THE ELASTIC PROPERTIES OF COMPACTS <i>Nosolev I. K., Tokiy V.V., Tokiy N.V.</i> -----	78
DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF THIN FILMS NIOBATA BARIA-STRONTIUM <i>Pavlenko A.V., Kiseleva L.I., Zhidel K.M., Sevastyanov B.Ya., Tolmachev G.N.</i> -----	82
DIELECTRIC CHARACTERISTICS IN 0.70BiFeO <sub>3</sub> -0.30PbFe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> CERAMICS <i>Pavlenko A.V., Shvetsova S.I., Reznichenko L.A.</i> -----	85
EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN A TWO-DIMENSIONAL UNIFORMLY-DEFORMED MICROCAVITY ARRAY <i>Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Petrenko A.G.</i> -----	88
X-RAY RESEARCH OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES WITH SUPERSTOICHIOMETRIC MANGANESE <i>Sil'cheva A.G., Titov D.A., Verbenko I.A., Pavelko A.A.</i> -----	93
ATOMIC ORDERING IN THE STRUCTURE OF CuZr <sub>1.86(1)</sub> S <sub>4</sub> <i>Talanov M.V., Talanov V.M., Shirokov V.B.</i> -----	97
THE ACTIVATION ENERGY OF TWINNING FOR COPPER BY REUSS APPROXIMATION <i>Tokiy N.V., Tokiy V.V.</i> -----	101
CENTERS EPR of IONS Ni IN SYNTHETIC CRYSTALS of BERYL(Al <sub>2</sub> Be <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ) <i>Kharchenko E.I., Chalenko A.V.</i> -----	105
BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 1. BiFeO <sub>3</sub> WITH LARGE-SIZED REEs La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd <i>Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Grin P.G.</i> -----	109
BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 2. BiFeO <sub>3</sub> WITH MEDIUM-SIZED REEs Tb, Dy, Ho <i>Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A.</i> -----	116
BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 3. BiFeO <sub>3</sub> WITH SMALL-SIZED REEs Er, Tu, Yb, Lu <i>Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A.</i> -----	121
ASPECTS OF DIFFERENTIAL FORM CALCULUS APPLICATION IN THERMODYNAMICS <i>Shelest V.V., Chervinskii D.A.</i> -----	125
THE INSTABILITY IN THE STRUCTURE OF A KUMMER BEAM WITH A CHARGE OF THREE <i>Chernykh A.V., Kamenev S.A.</i> -----	129
ANHARMONICITY AT THE THERMODYNAMIC STABILITY <i>Shelest V.V., Khristov A.V.</i> -----	133

## Section 2

## APPLIED PHYSICS

DEVELOPMENT OF THE DIRECTION "NON-TOXIC MATERIAL SCIENCE" AT THE SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY <i>Abubakarov A.G., Pavelko A.A., Hrytskykh A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.</i> -----	136
MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESSES OF FORMING A THIN METALLIC GLASS TAPE <i>Bazdyreva Yu. A., Belousov V.V., Bodryaga V.V., Bondarenko V.I., Nedopekin F.V.</i> -----	143
DETERMINATION OF RADIONUCLIDES THE VOLCANIC STONE <i>Vorobjov S.G., Chalenko A.V.</i> -----	148
DISTRIBUTED FOCUSING OF LASER RADIATION. GEOMETRICAL OPTICS <i>Halinsky M. K.</i> -----	152
A POLYMERASE-TAUTOMERIC MODEL FOR RADIATION-INDUCED BYSTANDER EFFECTS: A MODEL FOR UNTARGETED INSERTIONAL MUTAGENESIS DURING ERROR-PRONE AND SOS SYNTHESIS OF DOUBLE-STRANDED DNA CONTAINING THYMINE IN THE RARE TAUTOMERIC FORM <i>Grebneva H.A.</i> -----	157
PHASE x-DIAGRAM OF THE SYSTEM (1-x) NaNbO <sub>3</sub> -xCa <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; ELECTRIC CONDUCTIVITY FEATURES OF ITS SOLID SOLUTIONS AND COMPOUNDS; POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATION IN PHOTO CATALYSIS <i>Zubarev J.Y., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Verbenko I.A., Pavelko A.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Reznichenko L.A.</i> -----	162
MATHEMATICAL MODEL OF THE THERMAL RELAXATION PROCESS OS THE OPTO-PNEUMATIC CELL <i>Kaluzhniy G.S., Korsunov K.A., Lyshtvan E.Y., Chalenko A.V.</i> -----	171
RANDOM SIGNALS FOR DETERMINING THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF INDUSTRIAL OBJECTS <i>Kovalenko A.A., Gusentzova J.A., Andrichuk N.D., Pilavov M.V., Prikolotina K.K.</i> -----	175
CALCULATION OF THE CHARACTERISTICS OF THE ARC IN THE CHANNEL OF PLASMATRON180 <i>Korsunov K.A., Kaliuzhnyi G.S.</i> -----	180
STUDY OF THE SURFASE OF SUPPORTED CATALYSTS K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> /C AND H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> /C FOR ACETYLENE HYDROCHLORINATION <i>Krasnyakova T.V., Nykytenko D.V., Khomutova E.V., Burkhovetski V.V., Verbenko I.A., Pavelko A.A., Mitchenko S.A.</i> -----	185
ELECTROMAGNETIC FIELDS OF POWERFUL ELECTRIC FURNACES <i>Kukharev A.L.</i> -----	190
TIMESTAMP SIGNAL PROCESSOR IN THE RECEIVING TRACT LASER RADAR STATION <i>Litvinov A.I., Litvinova O.V.</i> -----	195
PERSPECTIVES OF ECOLOGICALLY PURE PRODUCTION OF AGRO-CULTURES <i>Murga E.V., Murga V.V.</i> -----	200
IMPROVING THE EFFICIENCY OF ENERGY USE IN INDUSTRIAL ENTERPRISES THROUGH THE PHASE CHANGE HEAT ACCUMULATORS APPLICATION <i>Muslina D.B., Boyko E.G.</i> -----	203

## ANALYSIS OF PUBLICATION ACTIVITY IN THE FIELD OF CREATION AND RESEARCH OF LEAD-FREE MATERIALS BASED ON ALKALI METAL NIOBATES

*Pavelko A.A., Abubakarov A.G., Hrytskykh A.V., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A.* -----207

## MECHANICAL ACTIVATION AS A METHOD OF IMPROVING SOLID-STATE MATERIALS WITH SPECIAL ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES

*Polovinkin B.S., Verbenko I.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Shulkina L.A., Nagaenko A.V.* -----214

## THE FORMATION OF INTERNAL ARCHITECTURE OF SHELL-CORE TYPE IN METAL MATERIALS BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS

*Prokof'eva O.V., Miroshnichenko S.V., Prylepo D.V., Sapronov A.N.* -----219

## EVOLUTION OF THE DEFORMATION ZONE AND STRUCTURE OF POWDER BILLETS AT EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

*Ryabicheva L., Babich I.* -----224

## CARBON NANOPARTICLES PRODUCTION BY EXFOLIATION OF THE TRIPLE GRAPHITE COINTERCALATION COMPOUNDS IN LIQUID MEDIA

*Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Vishnevskij V.Yu., Alemasova N.V., Glazunova V.A.* -----229

## LABORATORY TECHNOLOGY FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS FROM THE LIQUID PHASE

*Sanikovich D.D., Maronchuk I.I.* -----234

ELLIPSOMETRIC IMAGE AS A SELECTION CRITERION OF A MODEL OF THE  $CN_x : Eu_yO_z$  LAYER on  $SiO_2$ 

*Sviridov V.V., Shemchenko E.I., Verbenko I.A., Pavelko A.A.* -----240

## CALCULATION OF ELECTRIC ARC IN LAMINAR FLOW GAS

*Sergienko S.N., Parfeniy V.I., Yuriev S.A.* -----247

HYDROSTATIC MILL FOR THE PRODUCTION OF FINELY DISPERSED ZIRCONIA ( $ZrO_2$ )

*Sokolov V.K., Shazhko Ya.V., Sokolov K.I.* -----250

## COMPLEX METHOD OF DETERMINING THE OPTICAL PARAMETERS OF TRANSPARENT FILMS ON TRANSPARENT SUBSTRATES USING THE RESULTS OF ELLIPSOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS

*Gritskikh V.A., Davidova A.L., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Krasnyakova T.V., Tikhii A.A., Pavlenko A.V., Sevastyanov B.Ya., Burkhovetskii V.V.* -----252

## ABOUT THE POSSIBILITY OF FREEZING OF THE EXCITED STATE IN SOME COMPOUNDS OF OXYGEN

*Gromenko V.M., Kharchenko E.I.* -----257

## FEATURE FORECASTING OF VIBRATORY SENSORS WHILE SUBSTITUTING TOXIC PIEZOELECTRICS FOR LEAD-FREE ONE AND ITS SUBSEQUENT CONSTRUCTION MODIFICATION

*Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Grin P.G., Gorbenko Ie.Ie., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Reznichenko L.A.* -----260

### Section 3

#### METHOD OF TEACHING PHYSICAL AND TECHNICAL DISCIPLINES

DEVELOPMENT OF CREATIVE ACTIVITY OF STUDENTS BY MEANS OF LABORATORY EXPERIMENT <i>Bezverkhniy A.L.</i> -----	266
CHEMICAL ELEMENTS THAT COMPLETE THE PERIODIC SYSTEM MENDELEYEV'S <i>Ladyuk Yu.A., Grigoryeva A.A.</i> -----	270
FORMATION OF STUDENTS' RESEARCH COMPETENCE IN THE PROCESS OF PERFORMING A FULL-SCALE PHYSICAL EXPERIMENT <i>Hrytskykh A.V.</i> -----	273
ABOUT USE OF MEANS OF ICT IN FORMATION OF UNIVERSAL EDUCATIONAL ACTIONS IN THE COURSE OF STUDYING OF PHYSICS AT SCHOOL <i>Kovalenko M. I., Anistratenko K. V., Dotsenko I. B.</i> -----	277
TEACHING PHYSICS USING INTERIM LANGUAGE – PAST AND PRESENT <i>Denis V. Kovrizhnykh</i> -----	280
THE LANGUAGE OF PHYSICS. DIFFICULTIES OF TRANSLATION <i>Denis V. Kovrizhnykh</i> -----	285
FORMATION OF PROFESSIONAL COMPETENCES IN THE FIELD OF SCIENTIFIC-RESEARCH ACTIVITY AT STUDENTS OF DIRECTION «PHYSICS» <i>Lyshtvan E.Y., Kharchenko E.I., Chalenko A.V.</i> -----	289
PROSPECTS OF THE USE OF VIRTUAL AND AUGMENTED REALITY TECHNOLOGIES IN PHYSICS LEARNINGS <i>Mosiychuk V.A. Hrytskykh A.V., Ostapuschenko D.L.</i> -----	292
PEDAGOGICAL PROCESSING OF THE SCIENTIFIC CONTENT OF PHYSICS AND THE CONSTRUCTION OF OPTIMAL DIDACTIC-METHODICAL SYSTEMS <i>Prokaza A.T.</i> -----	295
CONDITIONS OF IMPLEMENTING COMPETENCE-BASED APPROACH IN TRAINING PHYSICS STUDENTS <i>Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.</i> -----	299
METHODS OF ORGANIZING RESEARCH ACTIVITIES OF STUDENTS ON THE EXAMPLE OF THE SCIENTIFIC COMMUNITY <i>Chalenko A.V., Korsunov K.A., Vorobjov S.G., Polyachenko E.Yu.</i> -----	302
SCIENTIFIC-RESEARCH ACTIVITY OF PUPILS AS A MEANS OF DEVELOPING THEIR CREATIVE POTENTIAL <i>Chernopyatko E.A., Chalenko A.V., Rubanova T.I.</i> -----	307

## СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ

УДК 538.956

ВЛИЯНИЕ ПРОСТЫХ ( $MnO_2$ ,  $CuO_2$ ) И КОМБИНИРОВАННЫХ  
( $MnO_2+NiO$ ,  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ ) МОДИФИКАТОРОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
ОТКЛИКИ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УЧАСТИЕМ  
НИОБАТОВ НАТРИЯ – КАЛИЯ

Абубакаров А.Г., Садыков Х.А., Шилкина Л.А.,

Вербенко И.А., Сильчева А.Г., Резниченко Л.А.

INFLUENCE OF SIMPLE ( $MnO_2$ ,  $CuO_2$ ) AND COMBINED  
( $MnO_2 + NiO$ ,  $Bi_2O_3 + Fe_2O_3$ ) MODIFIERS ON ELECTROPHYSICAL  
RESPONSES OF MULTI-ELEMENT COMPOSITIONS WITH  
PARTICIPATION OF NIOBATES OF SODIUM - POTASSIUM

Abubakarov A.G., Sadykov Kh.A., Shilkina L.A.,

Verbenko I.A., Sil'cheva A.G., Reznichenko L.A.

*Рассмотрены особенности диэлектрических, пьезоэлектрических, сегнетоэластических характеристик сред на основе ниобатов щелочных металлов, модифицированных различными элементами. Установлены закономерности формирования корреляционных связей электрофизические свойства – области применения анализируемых твердых растворов с учётом их кристаллохимической специфики и термодинамической предыстории.*

**Ключевые слова:** диэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэластические характеристики, электрофизические свойства, пьезотехника, микро-, наноэлектроника.

**Введение.** В настоящей работе рассмотрено влияние на макроотклики твердых растворов (ТР) на основе  $(Na,K)NbO_3$  небольших изменений катион-анионного состава при модифицировании объектов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1, условий приготовления и морфологии образцов, нано-, - микроструктуры, с учетом кристаллохимических параметров катионов,

входящих в состав ТР, и характеристик химической связи.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис. 2-4 приведены диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэластические характеристики ТР на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных  $MnO_2$  (исследовались образцы различной морфологии, полученные при разных  $T_{сп.}$ ).

Хорошо видна принципиальная разница в поведении макропараметров при различных способах введения добавок. Так, в случае стехиометрического модифицирования анализируемые характеристики значительно уступают аналогичным в ТР со сверхстехиометрически введенным  $MnO_2$ . Влияние технологических факторов ( $T_{сп.}$ , диаметра образцов) оказалось неоднозначным для каждого из параметров независимо от вида легирования ТР.

Наблюдаемое, безусловно, связано с фазовым состоянием рассматриваемых ТР, а также с их

зёрненной структурой (укрупнённой и более неоднородной со стехиометрическим  $\text{MnO}_2$ ).

Дополнительное к  $\text{MnO}_2$  введение  $\text{NiO}$  (рис. 5) принципиально не изменяет динамику поведения электрофизических характеристик ТР, что свидетельствует о подавляющей роли  $\text{MnO}_2$  в «тандеме»  $\text{MnO}_2+\text{NiO}$ , несомненно, связанной, в том

числе, и с кристаллохимическими особенностями никеля, и с характеристиками образующих их химических связей (менее ковалентных, чем в случае  $\text{MnO}_2$ ). Очень похоже на наблюдаемое и поведение электрофизических параметров ТР, модифицированных медью (рис. 6-8).

(c/c) – *сверхстехиометрически*, (c) – *стехиометрически*.

Рис. 1. Схема модифицирования твердых растворов многокомпонентной системы на основе  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$

Рис. 2. Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(\text{Na}_{0,54}\text{K}_{0,46})(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})-0,02\text{LiSbO}_3$ , модифицированных  $\text{MnO}_2$  (способ введения модификатора: слева (а) - сверхстехиометрический (Тсп.=1180°C, Тсп.=1200°C), справа (б) – стехиометрический (Тсп.=1165°C), сплошные линии – образцы  $\varnothing$  10 мм, пунктирные –  $\varnothing$  20 мм)

Причина, вероятно, в том, что все вышеописанные ТР кристаллизуются с участием жидкой фазы, и это оказывает решающее влияние на формирование макрооткликов, нивелируя особенности каждого их модификаторов. Тем не менее, отметим, что при

введении  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CuO}$  резко увеличиваются  $Q_m$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ , пьезоэлектрическая активность при этом остается практически на исходном уровне. Увеличение  $Q_m$ , вероятно, является следствием

следующего: катионы марганца и меди обладают малыми ионными радиусами и достаточно высоким зарядом, что позволяет предположить их частичное встраивание в кристаллическую решётку на место ниобия по следующим схемам:

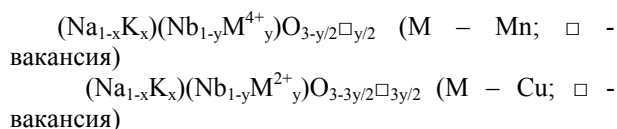


Рис. 3 Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных  $MnO_2$  (способ введения модификатора: слева (а) - сверхстехиометрический ( $T_{сп.}=1180^{\circ}C$ ,  $T_{сп.}=1200^{\circ}C$ ), справа (б) – стехиометрический ( $T_{сп.}=1165^{\circ}C$ ), сплошные линии – образцы  $\varnothing 10$  мм, пунктирные –  $\varnothing 20$  мм)

Рис. 4 Зависимости сегнетоэластических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных  $MnO_2$  (способ введения модификатора: слева (а) – сверхстехиометрический ( $T_{сп.}=1180^{\circ}C$ ,  $T_{сп.}=1200^{\circ}C$ ), справа (б) – стехиометрический ( $T_{сп.}=1165^{\circ}C$ ), сплошные линии – образцы  $\varnothing 10$  мм, пунктирные –  $\varnothing 20$  мм)

Это способствует формированию анионнодефицитных структур, что сопровождается образованием вакансий в кислородной подрешётке и

нарушением симметрии анионного окружения В-катиона, способствующим увеличению дипольного момента и, как следствие, росту сегнетожесткости

(СЖ) керамик. И это характеризует вводимый  $MnO_2$  как СЖ добавку. С другой стороны, возрастание  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  и  $tg\delta$  говорит о сегнетомягкости модификаторов. Такое «смягчение» ТР может быть следствием следующих обстоятельств. Как свидетельствуют рентгенографические данные, по

мере насыщения систем модификаторами снижается  $\delta$  (однородный параметр деформации) и закономерно [1] повышается  $\bar{D}$  (средний размер зерна), свидетельствуя о реализации более благоприятных условий для протекания диффузионных и рекристаллизационных процессов [1].

Рис. 5 Зависимости диэлектрических (а), пьезоэлектрических (б) и сегнетоэластических (в) характеристик твердых растворов на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных комбинационно  $MnO_2 + NiO$ . (сплошные линии – образцы  $\varnothing 10$  мм, пунктирные –  $\varnothing 20$  мм)

Рис. 6. Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных сверхстехиометрически  $CuO$ . (сплошные линии – образцы  $\varnothing 10$  мм, пунктирные –  $\varnothing 20$  мм)

Рис. 7. Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})-0,02LiSbO_3$ , модифицированных сверхстехиометрически  $CuO$ . (сплошные линии – образцы  $\varnothing 10$  мм, пунктирные –  $\varnothing 20$  мм)



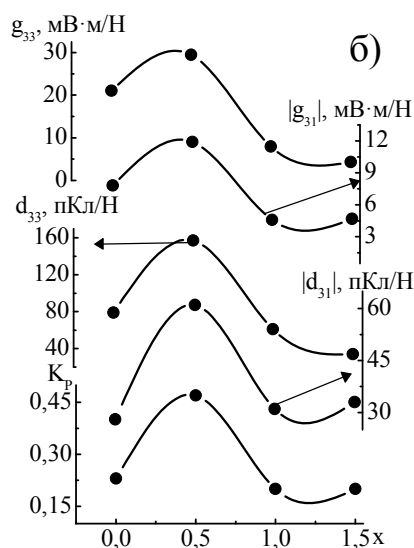


Рис. 8 Зависимости сегнетоэластических характеристик твердых растворов на основе  $0,98(\text{Na}_{0,54}\text{K}_{0,46})(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})-0,02\text{LiSbO}_3$ , модифицированных сверхстехиометрически  $\text{CuO}$ . (сплошные линии – образцы  $\varnothing$  10 мм, пунктирные –  $\varnothing$  20 мм)

Возрастание  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  при низких  $\delta$  – эффект обратной зависимости диэлектрического макроотклика от спонтанной поляризации (спонтанной деформации, выраженной через структурный параметр  $\delta$ ). Со снижением  $\delta$  связан рост подвижности доменных стенок и, как следствие, рост  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  [2]. Таким образом, так же, как и в [3, 4], нами отмечена интересная особенность результата воздействия Mn (а у нас и Cu) на исходный ТР: модификаторы одновременно проявляют как СЖ, так и сегнетомягкие (СМ) качества, что связано с их кристаллохимическими особенностями.

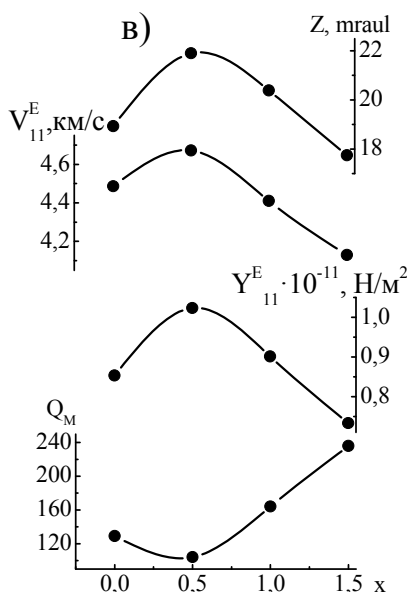
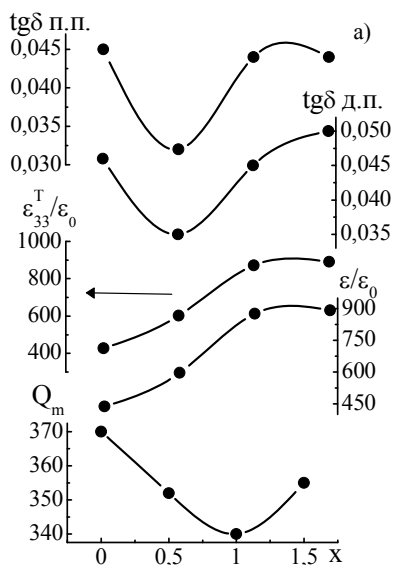


Рис. 9 Зависимости диэлектрических (а), пьезоэлектрических (б) и сегнетоэластических (в) характеристик твердых растворов на основе  $0,98(\text{Na}_{0,54}\text{K}_{0,46})(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})-0,02\text{LiSbO}_3$ , модифицированных сверхстехиометрически  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ( $T_{\text{сп.}}=1180^\circ\text{C}$ ) (сплошные линии – образцы  $\varnothing$  10 мм, пунктирные –  $\varnothing$  20 мм)

На рис. 9 показаны зависимости электрофизических характеристик ТР, модифицированных комбинированным модификатором  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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. %.

Рис. 10. Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик твердых растворов на основе, модифицированных сверхстехиометрически  $MnO_2$  (1), стехиометрически  $MnO_2$  (2), комбинированно  $MnO_2+NiO$  (3), сверхстехиометрически  $CuO$  (4), сверхстехиометрически  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$  (5)

Электромеханические характеристики меняются следующим образом: величины  $V_{11}^E$ ,  $z$ ,  $Y_{11}^E$  сначала возрастают ( $x = 1.0$  масс. %), а затем снижаются  $x = (2.0\div 3.0)$  масс. %,  $Q_m$ , напротив, уменьшается при  $x = 1.0$  масс. % и возрастает в интервале  $x = (2.0\div 3.0)$  масс. %. Подобное поведение характерно для сегнетоэлектрических ТР в области морфотропной фазовой границы и, очевидно, является следствием тетрагонально - моноклинного перехода [5].

Сопоставление результатов воздействия всех описанных выше добавок на матричную основу (рис. 10) показало, что наиболее эффективны простой модификатор  $MnO_2$  и комбинированный  $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ . Введённые сверхстехиометрически эти добавки усиливают пьезоактивность исходных композиций, их механическую добротность, что немаловажно для применений разрабатываемых материалов в устройствах, работающих в силовых режимах (пьезотрансформаторы, пьезодвигатели, генераторы высокого напряжения). Проявление же СМ свойств у  $MnO_2$  может быть полезным и для использования таких сред в низкочастотных приёмных устройствах (гидрофоны, микрофоны, сейсмоприёмники).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической

активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36).

#### Л и т е р а т у р а

1. Резниченко Л.А., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Иванова Л.С., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Сервули В.А., Сахненко В.П. Особенности морфотропного фазового перехода в системе  $(1-x)NaNbO_3-xPbTiO_3$ . // Сб-к трудов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники «Пьезотехника – 95» РГУ МП «Книга». 1995. Т. 2. – 182 с.
2. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского государственного университета. 1980. – 156 с.
3. Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Кузенко Д.В., Кисель Н.Г., Ищук В.М. Получение и электрофизические свойства бессвинцовой пьезокерамики на основе модифицированного ниобата калия-натрия. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. Хімія і хім. технологія. - 2010. - Вип. 15. - С. 86-92.
4. Гусакова Л.Г., Погибко В.М., Спиридонов Н.А., Ищук В.М., Кисель Н.Г. Бессвинцовый наноструктурный пьезокерамический материал на основе  $(K, Na)NbO_3$ . // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2012. V. 10. № 2. P. 303-312.
5. Садьков Х.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Абубакаров А.Г., Павелко А.А., Константинов Г.М., Резниченко Л.А. Влияние комбинированного модифицирования на структуру, микроструктуру и

пьезоотклики бесвинцовых материалов на основе системы  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ . // Сб-к материалов Четвёртого Международного молодежного симпозиума Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM – 2015) 2 – 6 сентября 2015. Ростов-на-Дону – Туапсе, Россия. Т. 2. С. 184 – 189.

### References

1. Reznichenko L.A., Danziger A.Ya., Razumovskaya O.N., Ivanova L.S., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Servuly V.A., Sakhnenko V.P. Features of the morphotropic phase transition in the system  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{PbTiO}_3$ . // Proceedings of the International Scientific and Practical Conference Fundamental problems of piezoelectronics "Piezotekhnika-95" of RSU MP "Book". 1995. V. 2. - 182 p.
2. Fesenko E.G., Danziger A.Ya., Razumovskaya O.N. New piezoceramic materials. Rostov-on-Don: Publishing house of the Rostov State University. 1980. - 156 p.
3. Gusakova L.G., Spiridonov N.A., Kuzenko D.V., Kisel N.G., Ishchuk V.M. Obtaining and electrophysical properties of lead-free piezoceramics based on modified potassium sodium niobate. // Scientific papers of Donetsk National Technical University. Avg. Chemistry and chemical. technology. - 2010. - Output. 15. - P. 86-92.
4. Gusakova L.G., Pogibko V.M., Spiridonov N.A., Ishchuk V.M., Kisel N.G. Lead-free nanostructured piezoceramic material based on  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ . // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2012. V. 10. No. 2. P. 303-312.
5. Sadykov Kh.A., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Abubakarov A.G., Pavelko A.A., Konstantinov G.M., Reznichenko L.A. Influence of combined modification on the structure, microstructure and piezoelectric responses of lead-free materials based on the  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  system. // Proceedings of the Fourth International Youth Symposium Physics of lead-free piezoactive and related materials (Analysis of the current state and development prospects) (LFPM - 2015) September 2 - 6, 2015. Rostov-on-Don - Tuapse, Russia. V. 2. P. 184 - 189.

**Abubakarov A.G., Sadykov Kh.A., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Sil'cheva A.G., Reznichenko L.A.**  
**INFLUENCE OF SIMPLE  $(\text{MnO}_2, \text{CuO}_2)$  AND COMBINED  $(\text{MnO}_2+\text{NiO}, \text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$  MODIFIERS ON ELECTROPHYSICAL RESPONSES OF MULTI-ELEMENT COMPOSITIONS WITH PARTICIPATION OF NIOBATES OF SODIUM - POTASSIUM**

*Peculiarities of dielectric, piezoelectric, ferroelastic characteristics of media based on alkali metal niobates modified by various elements are considered. The regularities in the formation of correlation relationships are established for electrophysical properties-the areas of application of the solid solutions under analysis, taking into account their crystallochemical specificity and thermodynamic prehistory.*

**Key words:** Dielectric, piezoelectric, ferroelastic characteristics, electrical properties, piezoelectronics, microelectronics, nanoelectronics

**Абубакаров Абу Геланиевич** научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Садиков Хизир Амирович** к.ф.-м.н. старший научный сотрудник Чеченского государственного университета, доцент Грозненского государственного

нефтяного технологического университета имени академика М.Д. Миллионщикова.  
**E-mail:** hizir-2010@mail.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Вербенко Илья Александрович** д.ф.-м.н., директор Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Сильчева Анна Геннадьевна** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** д.ф.-м.н., профессор заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Abubakarov Abu Gelanievich** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Sadykov Khizir Amirovich** Candidate of physico-mathematical sciences, Senior Researcher of the Chechen State University, Associate Professor of the Grozny State Petroleum Technological University named after Academician M.D. Millionshchikov  
**E-mail:** hizir-2010@mail.ru

**Shilkina Lidiya Aleksandrovna** Senior Researcher, Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Verbenko Ilya Alexandrovich** Doctor of physico-mathematical sciences, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Silcheva Anna Gennad'evna** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna** Doctor of physico-mathematical sciences, Professor, Head of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies of the Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Кожемякин Г.Н.,** д.т.н., проф., зав. кафедрой микро – наноэлектроники ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 20.03.2017

УДК. 621.315.612.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЖЁСТКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ PZT- СИСТЕМЫ

Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П., Шилкина Л.А.,  
Дудкина С.И., Нагаенко А.В., Горбенко Е.Е., Резниченко Л.А.

## DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF SEGNETO RIGID PIEZOCERAMIC BASED ON THE PZT SYSTEM

Andryushina I.N., Andryushin K.P., Shilkina L.A.,  
Dudkina S.I., Nagaenko A.V., Gorbenko Ie.Ie., Reznichenko L. A.

*Исследованы структура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства в широком интервале воздействий двух сегнетожестких материалов на основе системы  $PbTiO_3-PbZrO_3$  (PZT) – ПКР-13, ПКР-80, полученных по обычной керамической технологии. Установлены особенности фазовых переходов (сегнетоэлектрического-параэлектрического) при вариации частоты переменного электрического поля ( $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^7 \text{ Hz}$ ). Сделано заключение о целесообразности использования полученных данных при эксплуатации материалов на основе PZT- системы в широком интервале воздействий.*

**Ключевые слова:** структура, макросвойства, сегнетожесткость, цирконат титанат свинца.

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

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

Но, несмотря на очевидную необходимость постановки исследований, направленных на установление корреляционных связей состав–структура–свойства, отмечается весьма узкий сегмент работ, посвященных влиянию периодически изменяющихся внешних воздействий на структурное совершенство и макроотклик сегнетожестких (СЖ)пьезокерамик на основе  $PbTiO_3-PbZrO_3$  (PZT) – системы.

Учитывая, что основу практически всех промышленно выпускаемых материалов составляют многокомпонентные системы твердых растворов, ТР, в силу большего разнообразия свойств в них, высокой эффективности и технологичности [1], актуальным представляется рассмотрение подобных явлений именно в этих средах. В связи с вышесказанным, целью работы явилось исследование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетожестких пьезокерамик на основе PZT – системы.

**Объекты исследования, методы получения образцов.** В качестве объектов исследования выступили материалы ПКР-13 (1), ПКР-80 (2), разработанные в НИИ физики ЮФУ, отличаются ТР соотношением вводимых компонент и добавлением в ТР (2)  $SiO_2$  [1].

Образцы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез и спекание без применения извне приложенного давления.

Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков ( $\varnothing 10 \times 1$  мм или  $\varnothing 10 \times 0,5$  мм) с серебросодержащими электродами.

Поляризация образцов производилась в жидком диэлектрике -четырёххлористом углеводе ( $CCl_4$ ) при напряженности электрического поля (4-5) кВ/мм в течение 1 мин.

**Методы исследования.** Рентгенографические

исследования объектов (1), (2) выполнялись методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CoK\alpha$  излучения. Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике, ошибка измерения параметров составляла:  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ , где  $a, b, c$  – параметры,  $V$  – объем тетрагональной (Т) ячейки,  $\delta$  – однородный параметр деформации, рассчитанный по формуле для Т-фазы  $2/3(c/a-1)$  [2].

Определение измеренной ( $\rho_{изм.}$ ) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан, плотность рассчитывали по формуле  $\rho_{изм.} = (\rho_{окт} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 + m_4)$ , где  $\rho_{окт}$  – плотность октана,  $m_1$  – масса сухой заготовки,  $m_2$  – масса заготовки, насыщенной октаном,  $m_3$  – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом,  $m_4$  – масса подвеса для заготовки. Расчет рентгеновской плотности ( $\rho_{рентг.}$ ) производили по формуле:  $\rho_{рентг.} = 1.66 \cdot M/V$ , где  $M$  – вес формульной единицы в граммах,  $V$  – объем перовскитной ячейки в  $\text{\AA}$ . Относительную плотность ( $\rho_{отн.}$ ) рассчитывали по формуле  $(\rho_{изм.} / \rho_{рентг.}) \cdot 100\%$ . Оценка качества получаемого керамического слёка проведена по достигнутой относительной плотности керамики  $\rho_{отн.}$ .

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических (упругих) характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487 (определялись  $T_k$ -температура Кюри,  $K_p$ - коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ -относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов,  $Q_m$ -механическая добротность,  $|d_{31}|$ - пьезомодуль,  $|g_{31}|$ - пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность),  $\delta f_\theta/f_r$ - изменение резонансной частоты).

Диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ), от температуры при разных частотах ( $f$ )

переменного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300÷970)К и в частотном диапазоне (25÷2·10<sup>6</sup>)Hz. Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле  $\Delta\epsilon/\epsilon = \left\{ (\epsilon_m/\epsilon_0)_{25^\circ C} - (\epsilon_m/\epsilon_0)_{11MTC} \right\} / (\epsilon_m/\epsilon_0)_{25^\circ C} \cdot 100\%$  (где  $\epsilon_m/\epsilon_0$  зависимость относительной диэлектрической проницаемости в точке перехода в параэлектрическую (ПЭ) фазу).

Количественную оценку степени трансформации кривых производили по величине степени размытия ФП (D) на исследованных частотах при напряженности электрического поля 1 В/см с использованием формулы:

$$D = \frac{T_m - T_1}{\epsilon_m/\epsilon_0 - \epsilon_1/\epsilon_0}, \text{ где } \epsilon_m/\epsilon_0 - \text{ относительная}$$

диэлектрическая проницаемость в максимуме,  $\epsilon_1/\epsilon_0 = \frac{\epsilon_m/\epsilon_0 - \epsilon_{room}/\epsilon_0}{2}$ ,  $T_m$  – температура максимума  $\epsilon/\epsilon_0$ ,  $T_1 = T(\epsilon_1/\epsilon_0)$  [3].

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы содержат очень малое количество не вошедшего в реакцию исходного сырьевого компонента  $ZrO_2$  (относительная интенсивность сильной линии не превышает 2 %), кристаллизуются в структуре типа перовскита и имеют тетрагональную (Т) симметрию.

В табл. 1. приведены параметры Т ячейки и плотности керамик: экспериментальная, рентгеновская и относительная. Как видно из данных таблицы, повышение температуры спекания не привело к существенному повышению плотности керамики и практически не изменило параметры ячейки (расхождения находятся в пределах ошибки измерения).

Т а б л и ц а 1

**Параметры тетрагональной ячейки, экспериментальная, рентгеновская и относительная плотности керамик составов (1), (2)**

Состав	$T_{сп.}, ^\circ C$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$c/a$	$\delta$	$V \text{\AA}^3$	$\rho_{эксп.}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{рентг.}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{отн.}, \%$
(1)	1493	4.028	4.132	1.026	0.017	67.04	7.69	8.08	95.17
			4.125	1.024	0.016	66.92		8.09	95.00
(2)	1433	4.019	4.131	1.028	0.018	66.41	7.64	8.10	94.31

В то же время, несмотря на близкие структурные параметры и плотности керамик, материалы (1) и (2) отличаются фазовым состоянием: первый состоит из двух - Т фаз, а второй - однофазный, поэтому можно ожидать отличие как в керамических характеристиках (микроструктура), так и сегнетопьеzo-свойствах этих материалов.

Присутствие в составе химических композиций и в (1), и в (2) заметного количества ионов марганца

обуславливает их СЖ [4] – достаточно высокие  $\delta$ ,  $Q_m$ , низкие  $\text{tg}\delta$  [5]. Так, в (1) с меньшей величиной  $\delta$  реализуются более высокие значения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{ij}$  (см. табл. 2).

На рис. 1. Приведены зависимости  $\delta f_\theta/f_r, \%$  (Т) ТР (1) и (2). На рис. 2. Представлены зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, и упругих характеристик твёрдых растворов (ТР) изученных составов ПКР-13 (1) и ПКР-80 (2) от температуры (300-370)К

Т а б л и ц а 2

## Параметры СЖ материалов типа ПКР, полученных по ОКТ

Состав	$T_k, K$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_p$	$ d_{31} ,$ пКл/Н	$d_{33},$ пКл/Н	$ g_{31} ,$ мВ·м/Н	$\delta f_{\theta}/f_{\Gamma}, \%$ (99÷ 373К)	$tg\delta \cdot 10^2$ (E=50 В/см)	$Q_M$
(1)	607	900	0.36	58	155	7.28	0,20	1.02	2010
(2)	631	682	0.27	37	114	6.13	-0,28	0.61	2446

Рис. 1. Зависимости ( $\delta f_{\theta}/f_{\Gamma}, \%$ ) (T) TP (1) и (2).Рис. 2. Зависимости электрофизических параметров пьезокерамических материалов изученных составов ПКР-13 (1) и ПКР-80 (2) от температуры (1-  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , 2-  $tg\delta$ , 3-  $K_p$ , 4-  $|d_{31}|$ , 5-  $|g_{31}|$ , 6 -  $Q_M$ )Рис. 3. Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0 (T)$  при разных  $f$  измерительного электрического поля TP (1) и (2).  
На врезках представлены зависимости  $\varepsilon(T) \left[ f(25Hz-2 \cdot 10^6) \right]$

На рис. 3 представлены температурные зависимости обратного хода (охлаждения)  $\varepsilon/\varepsilon_0$  от частоты измерительного поля ( $f(25 \div 2 \cdot 10^6)$  Гц при температурах (300-970)К ТР состава (1) и (2). На врезках представлены зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T) | f(25\text{Hz} - 2 \cdot 10^6)$ . Как видно из рисунка, на всех исследовательских частотах формируются ярко выраженные максимумы  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , при этом на низких  $f$  –

они четкие, острые, а по мере увеличения  $f$  снижаются и размываются, образуя куполообразные «вершины» зависимостей  $\varepsilon/\varepsilon_0(T) | f$ , но не сдвигаются, как это характерно для СЭ – релаксоров [6]. Такое поведение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что ТР могут быть отнесены к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом.

Рис. 4. Степень размытия (D) фазового перехода в зависимости от  $f$  для (1) и (2)

На рис. 4. представлена степень размытия (D) фазового перехода в зависимости от  $f$  для (1) и (2). Как видно из рис.4, по мере роста  $f$  происходит размытие ФП тем больше, чем больше частота. Поведение зависимости D от  $f$  немонотонно, возрастание  $f$  приводит не к плавному увеличению D, а ступенчатому. Выделяются два платообразных участка, которые лежат в разных частотных диапазонах у исследуемых составов. Так, в ТР (1) после непродолжительного роста первый платообразный участок локализуется в диапазоне от  $\sim 200$ Гц до 10кГц, второй от  $\sim 50$ кГц до 2МГц. У материала (2) ситуация немного другая: первое плато расположилось от  $\sim 200$ Гц до 500Гц, второе – после стремительного роста D, формируется в диапазоне от  $\sim 1$ кГц до 2МГц. Из рис. видно, что у материала (1) на низких частотах максимум  $\varepsilon/\varepsilon_0$  имеет более острый и четкий пик, который постепенно размывается, а у состава (2) даже на низких частотах максимум  $\varepsilon/\varepsilon_0$  уже размывается.

Во всех изученных составах наблюдается слабая дисперсия  $\varepsilon/\varepsilon_0$  до фазового перехода в параэлектрическую фазу. В момент фазового перехода в параэлектрическую фазу дисперсия  $\varepsilon/\varepsilon_0$  становится сильной и ослабевает в параэлектрической области до некоторых температур  $\sim 700$ К, после чего становится существенной при низких частотах. Глубина дисперсии в момент фазового перехода составляет для (1) -  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 73.15\%$ , для (2) -  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 64.17\%$ . Отмечается рост  $\varepsilon/\varepsilon_0$  в параэлектрической области при температурах из интервала  $700 \div 900$ К, постепенно повышающихся по мере увеличения  $f$ , и только при  $f \approx 10$  кГц и 1 МГц этого роста нет. Стоит отметить, что введение в состав небольшого количества  $\text{SiO}_2$  привело к падению  $\varepsilon/\varepsilon_0$  почти в два раза.

**Заключение.** Реализуемые параметры материалов, полученных по ОКТ (массовой, дешевой, доступной, промышленной) адекватны аналогичным в ГП – объектах [1], что позволяет использовать исследованные материалы в частотно-селективных устройствах в качестве фильтров с варьируемой шириной полосы пропускания.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36), стипендии Президента РФ № СП-3197.2016.3.и с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики и «Высокие технологии» Южного федерального университета.*

#### Литература

1. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник - Ростов-на-Дону: Изд-во АО «Книга», 1994. - 30с.
2. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество // М.: Атомиздат, 1972. 248с.
3. Dudek J., Kupriyanov M.F., Konstantinov G.N. // Ferroelectrics. 1988. V. 81. P.249–252.
4. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Гавриляченко С.В. Роль марганца в «ужестчении» сегнетоэлектрических материалов // Сб-к трудов международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» («Пьезотехника-99»). Ростов-на-Дону, 1999. Т.1. С. 98-108.
5. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. - 156с.
6. Pavelko A.A., Reznichenko L.A. Piezoelectric properties of PMN-PZT-PT solid solutions under the action of

high temperatures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2014. V. 78 (8). P. 802-803.

#### References

1. Danciger A.YA., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A. i dr. Vysokoeffektivnye p'ezokeramicheskie materialy. Spravochnik -Rostov-na-Donu: Izd-vo AO «Kniga», 1994. - 30s.
2. Fesenko E.G. Semejstvo perovskita i segnetoehlektrichestvo //M.: Atomizdat, 1972. 248s.
3. Dudek J., Kupriyanov M.F., Konstantinov G.N.//Ferroelectrics. 1988. V. 81. P.249–252.
4. Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Gavriyachenko S.V. Rol' marganca v «uzhestchenii» segnetoehlektricheskikh materialov // Sb-k trudov mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Fundamental'nye problemmy p'ezoelektricheskogo priborostroeniya» («P'ezotekhnika-99»). Rostov-na-Donu, 1999. T.1. S.98-108.
5. Fesenko E.G., Danciger A.YA., Razumovskaya O.N. Novye p'ezokeramicheskie materialy // Rostov-na-Donu: Izd-vo RGU, 1983. - 156s.
6. Pavelko A.A., Reznichenko L.A. Piezodielectric properties of PMN-PZT-PT solid solutions under the action of high temperatures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2014. V. 78 (8). P. 802-803.

**Andryushina I.N., Andryushin K.P., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Nagaenko A.V., Gorbenko Ie.Ie., Reznichenko L.A.**

#### DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF SEGNETO RIGID PIEZOCERAMIC BASED ON THE PZT SYSTEM

*The structure, dielectric and piezoelectric properties in a wide range of effects of two ferroelectric materials based on the  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (PZT) -PCR-13 system, PCR-80 are studied. The samples obtained by conventional ceramic technology. The features of phase transitions (ferroelectric-paraelectric) with the variation of the frequency of the alternating electric field ( $10^2$  Hz  $\leq f \leq 10^7$  Hz) are established. The conclusion about the expediency of using obtained data in the exploitation of materials based on the PZT system in a wide range of impacts was made.*

**Keywords:** structure, macroproperties, segneto rigid, zirconate titanate lead

**Андрюшина Инна Николаевна** к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** futur6@mail.ru

**Андрюшин Константин Петрович** к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** kpandryushin@gmail.com

**Шилкина Лидия Александровна** научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Дудкина Светлана Ивановна**, научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., научный сотрудник Научно-конструкторского Бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** lesastro@mail.ru

**Горбенко Евгений Евгеньевич** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики, Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Andryushina Inna Nikolaevna, PhD**, senior researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** futur6@mail.ru

**Andryushin Konstantin Petrovich, PhD**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** kpandryushin@gmail.com

**Shilkina Lidiya Aleksandrovna**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Dudkina Svetlana Ivanovna**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Nagaenko Aleksandr Vladimirovich, Ph.D. (eng)**, researcher, Research and Design Bureau "Piezopribor" of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** lesastro@mail.ru

**Gorbenko Ievgen Ie.** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna**, Doctor of science, professor, Chief researcher of department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Гутько Ю.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».



УДК 538.956

## СТРУКТУРНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА ФЕРРИТА ВИСМУТА

Болдырев Н.А., Глазунова Е.В., Шилкина Л.А.,  
Назаренко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А.

## STRUCTURAL, DIELECTRIC AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEMS BASED ON HIGH-TEMPERATURE MULTIFEROIC BISMUTE FERRITE

Boldyrev N.A., Glazunova E.V., Shilkina L.A.,  
Nazarenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A.

*Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены практически беспримесные образцы твердых растворов бинарных систем  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{ATiO}_3$  (A: Pb, Ba, Cd;  $0.1 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) чистые и модифицированные сверхстехиометрически оксидом марганца (IV). Установлены закономерности формирования их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик в широком диапазоне температур и частот. Исследовано влияние модифицирования на макроструктуру исследуемых объектов.*

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

**Введение.** В настоящее время особое внимание уделяется поиску и созданию новых композиционных материалов различного назначения. Мультиферроики (вещества, сочетающие электрическое и магнитное упорядочения в широком диапазоне температур) считаются наиболее перспективными объектами в этой области. Феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$ , (BFO) – один из самых изученных представителей данного класса материалов (температура Кюри,  $T_C$ , - 1123 К, температура Нееля,  $T_N$ , - 643 К) [1]. Однако, его широкому применению препятствует критическая зависимость его фазового состава и характеристик от условий получения, высокая электропроводность и, как следствие, невозможность создания поляризованного состояния. С целью устранения негативных факторов, присущих чистому BFO, его зачастую используют в качестве базового компонента твердых растворов (ТР). Помимо этого,

стабилизации характеристик материала можно достичь путем введения небольшого (до 5 %) количества модификаторов. В связи с этим представляется актуальным комплексное исследование влияния данных факторов (создание твердых растворов и модифицирование) на формирование структурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик керамики, что и стало целью данной работы. В качестве объектов исследования были выбраны бинарные системы ТР на основе BFO и титанатов свинца, бария и кадмия. Впервые они были изучены еще в 60-70-е годы [2]. Однако, несмотря на более чем полувековую историю исследований, в литературе присутствуют весьма противоречивые данные об их свойствах [3, 4]. Учитывая перспективность ТР данных систем для практического применения, продолжение исследований является актуальным.

**Методы получения и исследования образцов.** ТР бинарных систем  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{ATiO}_3$  (A: Pb, Ba, Cd,  $0.10 \leq x \leq 0.50$ ,  $\Delta x = 0.10$ ) изготовлены методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолом и последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано отфильтрованное  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Расчет параметров ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  – линейные,  $\alpha$  – угловой,  $V_{\text{экт}}$  – объем) проводили по стандартной методике [5]. Погрешности измерений структурных параметров в однофазных ТР имеют следующие величины:  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002-0.004)$

$\text{\AA}$ ,  $\Delta\alpha = \pm 0.05^\circ$ ,  $\Delta V = \pm 0.05 \text{\AA}^3$ . В морфотропной области (МО) исследуемых систем рассчитывали средние параметры ячейки.

Исследование зёрненного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCEVK-9700 и электронного микроскопа Hitachi TM1000. 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;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная) при  $T = (300 \div 1000) \text{ K}$  в диапазоне частот  $f = (10^2 \div 10^6) \text{ Гц}$  получали с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 и LCR – метра Novocontrol ALPHA complex.

Измерения электрофизических параметров ( $\varepsilon/\varepsilon_0, \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  – относительной диэлектрической проницаемости неполяризованных и поляризованных образцов, соответственно,  $\tan \delta$  – тангенса угла диэлектрических потерь,  $d_{ij}$  – пьезомодулей,  $K_p$  – коэффициента

электромеханической связи планарной моды колебаний,  $Q_m$  – механической добротности) исследуемых керамик при комнатной температуре проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью Wayne Kerr 6500 В.

### Экспериментальные результаты и

**обсуждение.** Рентгенографически установлено, что большинство полученных образцов практически беспримесны и обладают перовскитной структурой. В ряде ТР присутствовали примеси  $\text{Vi}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , относительные интенсивности линий которых не превышают 5%. Появление соединений  $\text{Vi}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в керамиках обусловлено узким концентрационным интервалом существования фазы  $\text{ViFeO}_3$  на диаграмме состояний  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , широкими областями кристаллизации соединений  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Vi}_2\text{FeO}_3$  [6-8], летучестью  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  [9] и сложностью реакции в эквимольной смеси  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [6]. На рис. 1 представлены фазовые диаграммы и параметры ячеек исследуемых ТР.

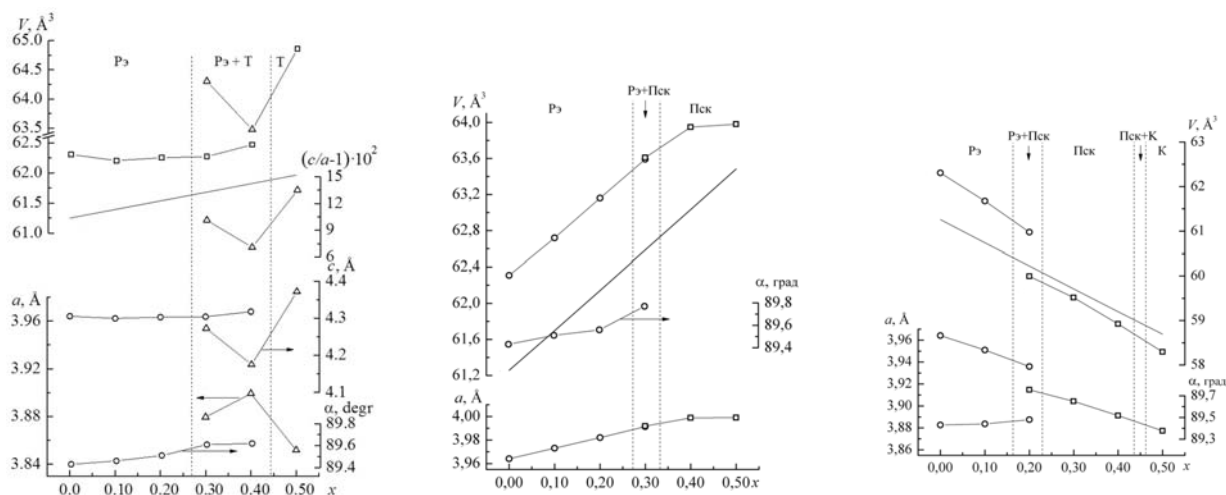


Рис. 1. Фазовые диаграммы и зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации второго компонента для исследуемых керамик слева направо:  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{CdTiO}_3$ . Прямой показан Теоретический объем элементарной ячейки, рассчитанный для данного состава

Как видно из рисунка, во всех трех бинарных системах присутствуют морфотропные области. Стоит отметить, что в ТР с титанатами свинца и бария при увеличении концентрации второго компонента размер ячейки, в основном, растет, а в ТР с  $\text{CdTiO}_3$ , наоборот, падает. Подобное может быть связано с эффектами замещения катионов перовскитовой ячейки (в данном случае ионов  $\text{Vi}^{2+}$ ) более крупными ионами ( $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ). В тоже время катионы висмута и кадмия имеют практически одинаковый радиус, вследствие чего размер элементарной ячейки с ростом концентрации не растет. В случае ТР  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  немонотонное изменение всех характеристик с резким уменьшением  $V$ ,  $c$ ,  $c/a$  и ростом  $a$  в интервале  $0.20 < x < 0.50$  свидетельствует о том, что ТР с Т симметрией образуются дискретно, то есть, сначала появляются несколько тетрагональных ТР с разным

содержанием свинца, а затем происходит их взаимное растворение. Для всех ТР в Рэ фазе зависимости экспериментального теоретического объемов почти параллельны, из чего следует, что ТР замещения в позициях А и В образуются во всем исследуемом интервале концентраций.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры составов с наибольшим и наименьшим содержанием второго компонента. Как видно из рисунка, увеличение доли второго компонента по-разному отразилось на зеренном строении исследуемых керамик. Если в случае композиций с содержанием свинца и висмута средний размер зерна уменьшался, то в случае системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{CdTiO}_3$  можно наблюдать обратную картину. Во всех случаях на фото заметно большое количество межкристаллитных прослоек эвтектического происхождения,

свидетельствующих, скорее всего, об изменении характера спекания от твердофазного к спеканию с участием жидкой фазы (ЖФ). Источником ЖФ в данном случае – легкоплавкие Вi-содержащие соединения, образующиеся в процессе синтеза.

На рис. 3 показаны зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для составов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (из-за высокой электропроводности при высоких температурах определить точку Кюри в ТР  $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{PbTiO}_3$  и  $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{PbTiO}_3$  не

удалось). Как видно из рисунков, у ТР данных составов наблюдается общая тенденция к снижению температуры Кюри при увеличении концентрации второго компонента. Причиной наблюдаемых эффектов является, скорее всего, усиление композиционного беспорядка в А- и В- позициях ячейки перовскита исследуемых объектов, особенности микроструктуры исследуемых ТР (усиление рыхлости с ростом  $x$ ), а также сложное фазовое наполнение систем.

Рис. 2. Фотографии микроструктуры исследуемых составов. Первый ряд слева-направо:  $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ ,  $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ ,  $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{CdTiO}_3$ . Второй ряд слева-направо:  $0,5\text{BiFeO}_3-0,5\text{PbTiO}_3$ ,  $0,5\text{BiFeO}_3-0,5\text{BaTiO}_3$ ,  $0,5\text{BiFeO}_3-0,5\text{CdTiO}_3$

В ТР  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  при температурах ниже  $T_{Ca}$  ряде образцов наблюдается формирование слабых максимумов с большой частотной дисперсией, подавляющейся по мере увеличения концентрации титаната свинца. Наблюдаемые аномалии можно было бы связать с изменением степени окисления ионов переходных металлов (Fe, Ti), но вышеописанное подавление этих эффектов по мере обогащения системы вторым компонентом – титанатом свинца, говорит в пользу восстановительных процессов,

связанных, по-видимому, только с ионами железа. С учетом структурных данных и результатов микроструктурных исследований, а также принимая во внимание малые времена релаксации и электропроводность объектов, разумно связать наблюдаемое с эффектами межслоевой (Максвелл-Вагнеровской) поляризации и релаксации, обусловленной накоплением заряда на границах раздела различной природы.

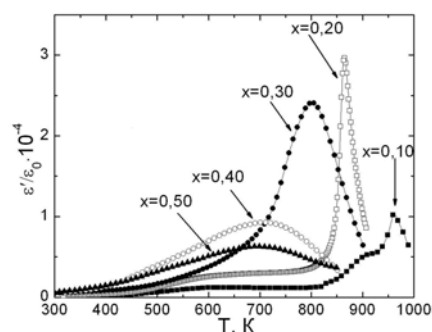


Рис.3. Температурные зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  ТР керамик  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  (слева) и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (справа) в диапазоне температур (300÷1000) К на частоте 100 кГц

При исследовании диэлектрических характеристик в  $\text{TP}(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{CdTiO}_3$  при высоких температурах нами наблюдалась отрицательная действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon' < 0$  в низкочастотной области. Для корректного описания наблюдаемых явлений был использован метод, предложенный в [10, 11]. Согласно [10, 11], эквивалентная схема образца может быть представлена параллельно соединенными емкостью  $C$  (имеет только действительную часть) и комплексной электропроводностью  $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$ . В этом случае адмиттанс  $Y$  и комплексная емкость  $C^*$  будут равны:

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

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

Соответственно,  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  будут связаны с действительной  $\gamma'$  и мнимой  $\gamma''$  частями удельной электропроводности соотношениями:

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

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

На рис. 4 представлены экспериментально полученные и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) частотные зависимости  $\varepsilon^{*'}$ ,  $\varepsilon^{*''}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = \varepsilon^{*''}/\varepsilon^{*'}$  для составов с  $0.1 \leq x \leq 0.4$  (параметры  $\varepsilon'$ ,  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  для каждого состава определялись отдельно). Расчет частотных зависимостей  $\varepsilon^{*'}$ ,  $\varepsilon^{*''}$  и  $\text{tg}\delta$  для состава с  $x = 0.5$  произвести не удалось. Критическая частота, при которой выполняется условие  $\varepsilon^{*'} = 0$ ,  $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma''/\varepsilon_0\varepsilon'$ . Эта частота  $\nu_c$  (полюс частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ ) является частотой антирезонанса, вызванного взаимной компенсацией вкладов емкости и проводимости в действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости. Максимального значения  $\nu_c$  достигает в составе с  $x=0.2$  (0,706 Гц), минимального – в составе с  $x = 0.4$  (0,036 Гц).

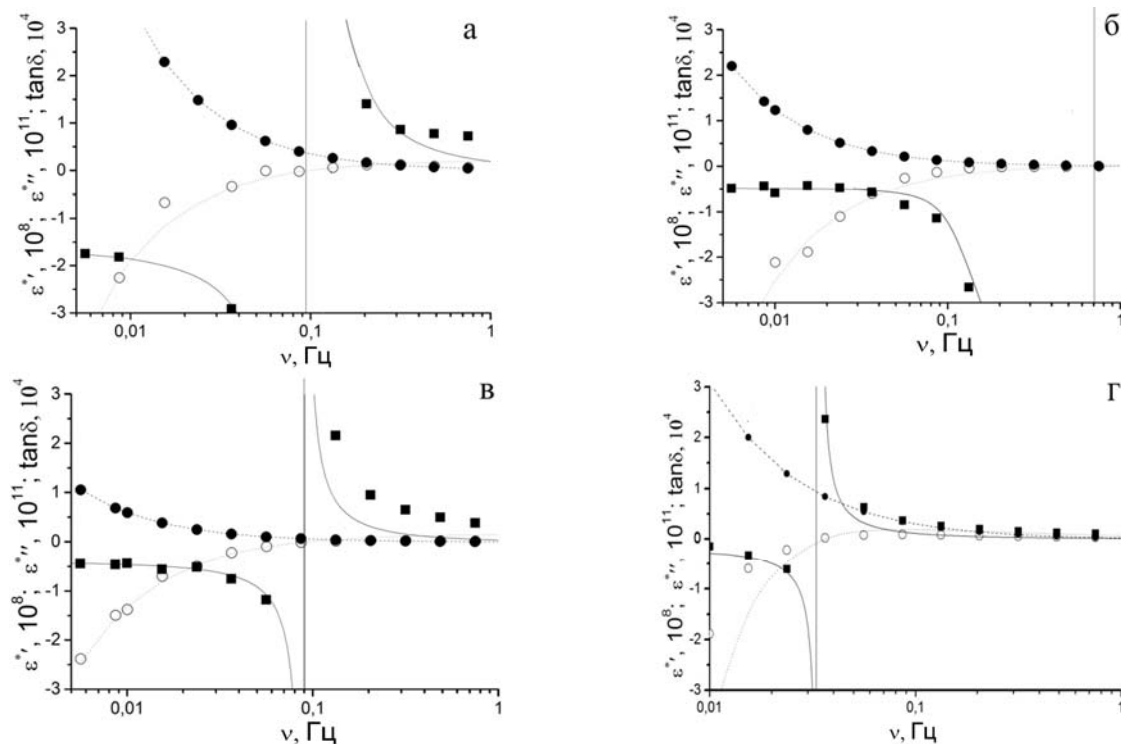


Рис. 4. Экспериментально полученные (точки) и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) (линии) частотные зависимости  $\varepsilon^{*'}$ ,  $\varepsilon^{*''}$  и  $\text{tg}\delta$  при  $T=973$  К. (черные точки -  $\varepsilon^{*''}$ , полые точки -  $\varepsilon^{*'}$ , квадраты -  $\text{tg}\delta$ ) для  $\text{TP}(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{CdTiO}_3$  (а -  $x = 0.1$ , б -  $x = 0.2$ , в -  $x = 0.3$ , г -  $x = 0.4$ )

В ходе исследований часть полученных объектов удалось поляризовать при  $T = 400$  К в приложенном поле от 3 до 6 кВ. Наиболее подходящими для этих целей стали  $\text{TP}(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ . Максимальные показатели пьезомодуля  $d_{33}$  (до 50 пКл/Н) наблюдались у составов вблизи морфотропной области.  $\text{TP}$  состава  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  соответствуют сегнетожестким

пьезоматериалам. Достаточно высокие значения  $K_r$ ,  $|d_{31}|$  и  $|g_{31}|$  на фоне низких  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $Q_m$  позволяют ожидать проявления в данных объектах магнитоэлектрического эффекта в переменном магнитном поле, что будет исследовано нами в дальнейших работах.

В целях улучшить пьезоэлектрические характеристики исследуемых  $\text{TP}$  нами были

модифицированы ТР всех исследуемых бинарных систем в диапазоне концентраций, близком к морфотропной области. В качестве модификатора выступал оксид марганца (IV)  $MnO_2$ , добавленный сверх стехиометрии в количестве 0.5 масс. %. Введение  $MnO_2$  по-разному отразилось на пьезохарактеристиках исследуемых объектов. В случае ТР  $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$  и  $(1-x)BiFeO_3-xBaTiO_3$  добавление модификатора привело к снижению пьезомодуля (для составов на основе титаната бария – довольно большому, вплоть до 25-30 пКл/Н). Однако в керамике  $(1-x)BiFeO_3-xCdTiO_3$  эффект был обратным – материалы, в которых до этого поляризованного состояния достичь не удалось, стало возможно поляризовать (максимальный пьезомодуль  $d_{33} = 20$  пКл/Н). Причины подобного влияния модификаторов на пьезоэлектрические характеристики будут нами исследованы в следующих работах.

**Выводы и заключение.** Полученные в работе результаты свидетельствуют о достаточно сложных фазовых превращениях, происходящих в исследуемых материалах по мере увеличения концентрации второго компонента, приводящих к существенным изменениям как их зеренной структуры, так и электрофизических характеристик, что необходимо учитывать при разработке функциональных материалов на основе ТР данных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито)упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

### Литература

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. №6. С. 593-620.  
2. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. О сверхструктуре перовскитов  $BiMeO_3$  (Me Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Y) // Кристаллография. 1971. Т. 16. №5. С.1037-1041.

3. 5. David I. Woodward, Ian M. Reaney, Richard E. Eitel, Clive A. Randall. Crystal and domain structure of the  $BiFeO_3-PbTiO_3$  solid solution // J. of Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. P. 3313-3318.

4. 6. Burnett T. L., Comyn T. P., Bell A. J., Condliffe E., Lloyd G. Imaging of domains in single crystals of  $BiFeO_3-PbTiO_3$  using various microscopy techniques. // J. of Physics: Conference Series. 2006. V. 26. P. 239–242.

5. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. - 248 с.

6. 10. Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic  $BiFeO_3$  // Materials Letters. 2008. V.62. P.3984-3986.

7. 11. Phapale S., Mishra R., Das D. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary  $Bi_2O_3-Fe_2O_3$  system // J. of Nuclear Materials. 2008. V.373. P.137-141.

8. 12. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F.  $\beta$  phase and  $\gamma-\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $BiFeO_3$  // Phys. RevB. 2008. V. 77. P.014110-1 - 014110-11.

9. 13. Картавцева М.С., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Савинов С.А. Исследование тонких пленок мультиферроика  $BiFeO_3$ , полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. №1. С.3-14.

10. Turik A.V., Bogatin A.S. // Functional Materials Letters. 2015, Vol. 8, № 4, P. 1550035-1550035-4

11. Турик А.В., Болдырев Н.А., Ситало Е.И., Резниченко Л.А. Антирезонансные диэлектрические спектры: теория и эксперимент // Физика твердого тела, 2017 г., Т. 59, Вып. 7, С. 1295-1296

### References

1. A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, 2012. Magnetoelectric and multiferroic media. Physics-Uspekhi, V. 55, I. 6, PP. 557-581. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593.

2. Tomashpol'skii, Yu.Ya. and Yu.N. Venetsev, 1971. Crystallography Reports, 6(16): 1037-1041.

3. David I. Woodward, Ian M. Reaney, Richard E. Eitel, Clive A. Randall. J. of Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. PP. 3313-3318.

4. Burnett T. L., Comyn T. P., Bell A. J., Condliffe E., Lloyd G. J. of Physics: Conference Series. 2006. V. 26. PP. 239–242.

5. Fesenko, E.G., 1972. Perovskite family and ferroelectricity. Moscow: Atomizdat, pp: 248.

6. Carvalho T.T., Tavares P.B. Materials Letters. 2008. V.62. PP.3984-3986.

7. Phapale S., Mishra R., Das D. J. of Nuclear Materials. 2008. V.373. PP.137-141.

8. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F. Phys. Rev B. 2008. V. 77. PP.014110-1 - 014110-11.

9. Kartavtseva, M.S., O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul and S.A. Savinov. Journal of Surface Investigation 2008 V. 2 I. 1, PP. 1-11. DOI: 10.1007/s11700-008-1001-5.

10. Turik A.V., Bogatin A.S. Functional Materials Letters. 2015, Vol. 8, № 4, P. 1550035-1550035-4.

11. Turik A.V., Boldyrev N.A., Sitalo E.I., Reznichenko L.A. Solid State Physics 2017, V. 59, I. 7, PP. 1295-1296.

**Boldyrev N.A., Glazunova E.V., Shilkina L.A., Nazarenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A. STRUCTURAL, DIELECTRIC AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEMS BASED ON HIGH-TEMPERATURE MULTIFEROIC BISMUTE FERRITE**

*We obtained clean and modified by  $MnO_2$  (IV) samples of binary system solid solutions  $(1-x)BiFeO_3-xATiO_3$  (A: Pb, Ba, Cd;  $0.1 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) using the solid-state reaction technique with further sintering according to common ceramic technology. We studied the formation patterns of their crystalline structure, microstructure, dielectric and piezoelectric characteristics in a wide range of temperatures and frequencies. Influence of modifying on the macro responses of obtained ceramics was studied.*

**Keywords:** multiferroics, solid solutions, dielectric constant, Curie temperature, modification

**Болдырев Никита Анатольевич** аспирант, научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** nboldyrev@sfnu.ru

**Глазунова Екатерина Викторовна** магистрант, младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Назаренко Александр Владимирович** к.ф.-м.н., научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук  
**E-mail:** alex\_v\_nazarenko@mail.ru

**Турик Анатолий Васильевич** д.ф.-м.н., профессор, научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** turik1934@yandex.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** д.ф.-м.н., профессор, заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Boldyrev Nikita Anatolyevich** Postgraduate student, Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** nboldyrev@sfnu.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna** Graduate student, Junior researcher, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Shilkina Lidiya Aleksandrovna** Senior Researcher, Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Nazarenko Alexander Vladimirovich** Candidate of physico-mathematical sciences, Research Scientist of the Southern scientific center of the Russian academy of sciences  
**E-mail:** alex\_v\_nazarenko@mail.ru

**Turik Anatoliy Vasilyevich** Doctor of physico-mathematical sciences, Professor, Research Scientist, Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies of the Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** turik1934@yandex.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna** Doctor of physico-mathematical sciences, Professor, Head of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies of the Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 23.03.2017

УДК 539.2.

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Пилипенко Е.А.,  
Вербенко И.А., Павелко А.А.

## ELASTIC PROPERTIES AND CAUCHY RELATION OF LIGHT RARE-GAS SOLIDS UNDER PRESSURE IN MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

Gorbenko Ie.Ie., Troitskaya E.P., Pilipenko E.A.,  
Verbenko I.A., Pavelko A.A.

*Квантово-механическая модель деформируемых и поляризуемых атомов развивается для исследования упругих свойств легких кристаллов инертных газов – Ne и Ar – в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши  $\delta(p)$  для Ne невозможно адекватно воспроизвести, учитывая только многочастичное взаимодействие. Индивидуальная зависимость  $\delta(p)$  для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и электрон-фононного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклады от этих взаимодействий в Ne с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для  $\delta$  положительную величину, слабо зависящую от давления. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого увеличивается с ростом давления. Представленные ab initio рассчитанные барические зависимости упругих модулей Бирча  $B_j(p)$  и  $\delta(p)$  хорошо согласуются с экспериментом.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, высокое давление, многочастичное взаимодействие, упругие свойства, соотношение Коши.

**Введение.** Кристаллы инертных газов (КИГ) являются простейшими молекулярными кристаллами, поэтому их часто используют в качестве модельных объектов при тестировании теории. Многочисленные теоретические (см., например, [1–5]) и экспериментальные [6–9] исследования упругих свойств КИГ при высоких давлениях связаны с тем, что они применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC [10]).

В 2009г. вышла статья S.Sasaki и др. [6], которая вместе с остальными [7–9] завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением. H.Shimizu и др. [8] получили большое отклонение от соотношения Коши  $\delta$  для Ar в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов.

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники), основной причиной нарушения соотношения Коши считается многочастичное взаимодействие. Сделаны многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины  $\delta$ , рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см. [1–5, 11] и ссылки там).

В настоящей работе все взаимодействия, приводящие к нарушению соотношения Коши, исследованы из первых принципов в рамках динамической теории кристаллических решеток с учетом деформации электронных оболочек разработанной К.Б.Толпыго для ионных кристаллов [12] и КИГ [13].

В квантово-механической модели К.Б.Толпыго поляризуемых и деформируемых ионов кристалл рассматривается как совокупность  $N$  точечных ионов валентности  $Z$  (ядро и внутренние электроны) и деформируемых оболочек, каждая из которых состоит из  $Z$  валентных электронов, взаимодействующих не только с ионами, но и между собой. Подобную модель (оболочечная модель) предложили B.G.Dick и A.W.Overhauser [14]

в 1958г., которую применил к гомеоплярным кристаллам W.Cochran [15] в 1959г. Однако в оболочечной модели деформация электронных оболочек может быть описана в дипольном приближении, но не в квадрупольном.

**Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов.** Следуя работе [16] и используя метод длинных волн [17] из уравнений колебаний (см. [18] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча  $B_{ij}$ , справедливые при любых давлениях [19, 20] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в квадрупольном приближении. Дальнодействующие трехчастичные силы и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при

$$H = H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} + \delta H; \quad G = G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[ \left. \frac{d^2V_{sr}}{dr^2} \right|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \left. \frac{dV_{sr}}{dr} \right|_{r_0} \right] + \delta G; \quad (2)$$

параметры короткодействующих сил между вторыми соседями  $F, E$  и параметр Ван-дер-Ваальса  $B$

$$F = H_0(2a); \quad E = G_0(2a); \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (3)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} \left[ 2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1) \right], \quad (5)$$

где  $r_0 = a\sqrt{2}$  – расстояние между ближайшими соседями,

$r_1 = a\sqrt{6}/2$ ,  $e$  – заряд электрона,

$S_1, S_2, S_3$  выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия  $S(r^{ll'})$  по модулю аргумента. Выражения для этих функций, а

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[ 2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right], \quad \delta_t = \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \quad (6)$$

где  $\delta_t$  – отклонение от соотношения Коши только за счет трехчастичного взаимодействия. На основании выражений (4)–(5) и того факта, что интеграл перекрытия внешних  $p$ -орбиталей  $S < 0$ , получим  $\delta G > 0$ ,  $\delta H < 0$ ,  $V_t < 0$  для всех КИГ при любых давлениях. Параметры квадрупольного взаимодействия  $V_q > 0$ ,  $T > 0$ . Таким образом, из общих соображений трудно оценить величину и знак  $\delta_t$ , а значит и общее значение отклонения от соотношения Коши  $\delta$ .

**Расчет упругих свойств КИГ под давлением.**

Как можно увидеть из [16], зависимость  $V_q, T$  от сжатия определяются матричным элементом  $\langle \psi_i^l \psi_0^l | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^l \rangle$ , который можно выразить через

больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули  $B_{ij}$  можно записать в виде

$$B_{11} = \frac{e^2}{2a^4} \left[ G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right];$$

$$B_{12} = \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \quad (1)$$

$$B_{44} = \frac{e^2}{2a^4} \left[ \frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right].$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями

Трехчастичные поправки  $\delta H$  и  $\delta G$ , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены в [16]. Они имеют вид:

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)] \quad (4)$$

также параметры трехчастичного ( $V_t$ ) и квадрупольного ( $V_q, T$ ) взаимодействий, приведены в [16].

Отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, не будет содержать параметры парного взаимодействия ( $H_0, G_0, B$ ):

матричные элементы на одноэлектронных волновых функциях  $D_{\alpha\beta} \sim \langle \psi_i^l \psi_0^l | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^l \rangle \sim E^{(0)} + W_2 = V_{sr}$ .

Положим, следуя работе

$$[18], \quad V_{sr} \approx A_t \frac{S^2(r^{ll'})}{|r^{ll'}|}, \quad (7)$$

где  $|r^{ll'}|$  – расстояние между атомами  $l$  и  $l'$  (для ближайших соседей  $|r^{ll'}| = a\sqrt{2}$ ),  $A_t$  – некий коэффициент, слабо зависящий от давления [21].

Тогда, используя функциональную зависимость (7), параметры  $V_q$  и  $T$  могут быть определены

$$V_q = L_1 \left( S \frac{dS}{dR} + \frac{5}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2, \quad T = 8L_2 \left( S \frac{dS}{dR} + \frac{1}{2} \frac{S^2}{R} \right)^2. \quad (8)$$



Здесь  $L_1$  и  $L_2$  – некоторые коэффициенты, содержащие безразмерную квадрупольную поляризуемость  $b$ , слабо зависящую от сжатия.

Положим  $T = 8V_q$  (подробнее см. в [16]). Тогда отклонение от соотношения Коши за счет квадрупольной деформации электронной оболочки  $\delta_q$  примет вид

$$\delta_q(p) = \frac{13}{3} \frac{e^2}{2a^4} V_q(p); \quad V_q(p) = A_i V_q^0 \frac{S^2 / |r^{II}|}{S_0^2 / (a_0 \sqrt{2})},$$

где  $V_q^0$  и  $S_0$  – параметр квадрупольной деформации электронных оболочек и интеграл перекрытия при  $p = 0$ , соответственно.

$$V_q^{\text{exp}} = \frac{3}{13} \frac{2a^4}{e^2} (\delta_{\text{exp}}^0 - \delta_t), \quad V_q^0 = V_q^{\text{exp}}. \quad (9)$$

В случае отсутствия экспериментальных значений  $\delta_{\text{exp}}^0$ , можно воспользоваться точно рассчитанным трехчастичным параметром  $V_t$  и положить  $V_q^0 = |V_t^0|$ .

Модули упругости Бирча  $B_{ij}$  (1) можно представить, явно выделив вклады трехчастичного  $B_{ij}^t$  и квадрупольного  $B_{ij}^q$  взаимодействия

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p) \left( -\frac{2}{3} V_q \right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H \right], \quad B_{12}^q = K(p) \left( \frac{1}{3} V_q \right), \\ B_{44}^t &= K(p) \left[ \frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H \right], \quad B_{44}^q = -K(p) 4V_q, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $B_{ij}^0$  – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях М1, М3 и М5 [20]. В модели М5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$  (см. (18) в [16]), в других моделях (М3 и М1)  $W_2$  рассчитывается в приближении  $S^2$ . Кроме того, в моделях М3 и М5 переопределена константа ван-дер-Ваальса  $C \rightarrow C(1 - Ae^{-\beta r})$  и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [20]. В самой простой модели М1  $A = \beta = 0$  и учтены только первые соседи.

Как видно из выражения (10), вклады  $B_{11}^t$  и  $B_{11}^q$  в значительной степени компенсируются, модуль  $B_{11} \approx B_{11}^0$ . Основное отличие  $B_{12}$  от  $B_{12}^0$

определяется вкладом трехчастичного взаимодействия  $B_{12}^t$ , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль  $B_{44}$  за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома  $B_{44}^q < 0$  и значительно больше по величине, чем  $B_{44}^t$  ( $|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$ ). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Наиболее наглядно суммарные вклады трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в модули упругости  $B_{ij}$  представлены на нижеследующих рисунках.

На рис. 1 (а, b, с, d) и рис. 2 (а, b, с, d) представлены барические зависимости модулей упругости Бирча и отклонения от соотношения Коши для Ne и Ag, соответственно. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости зависит от модели расчета  $B_{ij}^0$ . Модель М1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета  $B_{12}^0$  в кристалле Ag. Учет добавок  $B_{12}^t$  и  $B_{12}^q$  улучшает согласие теории и эксперимента.

Модули  $B_{12}$  и  $B_{44}$  представлены в широком интервале давления до области металлизации (см. рис.1 (b, с) – рис.2 (b, с)). Наши результаты для  $B_{12}$  и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [1] и методом встроенного атома (embedded atom method – EAM) [2] на основе эмпирических потенциалов) хорошо согласуются между собой. Как видно из рис. 2 (b) для Ag расчет в модели EAM ложится в интервал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. Наши расчеты  $B_{44}$  с учетом деформации электронных оболочек  $B_{44}^q$  и трехчастичного взаимодействия  $B_{44}^t$  для Ne ложатся ниже, чем расчеты  $B_{44}$  в DFT и эмпирической модели EAM с учетом только трехчастичного взаимодействия.

Рис. 1 (d) – рис. 2 (d) представляют зависимость  $\delta$  от давления для Ne и Ag, соответственно. В случае Ne наши расчеты  $\delta(p)$  в различных приближениях лежат между расчетами  $\delta(p)$  в DFT и EAM. Учет деформации электронных оболочек для Ne обеспечивает положительную величину  $\delta(p)$  в согласии с экспериментом. Из рис. 2 (d) видно, что наши расчеты  $\delta = \delta_t + \delta_q$  очень близки к многочастичным расчетам  $\delta(p)$ , в особенности, к результату, полученному в работе [3]. В случае Ag, для адекватного описания зависимости  $\delta(p)$ , достаточно учета только многочастичного взаимодействия.

Рис. 1. Барические зависимости модулей упругости Бирча [(a)  $B_{ij}$ , (b)  $B_{12}$ , (c)  $B_{44}$ ] и отклонения от соотношения Коши (d)  $\delta$  для Ne. (a–c): расчеты  $B_{ij}^0(M3)$  в модели M3 (штриховая линия),  $B_{11}^0(M5)$  в модели M5 (пунктирная линия) [20]; настоящий расчет  $B_{ij}$  с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействия (заполненные символы), расчет  $B_{11}$  (полузаполненные квадраты); эксперимент [9] (пустые символы). (d): настоящие расчеты  $\delta_{theor}$  при  $V_q^0 = V_{exp}^0$ ,  $A = 0.5$  (заполненные квадраты), при  $V_q^0 = |V_t^0|$ ,  $A = 1$  (штриховая линия), и с учетом только трехчастичного взаимодействия  $\delta_q = 0$  (пустые квадраты); эксперимент [6] – звездочки; расчеты в EAM [2] (штрихпунктирные линии) и в DFT [1] (пустой пятиугольник). Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации  $p_m = 540 \text{ GPa}$  [22, 23]

Рис. 2. Барические зависимости модулей упругости Бирча [(a)  $B_{ij}$ , (b)  $B_{12}$ , (c)  $B_{44}$ ] и отклонения от соотношения Коши (d) для Ag. (a–c):  $B_{12}^0(M1)$  в модели M1 (пунктирная линия) [20]; расчет  $B_{12}$  (полузаполненные квадраты); эксперимент [8] (пустые символы). (d): настоящие расчеты  $\delta_{theor}$  при  $V_q^0 = V_{exp}^0$ ,  $A = 0.1$  (заполненные ромбы); эксперимент [8] (звездочки), результат, полученный М. Aoki and Т. Kurokawa [3] (пунктирная линия). Остальные обозначения как на рисунке 1. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации  $p_m = 510 \text{ GPa}$  [24].

**Заключение.** Представленные результаты (см. также [20]) расчетов модулей Бирча  $B_{ij}$  показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал ( $B_{ij}^0$  в модели М3). Как показал расчет  $B_{12}(p)$  для Ag на основе модели М1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$  и неэмпирический трехчастичный потенциал  $W_3$  [16] вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [20]. Это понятно, поскольку неэмпирические потенциалы  $V_{sr}$  хорошо согласуются с соответствующими эмпирическими потенциалами (см. рис. 1 в [16]). Зависимость отклонения от соотношения Коши  $\delta$  от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и электрон-фононного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. В случае Ne вклады этих взаимодействий в значительной степени компенсируются, что обеспечивает для  $\delta(p)$  слабую зависимость от давления. Количественный анализ вкладов трехчастичного  $\delta_t$  и электрон-фононного  $\delta_q$  взаимодействий в отклонение от соотношения Коши показал важность учета деформации электронных оболочек для легкого Ne. Более того, в Ne  $\delta_q > |\delta_t|$ , что обеспечивает положительное  $\delta$  в отличие, например, от тяжелого Xe, у которого  $\delta_q < |\delta_t|$ , что приводит к суммарному отрицательному  $\delta$  в согласии с экспериментом [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнитно) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## Л и т е р а т у р а

1. T. Tsuchiya and K. Kawamura. J. Chem. Phys. 117, 12, 5859 (2002).
2. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. Phys. Rev. B 78, 134109 (2008).
3. M. Aoki and T. Kurokawa, J.Phys.: Condens. Matter 19, 236228 (2007).
4. T. Iitaka and T. Ebisuzaki. Phys. Rev. B 65, 012103 (2001).
5. F. Occeli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff. Phys. Rev. B 63, 224306 (2001).
6. S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu. J. Raman Spectroscopy, 40, 121 (2009).
7. H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki. Phys. Rev. B 57, 230 (1998).
8. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki. Phys. Rev. Lett. 86, 4568 (2001).
9. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki. Phys. Rev. B 71, 014108 (2005).
10. R.J. Hemley and H.K. Ashcroft. Phys. Today 51, 26 (1998).
11. V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zaroquentsev, and E.P. Troitskaya. Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals. London, «Gordon & Breach», 1999.
12. K.B. Tolpygo. Phys. Stat. Sol. (b) 56, 591 (1973).
13. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая. ФТТ 13, 1135 (1971).
14. B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. 112, 9 (1958).
15. W. Cochran. Proc. Roy. Soc. (London). A253, 260 (1959).
16. E.P. Troitskaya, V.V. Romyantsev, E.A. Pilipenko, Ie.Ie. Gorbenko. J. Photonic Mater. and Technol. 1, 3, 46 (2015).
17. M. Born and K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, «Clarendon», 1954.
18. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТТ 54, 6, 1179 (2012).
19. F. Birch. Phys. Rev. 71, 809 (1974).
20. E.V. Zaroquentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Stat. Sol. (b) 243, 2672 (2006).
21. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТТ 55, 2, 347 (2013).
22. N.H. March. In: Advances in high pressure research. V.3 / Ed. R.S. Bradley. N.Y., «Academic Press», 1969.
23. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. ФТТ 44, 7, 1309 (2002).
24. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. Phys. Rev. B 52, 15 165 (1995).

## References

1. T. Tsuchiya and K. Kawamura. J. Chem. Phys. 117, 12, 5859 (2002).
2. E. Pechenic, I. Kelson, G. Makov. Phys. Rev. B 78, 134109 (2008).
3. M. Aoki and T. Kurokawa, J.Phys.: Condens. Matter 19, 236228 (2007).
4. T. Iitaka and T. Ebisuzaki. Phys. Rev. B 65, 012103 (2001).
5. F. Occeli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff. Phys. Rev. B 63, 224306 (2001).

6. S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu. *J. Raman Spectroscopy*, 40, 121 (2009).
7. H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki. *Phys. Rev. B* 57, 230 (1998).
8. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4568 (2001).
9. H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki. *Phys. Rev. B* 71, 014108 (2005).
10. R.J. Hemley and H.K. Ashcroft. *Phys. Today* 51, 26 (1998).
11. V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zaroquentsev, and E.P. Troitskaya. *Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals*. London, «Gordon & Breach», 1999.
12. K.B. Tolpygo. *Phys. Stat. Sol. (b)* 56, 591 (1973).
13. K.B. Tolpygo and E.P. Troitskaya. *Sov. Phys. Solid State* 13, 1135 (1971).
14. B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* 112, 9 (1958).
15. W. Cochran. *Proc. Roy. Soc. (London)*. A253, 260 (1959).
16. E.P. Troitskaya, V.V. Rumyantsev, E.A. Pilipenko, Ie.Ie. Gorbenko. *J. Photonic Mater. and Technol.* 1, 3, 46 (2015).
17. M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford, «Clarendon», 1954.
18. E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko. *Phys. Solid State* 54, 6, 1254 (2012).
19. F. Birch. *Phys. Rev.* 71, 809 (1974).
20. E.V. Zaroquentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, 2672 (2006).
21. E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko. *Phys. Solid State* 55, 2, 389 (2013).
22. N.H. March. In: *Advances in high pressure research*. V.3 / Ed. R.S. Bradley. N.Y., «Academic Press», 1969.
23. E.V. Zaroquentsev and E.P. Troitskaya. *Phys. Solid State* 44, 7, 1370 (2002).
24. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. B* 52, 15 165 (1995).

**Gorbenko Ie.Ie., Troitskaya E.P., Pilipenko E.A., Verbenko I.A., Pavelko A.A.**

**ELASTIC PROPERTIES AND CAUCHY RELATION OF LIGHT RARE-GAS SOLIDS UNDER PRESSURE IN MODEL OF DEFORMABLE ATOMS**

*Quantum mechanical model of deformable and polarizable atoms is being developed for the research of the elastic properties of light rare-gas solids Ne and Ar in the wide range of pressure. It is shown that it is impossible to reproduce the observed deviation from the Cauchy relation  $\delta(p)$  for Ne adequately taking into account the many-body interaction only. The individual dependence  $\delta(p)$  for each of the crystals is the result of two competing interactions – the many-body interaction and the electron-phonon interaction one which develops in the quadrupole deformation of atoms' electron shells when nuclei are displaced. Contributions of these interactions to Ne compensate each other with high precision that provides  $\delta$  with a positive value which is weakly dependent on pressure. In case of Ar the many-body interaction prevails. The compressed Ar has a negative deviation from the Cauchy relation the absolute value of which increases with the rise of pressure. The represented ab initio calculated pressure dependences of Birch elastic moduli*

*$B_{ij}(p)$  and  $\delta(p)$  are in good agreement with the experiment.*

**Key words:** *rare-gas solids, high pressure, many-body interaction, elastic properties, Cauchy relation.*

**Горбенко Евгений Евгеньевич** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Троицкая Елена Петровна** доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник отдела фазовых превращений Донецкого физико-технического института имени А.А. Галкина.

**E-mail:** eptroitskaya@mail.ru

**Пилипенко Екатерина Александровна** кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник отдела фазовых превращений Донецкого физико-технического института имени А.А. Галкина.

**E-mail:** pilipenko.katerina@mail.ru

**Вербенко Илья Александрович** доктор физико-математических наук, директор Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Павелко Алексей Александрович** кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Ievgen Ie. Gorbenko** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.

**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Elena P. Troitskaya** Doctor in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Senior Researcher of Department of Phase Transformation of Donetsk A.A. Galkin Physics and Technology Institute.

**E-mail:** eptroitskaya@mail.ru

**Ekaterina A. Pilipenko** PhD in Physics and Mathematics, Junior researcher of Department of Phase Transformation of Donetsk A.A. Galkin Physics and Technology Institute.

**E-mail:** pilipenko.katerina@mail.ru

**Ilya A. Verbenko** Doctor in Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Alexey A. Pavelko** PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Рецензент:** **Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

УДК 538.911

## АНОМАЛИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$

Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Резниченко Л.А.

## ANOMALIES OF CONCENTRATION DEPENDENCIES F STRUCTURAL PARAMETERS $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$

Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Reznichenko L.A.

*Изучены твердые растворы системы  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$  в интервале  $0.00 \leq x \leq 1.00, \Delta x=0.05, 0.1$ , изготовленные методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Показано, что при сохранении тетрагональной симметрии во всем концентрационном интервале твердые растворы характеризуются неоднородностью, которая сохраняется при вариации технологических параметров. Зависимость объема ячейки от химии имеет две широкие области (до 30 мол. %) постоянства вблизи крайних компонентов твердого раствора. Испытывают аномалии и другие структурные параметры, а также плотности керамики. Высказано предположение, что химическая формула исследуемых твердых растворов не соответствует заданной.*

**Ключевые слова:** титанат свинца, щелочноземельные элементы, твердые растворы,

Твердые растворы (ТР) с участием титаната свинца (ТС) различного состава представляют большую практическую значимость, являясь основой функциональных материалов пьезотехнического назначения. Наиболее изученными и востребованными в промышленном производстве являются система  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  в широком интервале хи ТР на её основе [1]. Однако другие ТР на основе титаната свинца, например, вида  $Pb_{1-x}A_xTiO_3$  ( $A = Ba, Sr, Ca$ ), несмотря на то, что их исследование было начато в 60-е годы (результаты обобщены в работе [2]), до сих пор широко не используются. В какой-то мере причина этого может заключаться в том, что ТР, близкие к ТС подвергаются саморазрушению. Последнее, как показано нами в [3, 4], является следствием, вхождения  $\approx 2.5$  ат. %  $Pb^{2+}$  в кислородные октаэдры, возникновение при этом дополнительных растягивающих напряжений кристаллической решетки и аномально высокой степени искажения тетрагональной ячейки –  $c/a$  [5]. Кроме того, в системах с  $Ca$  и  $Sr$  ТР обладают востребованными свойствами только в низкотемпературной области в силу того, что  $SrTiO_3$  принадлежит к семейству виртуальных

сегнетоэлектриков, которые обладают полярной мягкой модой, но не испытывают сегнетоэлектрического фазового перехода вплоть до  $T = 0$  К, а  $CaTiO_3$  не трансформируется в полярное фазовое состояние вплоть до 40 К. Таким образом, наиболее привлекательной, с точки зрения практических применений, может выступать система  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ , (PBT), в которой оба крайних компонента – классические сегнетоэлектрики, реализующие свои характеристики при нормальных внешних условиях (температура выше комнатной).

Во всех публикациях, касающихся исследования системы  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ , (PBT), например [6-8], независимо от метода получения ТР и квалификации исходных компонентов (техническое, химически чистое сырье), отмечается аномальное поведение структурных параметров и деградация дифракционных линий на рентгенограммах при сохранении тетрагональной симметрии кристаллической решетки. В [6] авторы исследовали область фазовой диаграммы системы PBT, близкую к  $BaTiO_3$  и установили, что скачки параметра  $c$  и  $c/a$  начинаются уже при 5.5 вес. %  $PbTiO_3$  (4.3 мол. %) и повторяются с ростом концентрации ТС примерно через 2 %. В окрестности этих точек имеет место очень большой разброс электрофизических параметров от образца к образцу в пределах одного состава. В [4] мы показали, что при введении в  $PbTiO_3$  щелочноземельных элементов  $Sr$  и  $Ba$  происходит расслоение ТР на  $PbTiO_3$ ,  $SrPb_{1-x}Ti_xO_3$  и  $Sr_{1-y}Ba_yPb_xTi_{1-x}O_3$ . Наблюдаемые аномалии в системе  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$  также могут являться следствием разложения ТР. Для подтверждения высказанного предположения проведено комплексное исследование ТР системы  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ , в данной работе представлены результаты рентгенографических измерений.

Объектами исследования являлись ТР системы  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ ,  $0.00 \leq x \leq 1.00$  с шагом  $\Delta x=0.05$  в интервале  $0.00 < x \leq 0.20$  и  $\Delta x=0.10$  в интервале

$0.20 < x \leq 1.00$ , изготовленные методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Для подбора оптимальных технологических регламентов изготовления ТР была разработана схема последовательных обжигов серии проб, которые изготавливались из шихты в виде таблеток размером  $10 \times 1$  мм. На каждой стадии проводился рентгенофазовый анализ проб. Выбранные технологические регламенты изготовления ТР следующие: температура 1-го синтезаваривалась от 900 до 1200 °С, второго синтеза – от 1000 до 1200 °С, время изотермической выдержки  $\tau_1 = \tau_2 = 5$  ч; температуры спекания  $T_{\text{син}} = 1250 - 1450$  °С (в зависимости от состава),  $\tau_{\text{син}} = 2$  часа.

Экспериментальную плотность образцов  $\rho_{\text{exp}}$  определяли методом гидростатического взвешивания, в качестве жидкой среды использовали октан. Плотность рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{exp}} = (\rho_{\text{окт}} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 + m_4),$$

где  $\rho_{\text{окт}}$  – плотность октана,  $m_1$  – масса сухой заготовки,  $m_2$  – масса заготовки, насыщенной октаном,  $m_3$  – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом,  $m_4$  – масса подвеса для заготовки. Расчет рентгеновской плотности  $\rho_{\text{X-ray}}$  проводили по формуле:

$$\rho_{\text{X-ray}} = 1,66 \cdot M/V,$$

где  $M$  – масса формульной единицы в граммах, приходящаяся на одну ячейку,  $V$  – объем перовскитовой ячейки в Å. Относительную плотность  $\rho_{\text{rel}}$  рассчитывали по формуле

$$(\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{X-ray}}) \cdot 100\%.$$

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное  $C_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Параметры перовскитовой ячейки рассчитывались по стандартной методике [9]. Исследовали измельченные объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе приготовления керамики. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных,  $\Delta a = \Delta c = \pm(0.002 - 0.004)$  Å, объема,  $\Delta V = \pm(0.05 - 0.07)$  Å<sup>3</sup>.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы представляют собой чистую перовскитовую фазу с тетрагонально-искаженной ячейкой. На рис. 1 показаны фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии 002 и 200  $\text{TPPb}_{1-x}\text{VaxTiO}_3$   $x = 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 1.00$  при нескольких температурах спекания. На рисунке видно большое различие между линиями чистых соединений и ТР, у последних широкие, искаженные, иногда расщепленные линии, свидетельствуют о неоднородности ТР. Для  $x=0.20$  приведены 2 фрагмента при одинаковой температуре спекания, но с разной изотермической выдержкой. Видно, что увеличение выдержки на 1 час немного повысило однородность ТР, но существенно изменило параметры решетки (рис. 2). В образце, спеченном при  $T_{\text{син}} = 1250$  °С с выдержкой 2 часа  $c/a = 1.047$ , а с выдержкой 3 часа  $c/a = 1.052$ , что соответствует ТР с  $x=0.1$  и свидетельствует о разложении ТР при увеличении изотермической выдержки.

$\text{PbTiO}_3$                        $x=0.20$                        $x=0.40$                        $x=0.60$                        $\text{BaTiO}_3$

Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные отражения 002 и 200 твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{VaxTiO}_3$  с  $x=0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 1.00$  при разных температурах спекания. Для  $x=0.20$  приведены 2 фрагмента при одинаковой температуре с изотермическими выдержками 2 и 3 часа.

На рис. 2 приведены зависимости параметров,  $a, c$ , отношения  $c/a$ , объема,  $V$ , экспериментальной и относительной плотностей керамики  $\text{Pb}_{0.8}\text{Va}_{0.20}\text{TiO}_3$  от температуры спекания при изотермической

выдержке 2 часа. Темными треугольниками обозначены данные, полученные при  $T_{\text{син}} = 1250$  °С с выдержкой 3 часа. На рис. 3 представлены зависимости от  $x$  параметров  $a, c$ , отношения  $c/a$ ,

экспериментального,  $V_{exp}$ , и теоретического,  $V_{th}$ , (прямая линия) объёмов тетрагональной ячейки, экспериментальной, рентгеновской и относительной плотностей керамики  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ .

Теоретический объём для ТР замещения в А-позиции рассчитывался по формуле из [10] с использованием ионных радиусов по Белову-Бокию. На рис. 3, прежде всего, обращают на себя внимание кривые  $\rho_{exp}(x)$  и  $\rho_{X-ray}(x)$ , видно, что при  $x=0.40$   $\rho_{exp}$  превышает  $\rho_{X-ray}$ , а  $\rho_{rel} \approx 105\%$ , что может быть связано с несоответствием молекулярной массы рассчитанному объёму ячейки. В интервале  $0.00 < x \leq 0.30$   $V_{exp}$  не изменяется, а растёт, а  $c$  и  $c/a$  уменьшаются, в интервале  $0.70 < x \leq 1.00$ , не изменяются ни параметры, ни объём ячейки. Постоянство  $V_{exp}$  при довольно большой разнице ионных радиусов  $Ba^{+2}$  и  $Pb^{+2}$  – 1.38 Å и 1.26 Å, соответственно, при координационном числе 6,

может иметь место только при отсутствии замещения  $Ba^{+2} \leftrightarrow Pb^{+2}$ , в противном случае  $V_{exp}(x)$  и  $V_{th}(x)$  должны быть параллельны.

Таким образом, отмеченные аномалии:

- постоянство объёма ячейки в областях фазовой диаграммы, прилегающих к крайним компонентам;

- несоответствие зависимости  $V_{exp}(x)$  рассчитанной для ТР замещения в А-позиции  $V_{th}(x)$ ;

- распад некоторых ТР при спекании керамики с увеличенной изотермической выдержкой;

- относительная плотность, равная 105 % при  $x=0.40$  может быть связана с несоответствием молекулярной массы рассчитанному объёму ячейки;

- позволяют предположить, что химическая формула исследуемых ТР в некоторых концентрационных интервалах не соответствует заданному составу.

Рис. 2. Зависимости параметров,  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ , объёма,  $V$ ,  $\rho_{exp}$  и  $\rho_{rel}$  плотностей керамики  $Pb_{0.8}Ba_{0.2}TiO_3$  от  $T_{sin}$  при изотермической выдержке 2 часа. Темными треугольниками обозначены данные, полученные при  $T_{sin}=1250$  °C с выдержкой 3 часа.

Рис. 3. Зависимости от  $x$  параметров  $a$  (1),  $c$  (2), отношения  $c/a$ , объёмов,  $V_{exp}$  и  $V_{th}$  (прямая линия) тетрагональной ячейки,  $\rho_{exp}$  (3),  $\rho_{X-ray}$  (4) и  $\rho_{rel}$  плотностей керамики твердых растворов  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ .

Для уточнения фазового состава ТР проводятся исследования методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания: проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Л и т е р а т у р а

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., Рыбьянец А.Н. Многокомпонентные

системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетоэлектрических материалов. Ростов н/Д, Изд-во РГУ, 2001, 2002 г. - 800 с.

2. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М., «Мир», 1974 г. - 288 с.

3. С.В. Титов, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, С.И. Дудкина, А.Н. Клевцов. Неорган. материалы, Т. 37, С. 849, 2001 г.

4. Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, В.Г. Власенко, С.И. Шевцова, К.А. Гуглев, А.Т. Козаков, А.В. Никольский. ФТТ, Т. 58, С. 114, 2016 г.

5. А.М. Glazer, S.A. Mabud. Acta Cryst., V. 34, P. 1065, 1978.

6. Ю.Н. Веневцев, В.С. Бондаренко, Г.С. Жданов, В.В. Чкалова и Н.Г. Стембер. Кристаллография, Т. 6, С. 375, 1961 г.

7. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, G. Liu. J. of Alloys and Compounds, V. 353, P. 1, 2003

8. M. Roy, P. Dave, S.K. Barbar, S. Jangid, D.M. Phase, A.M. Awasthi. J. Therm. Anal. Calorim., V. 101, P. 833, 2010.
9. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., Атомиздат, 1972 г. - 248 с.
10. Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Кристаллография, Т. 23, С. 94, 1978 г.

### References

1. A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, V.P. Sakhnenko, A.N. Klevtsov, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, N.V. Dergunova, A.N. Rybyanets. Multicomponent systems of ferroelectric complex oxides: physics, crystal chemistry, technology. Aspects of the design of ferroelectric, piezoelectric materials. Rostov-on-Don, Publishing house of Rostov State University, 2001, 2002g - 800 s.
2. B. Jaffe, W. Cook, G. Jaffe. Piezoelectric ceramics. М., "Mir", 1974g - 288 s.
3. S.V. Titov, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, V.G. Vlasenko, A.T. Shuvaev, S.I. Dudkina, A.N. Klevtsov. Inorganic Materials, V. 37(7), P. 718, 2001.
4. L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.I. Dudkina, V.G. Vlasenko, S.I. Shevtsova, K.A. Guglev, A.T. Kozakov, A.V. Nikolsky. Physics of the Solid State, V. 58(1), P. 115, 2016.
5. A.M. Glazer, S.A. Mabud. Acta Cryst., V. 34, P. 1065, 1978.
6. Yu.N. Venetsev, V.S. Bondarenko, G.S. Zhdanov, V.V. Chkalova and N.G. Stember. Crystallographiya, T. 6(3), S. 375, 1961 g.
7. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, G. Liu // J. of Alloys and Compounds, V. 353, P. 1, 2003.
8. M. Roy, P. Dave, S.K. Barbar, S. Jangid, D.M. Phase, A.M. Awasthi. J. Therm. Anal. Calorim., V. 101, P. 833, 2010.
9. E.G. Fesenko The perovskite family and ferroelectricity. М., Атомиздат, 1972 g- 248 s.
10. N.V. Dergunova, V.P. Sakhnenko, E.G. Fesenko. Crystallographiya, T. 23, S. 94, 1978 g.

**Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Reznichenko L.A.**

### ANOMALIES OF CONCENTRATION DEPENDENCIES OF STRUCTURAL PARAMETERS $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$

*Solid solutions of the  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$  system were studied in the interval  $0.00 \leq x \leq 1.00$ ,  $\Delta x = 0.05, 0.1$ , manufactured by solid-phase reactions with subsequent sintering in conventional ceramic technology. It is shown that when tetragonal symmetry is preserved throughout the concentration interval, solid solutions are characterized by*

*inhomogeneity, which is retained when the technological parameters are varied. The dependence of the cell volume on  $x$  has two broad regions (up to 30 mol %) of constancy near the extreme components of the solid solution. Other structural parameters and density of ceramics also experience anomalies. It was suggested that the chemical formula of the solid solutions under study does not correspond to the preset one.*

**Key words:** lead titanate, alkaline-earth elements, solid solutions.

**Гринь Павел Григорьевич** младший научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Шилкина Лидия Александровна** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Дудкина Светлана Ивановна** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** доктор физико-математических наук, профессор, заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Pavel Grin'** Junior Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.

**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Lidiya Shilkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.

**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Svetlana Dudkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.

**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Larisa Reznichenko** Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies Research Institute of Physics Southern Federal University.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Гутько Ю.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 21.03.2017*



УДК 538.911

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Сильчева А.Г., Сорокун Т.Н.****PHASE FORMATION IN THE SISTEM OF SOLID SOLUTION  
BASED ON (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> MODIFING BY La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Sil'cheva A.G., Sorokun T.N.**

*В работе исследовано фазообразование в твердых растворах системы (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, модифицированных оксидом лантана. Выбраны условия синтеза и спекания, обеспечившие высокую относительную плотность (до 97 %) керамики.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектричество, фазообразование, титанат бария, титанат стронция, редкоземельные элементы

**Введение.** В последние годы к сегнетоэлектрическим материалам на основе титаната бария-стронция (BST) проявляется большой интерес со стороны разработчиков ускорителей заряженных частиц. Перспективны применения керамики BST и при разработке фазовращателей и переключателей большой мощности для схем питания линейных ускорителей; управляемых ускорительных структур с диэлектрическим заполнением. Традиционное использование тонких сегнетоэлектрических пленок в этих системах затруднено из-за высокого уровня мощности в управляющих элементах для ускорительной техники [1]. В настоящее время к требованиям, предъявляемым к материалам для этих целей, могут приблизиться только сегнетоэлектрические твердые растворы (ТР) на основе BST. Однако, такие материалы имеют ряд нежелательных характеристик, таких как повышенная диэлектрическая проницаемость, достаточно высокие диэлектрические потери и диэлектрический гистерезис [2]. В работе [2] отмечается, что добиться снижения перечисленных параметров можно включением в состав BST керамики оксидов с низким значением диэлектрической проницаемости и tgδ, например, оксидов редкоземельных элементов. В связи с этим, целью настоящей работы явилось установление

закономерностей фазообразования и кристаллической структуры BST керамик, модифицированных оксидом лантана (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Экспериментальная часть.** ТР состава (Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x= 0.2, 0.5, 0.8) изготовлены методом твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии из BaCO<sub>3</sub> (осч), SrCO<sub>3</sub> (чда), TiO<sub>2</sub> (чда). Условия синтеза и спекания подбирались на серии проб по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и измерения относительной плотности керамических образцов. Пробники изготавливались в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их основных линий  $I/I_1 \cdot 100$ , %, где  $I$ -интенсивность линии примесной фазы,  $I_1$ -интенсивность сильной линии перовскитовой фазы. Механическая активация порошков проводилась в шаровой планетарной мельнице в барабанах АГО-2, частота - 1800 об/мин. Экспериментальная плотность измерялась методом гидростатического взвешивания в октане. Рентгеновская плотность рассчитывалась по формуле:  $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \cdot M/V$ , где  $M$ -молекулярная масса, приходящаяся на одну ячейку,  $V$ -объем ячейки. Относительная плотность определялась по формуле  $\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100$ , %.

В табл. 1 представлена схема подбора температур синтеза образцов. РФА показал, что уже после первого синтеза все образцы имеют структуру типа перовскита, но содержат примеси промежуточных соединений типа BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. В табл. 2 приведены результаты РФА пробников при всех температурах синтеза ТР, модифицированных La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и состава при выбранной температуре. Изотермическая выдержка на всех стадиях синтеза составляла 4 часа.

Таблица 1

## Схема последовательности обжигов проб материала

Пробники				Составы
$T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=1220\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$		$T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$
$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$	----	$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=1280\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$

Из данных табл. 2 видно, что наилучший результат получен при следующих условиях синтеза:  $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1=4$  час.,  $T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2=4$  час.

Таблица 2

Результаты РФА,  $I_{\text{отн.}}$ , % ТР  $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , при всех температурах синтеза

$(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	Пробники				Составы
	$T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=1220\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$		$T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$
Первый синтез	Относительные интенсивности линий примесных соединений				$T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Ba}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$	< 1	< 1	19		0
$\text{Ba}_{0.475}\text{La}_{0.025}\text{Sr}_{0.50}\text{TiO}_3$	< 1	6	8		0
$\text{Ba}_{0.19}\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.80}\text{TiO}_3$	6	10	< 1		10
Второй синтез	$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$	----	$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=1280\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=1250\text{ }^\circ\text{C}$
	Относительные интенсивности линий примесных соединений				
$\text{Ba}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$	0		0	0	0
$\text{Ba}_{0.475}\text{La}_{0.025}\text{Sr}_{0.50}\text{TiO}_3$	< 1		0	0	0
$\text{Ba}_{0.19}\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.80}\text{TiO}_3$	0		0	0	0

В табл. 3 приведены относительные плотности керамических пробников при всех температурах спекания ( $T_{\text{сп}}$ ) и состава при выбранных технологических режимах. Видно, что получить высокоплотную керамику при используемых режимах спекания не удалось.

В определенной мере, это может быть связано с тем, что вследствие замещения ионов щелочноземельных металлов на более высокозарядные катионы  $\text{La}^{3+}$  вероятно образование анионноизбыточных ТР, в которых избыток кислорода может располагаться либо в междоузлиях, либо в позициях, смещенных от междоузлий. В последнем случае такая ситуация формирует дефектную подсистему, включающую, в том числе, кластеры Уиллиса разных типов, отличающихся комбинациями вакансий и различного вида междоузлий [3]. Это обуславливает возникновение эффектов сильного локального упорядочения (ближний порядок). Учитывая, что введение междоузельного кислорода в перовскитовые структуры энергетически неблагоприятно [3], можно предположить, как отмечается в [3], образование новых

перовскитоподобных фаз, также затрудняющих уплотнение структуры.

С целью повышения плотности получаемых материалов, нами был использован метод механической активации порошков, прошедших две стадии синтеза. При механической активации возникают дополнительные к уже существующим дефекты, которые, взаимодействуя друг с другом, вероятно, приводят к их аннигиляции и, как следствие, облегчению уплотнения структуры в процессе спекания. В результате  $\rho_{\text{отн}}$  керамики повысилась до 94-97 %.

На рис. 1 для наглядности показано изменение  $\rho_{\text{отн}}$  с ростом  $T_{\text{сп}}$ . Видно, что  $\rho_{\text{отн}}$  ТР с  $x=0.2$  при  $T_{\text{сп}} > 1450\text{ }^\circ\text{C}$  (после первоначального стремительного роста) уже не изменяется, в то время как в других двух ТР – продолжает расти.

Таблица 3

Относительные плотности ТР  $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  при разных температурах спекания

$(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	Пробники						Составы
	$T_{\text{сп}}$ (2 ч.), $^\circ\text{C}$	1300	1350	1400	1450	1500	1500
$\text{Ba}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$	63.69	66.24	72.35	85.43	85.60	93.08 *	96.47
$\text{Ba}_{0.475}\text{La}_{0.025}\text{Sr}_{0.50}\text{TiO}_3$	63.56	65.87	68.71	74.39	77.59	89.66 *	93.92
$\text{Ba}_{0.19}\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.80}\text{TiO}_3$	63.37	64.49	65.99	69.36	72.93	97.11 *	97.30

\* – механическая активация

Рис. 1. Зависимости относительной плотности керамики ТР  $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  от температуры спекания.

На рис. 2 показаны зависимости экспериментального,  $V_{\text{эксп}}$ , и теоретического  $V_{\text{теор}}$  объемов исследуемых ТР от  $T_{\text{сп}}$  (теоретический объем рассчитывался для ТР замещения в А-позиции по формуле из [4]). Видно, что кривые  $V_{\text{эксп}}(x)$  и  $V_{\text{теор}}(x)$  параллельны, поэтому можно утверждать, что лантан полностью входит в структуру BST и изменение свойств исходного ТР будет определяться только замещением  $\text{La}^{+3} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ .

**Заключение.** Таким образом, установлено, что высокоплотную керамику ТР системы  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ , модифицированных  $\text{La}_2\text{O}_3$ , можно получить, только используя механическую активацию порошков, прошедших две стадии синтеза (режимы спекания –  $T_{\text{сп.}} = 1500^\circ\text{C}$ , время изотермической выдержки 2 ч).

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.И. Дедык, А.Д. Канарейкин, Е.А. Ненасева, Ю.В. Павлова, С.Ф. Карманенко. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики керамических материалов на основе титаната бария-стронция. Журнал технической физики. – 2006 г., Т. 76, Вып. 9, С. 59-64.

2. A.D. Kanareykin, E.A. Nenasheva, S.F. Karmanenko, V. Yakovlev. Proc. Advanced Accelerator Concepts Workshop. AIP Conf. Proc, 2004, Vol. 737, P. 1016.

3. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.

4. Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Кристаллография, 1978. Т. 23. № 1. с. 94-98.

#### R e f e r e n c e s

1. A.I. Dedyk, A.D. Kanareikin, E.A. Nenasheva, Yu.V. Pavlova, S.F. Karmanenko. The volt-ampere and volt-farads

Рис. 2. Зависимости теоретического,  $V_{\text{теор}}$ , и экспериментального,  $V_{\text{эксп}}$ , объемов перовскитовой ячейки ТР  $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  от  $x$ .

characteristic of ceramic materials based on barium-strontium titanate. Journal of Technical Physics, 2006, Vol. 76, Issue 9, P. 59-64

2. A.D. Kanareykin, E.A. Nenasheva, S.F. Karmanenko, V. Yakovlev. Proc. Advanced Accelerator Concepts Workshop. AIP Conf. Proc, 2004, Vol. 737, P. 1016.

3. Ch. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986; Nauka, Novosibirsk, 1990).

4. N.V. Dergunova, V.P. Sakhnenko, E.G. Fesenko. Crystallography, 1978, Vol. 23, № 1. p. 94-98.

**Grin' P.G., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Sil'cheva A.G., Sorokun T.N.**

**PHASE FORMATION IN THE SISTEM OF SOLID SOLUTION BASED ON  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  MODIFYING BY  $\text{La}_2\text{O}_3$**

*The phase formation in a system of solid solutions based on barium-strontium titanate modifying by lanthanum oxide were studied in this work. The synthesis and sintering conditions were chosen, which provided a high relative density of the ceramics.*

**Key words:** *Ferroelectricity, phase formation, barium titanate, strontium titanate, rare earth elements.*

**Гринь Павел Григорьевич** младший научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Шилкина Лидия Александровна** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Дудкина Светлана Ивановна** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Сильчева Анна Геннадьевна** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Сорокун Татьяна Николаевна** ведущий технолог НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** tn-sorokun@yandex.ru

**Pavel Grin'** Junior Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Lidiya Shilkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Svetlana Dudkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Silcheva Anna Gennad'evna** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of

Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Tatyana Sorokun** Leading technologist of Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** tn-sorokun@yandex.ru

**Рецензент: Гутько Ю.И.,** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 28.03.2017*

УДК 535.5:544.023:546.716

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА**

**Жидель К.М., Корчикова Н.В., Грицких В.А., Тихий А.А., Николаенко Ю.М., Жихарев И.В., Кара-Мурза С.В.**

**THE PHENOMENOLOGICAL METHOD FOR ESTIMATION OF OPTICAL PARAMETERS OF THE FILMS WITH SUBSTITUTED MANGANITES**

**Zhidel K.M., Korchikova N.V., Gritskih V.A., Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikharev I.V., Kara-Murza S.V.**

*В работе рассматривается возможность расширения метода структурной рефрактометрии для описания оптических параметров пленок замещенных мanganитов лантана с учетом поглощения энергии в этих материалах, обусловленного носителями заряда в непроводящей фазе.*

**Ключевые слова:** замещенные мanganиты лантана, LSMO-пленки, поляроны малого радиуса, структурная рефрактометрия, показатель преломления, коэффициент экстинкции.

**Введение.** Неослабевающий интерес исследователей к твердым растворам мanganитов лантана состава  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , связан с магнитными и магнорезистивными свойствами этих материалов. Так, в  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  наблюдается колоссальный отрицательный магнорезистивный эффект при достаточно высокой температуре Кюри ( $T_C = 360$  К) и близкой к ней температуре перехода металл-полупроводник [1-2]. Особенности магнитных и резистивных свойств мanganитов, как правило, связывается с фазовым расслоением. При этом наиболее распространенными представлениями о механизме проводимости в непроводящей фазе мanganитов являются представления о прыжках магнитных поляронов малого радиуса с энергией активации вблизи 1 эВ [3], обусловленных двойным обменом  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ .

С точки зрения приложений важную роль играют эпитаксиальные тонкие пленки состава  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO-пленки), свойства которых близки к свойствам массивных материалов [3-5]. Независимо от технологии получения такие пленки непосредственно после их нанесения характеризуются дефицитом кислорода, который частично устраняется процедурами отжига. Ранее [6] нами был предложен способ оценки дефицита

кислорода  $\delta$  в LSMO-пленках состава  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ , основанный на методах структурной рефрактометрии [7]. В пренебрежении потерями рассчитывался показатель преломления  $n$  в соответствии с формулой Лоренца-Лорентца

$$\frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R, \tag{1}$$

где  $R = R^+ - R^-$ ,  $R^+$  — сумма кристаллических рефракций всех составляющих элементов с учетом степени ионности связей, а  $R^-$  — вклад цепочек  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ , концентрация которых существенно зависит от величины  $\delta$ .

В настоящей работе рассматривается возможность расширения описанного метода для описания оптических параметров пленок замещенных мanganитов с учетом поглощения энергии в этих материалах, обусловленных носителями заряда в непроводящей фазе.

**Способ оценки величины показателя преломления и коэффициента экстинкции LSMO-пленок.** В общем случае формула (1) является частным случаем уравнения Клаузиуса-Моссотти

$$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = R, \tag{2}$$

где  $\epsilon'$  — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ , причем  $\epsilon' = n^2 - \kappa^2$  и  $\epsilon'' = 2n\kappa$ . Поэтому выражение (2) может быть представлено в виде:

$$\frac{M}{\rho} \frac{n^2 - \kappa^2 - 1}{n^2 - \kappa^2 + 2} = R. \tag{3}$$

Учитывая, что для манганитов лантана  $\kappa^2 \ll n^2$ , выражение (3) можно разложить в ряд по степеням  $\kappa^2$  и ограничиться величинами первого порядка малости, то уравнение (3) приводится к виду

$$\frac{M}{\rho} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{3\kappa^2}{(n^2 + 2)^2} \right) = R^+ - R^- \quad (4)$$

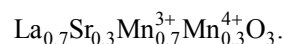
Как указывалось выше,  $R^-$  отвечает изменению полярности элементарных диполей цепочек  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$  в процессе двойного обмена с учетом степени ионности связи в комплексном анионе  $(\text{Mn} - \text{O})^{3-}$  ( $i = 60\%$ ). Т. к. электропроводность в оптическом диапазоне длин волн осуществляется прыжками поляронов, можно предположить, что в составляющей рефракции  $R^- = R_i^- + R_c^-$  лишь ее ионная часть  $R_i^-$  ответственна за этот процесс. Другими словами,

$$\frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R^+ - R_c^- \quad (5a)$$

$$\frac{M}{\rho} \frac{3\kappa^2}{(n^2 + 2)^2} = R_i^- \quad (5b)$$

Таким образом, если рассчитать величину показателя преломления  $n$  в соответствии с (5a), можно рассчитать и коэффициент экстинкции  $\kappa$ , используя выражение (5b).

**Оценка оптических параметров эпитаксиальных LSMO-пленок.** Как и ранее, в работе [6] стехиометрический состав пленки можно представить как



Соответствующие кристаллические ионные и ковалентные рефракции составляющих элементов приведены в таблице 1. В этой таблице представлены лишь ионные рефракции лантана и стронция, т.к. ионность связи катиона с комплексным анионом считается ( $i = 100\%$ ), значения всех рефракций даны в  $\text{см}^3$ .

Выполненный расчет показателя преломления и коэффициента экстинкции дал следующие результаты:  $n = 1,96$  и  $\kappa = 0,616$ .

Таблица 1

Данные о кристаллических ионных и ковалентных рефракциях элементов

Ионные кристаллические молекулярные рефракции [7]					Ковалентные кристаллические молекулярные рефракции [7]	
$\text{La}_{3+}$	$\text{Sr}_{2+}$	$\text{Mn}_{3+}^{(i)}$	$\text{Mn}_{4+}^{(i)}$	$\text{O}_{2-}^{(i)}$	$\text{Mn}^{(c)}$	$\text{O}^{(c)}$
5,4	3,8	1,8	0,9	3,8	14,5	2,1

Оптическая проводимость рассчитывалась в соответствии с выражением

$$\sigma_{\text{опт}} = 2n\kappa\varepsilon_0\omega = \frac{4\pi n\kappa}{\lambda Z_0} \quad (6)$$

$$\left( Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} = 375 \text{ Ом} \right),$$

где  $Z_0$  — импеданс вакуума,  $\lambda$  — длина волны, на которой измеряется электропроводность.

Расчет для длины волны гелий-неонового лазера  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  дал  $\sigma_{\text{опт}} \approx 640 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что, в целом, отвечает Мотовскому значению  $\approx 500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

**Экспериментальные результаты.** Измерения оптических параметров эпитаксиальных LSMO-пленок, полученных методом магнетронного распыления керамической мишени стехиометрического состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  на кристаллические подложки  $\text{NdGaO}_3$  (001) и  $\text{SrTiO}_3$  (100) [5, 8], выполнялись методами отражательной многоугловой эллипсометрии на длине волны гелий-неонового лазера 632,8 нм [9].

В таблице 2 приведены результаты измерений показателя преломления, коэффициента экстинкции и оптической проводимости LSMO-пленок, ранее представленные нами в работах [6, 9]. Здесь же для сравнения представлены и полученные расчетные значения соответствующих величин.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные данные для тонких LSMO-пленок

Подложка	Шифр пленки	Толщина $d, \text{Å}$	Экспериментальные результаты			Расчетные значения		
			$n$	$\kappa$	$\sigma_{\text{опт}}, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$n$	$\kappa$	$\sigma_{\text{опт}}, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
NdGaO <sub>3</sub> (001)	F75(1)	1250	1,96	0,6	750	1,96	0,616	660
SrTiO <sub>3</sub> (100)	F75(2) F6-4	1220	1,83 1,96	0,6 0,57	750 750			
SrTiO <sub>3</sub> (100)	F3 10-08	1050	2,1 1,86	0,7 0,57	800 570			

Из данных таблицы 2 видно, что расчетные значения оптических параметров неплохо согласуются с экспериментальными результатами для серии тонких эпитаксиальных LSMO-пленок, нанесенных на различные кристаллические подложки. Очевидно, что описанный способ можно использовать для оценки наблюдаемого дефицита кислорода состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Кроме того, ничто не препятствует его применению и для оценки оптических параметров пленок других замещенных манганитов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , а также других материалов, электропроводность которых осуществляется прыжками поляронов.

**Л и т е р а т у р а**

1. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 1. С. 25–60.  
 2. Э.Л. Нагаев // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 8. С. 781–805.  
 3. M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari and T. Venkatesan // Physical Review B. 1998. V. 58. P. 16093–16102.  
 4. S.Y. Yang, W.L. Kuang, Y. Liou, W.S. Tse, S.F. Lee, Y.D. Yao // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 268. P. 326–331.  
 5. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, № 8. С. 115–119.  
 6. А.А. Тихий, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 9. С. 1009–1012.  
 7. С.С. Баданов. Структурная рефрактометрия. М., «Высшая школа», 1976 г.  
 8. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, А.А. Тихий // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35, № 20. С. 19–26.  
 9. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112, № 2. С. 329–334.

**R e f e r e n c e s**

1. Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2008. V. 178, № 1. P. 25–60.

2. E.L. Nagaev // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1996. V. 166, № 8. P. 781–805.

3. M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari and T. Venkatesan // Physical Review B. 1998. V. 58. P. 16093–16102.

4. S.Y. Yang, W.L. Kuang, Y. Liou, W.S. Tse, S.F. Lee, Y.D. Yao // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 268. P. 326–331.

5. Ju.M. Nikolaenko, A.B. Muhin, V.A. Chajka, V.V. Burhoveckij // Technical Physics. 2010. V. 80, № 8. P. 115–119.

6. A.A. Tihij, V.A. Grickih, I.V. Zhiharev, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, Ju.M. Nikolaenko // Inorganic Materials. 2015. V. 51, № 9. P. 1009–1012.

7. S.S. Bacanov. Strukturnaja refraktometrija. M., «Vysshaja shkola», 1976 g.

8. V.N. Varjuhin, Ju.V. Medvedev, Ju.M. Nikolaenko, A.B. Muhin, B.V. Beljaev, V.A. Grickih, I.V. Zhiharev, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, A.A. Tihij // Technical Physics Letters. 2009. V. 35, № 20. P. 19–26.

9. A.A. Tikhii, V.A. Gritskih, S.V. Kara-Murza, Yu.M. Nikolaenko, I.V. Zhikharev // Optics and Spectroscopy. 2012. V. 112, № 2. P. 329–334.

**Zhidel K.M., Korchikova N.V., Gritskih V.A., Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikharev I.V., Kara-Murza S.V. THE PHENOMENOLOGICAL METHOD FOR ESTIMATION OF OPTICAL PARAMETERS OF THE FILMS WITH SUBSTITUTED MANGANITES**

*Propose the phenomenological method for interpretation of the results of ellipsometric measurements. Allows to determine the optical parameters (thickness, coefficients of refraction and extinction) of thin-films coating of complex structure. The method is applied to epitaxial LSMO-films, deposited by the magnetron sputtering of stoichiometric  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  target on the crystalline substrates  $\text{NdGaO}_3$  (001) and  $\text{SrTiO}_3$  (100). All films directly after deposition demonstrate oxygen deficiency. The proposed semi-empirical method for calculating the refractive index using ionic and crystalline covalent refractions provides results that are in good agreement with test data. The proposed method allows to estimated the oxygen deficiency from a measured refractive index, which offers the possibility to control the oxygen content via additional heat treatment if it is necessary. It is proposed to use the phenomenological method of structural refractometry to estimate the optical*

*parameters of films of both substituted manganites and other materials whose electrical conductivity is due to jumps of small-radius polarons.*

**Key words:** *substituted lanthanum manganites, LSMO-films, small-radius polarons, structural refractometry, refractive index, extinction coefficient.*

**Жидель Карина Михайловна** студентка 1 курса магистратуры направления подготовки «Физика» Института физики, математики и информационных технологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** karinagidele@gmail.com

**Корчикова Наталья Всеволодовна** ассистент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** sdk50@mail.ru

**Грицких Владимир Алексеевич** заведующий лабораторией спецфизпрактикума кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** deptofphysics\_nano@ltsu.org

**Тихий Александр Александрович** младший научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина.  
**E-mail:** ea0000ffff@mail.ru

**Николаенко Юрий Макарович** кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом теории кинетических и электронных свойств нелинейных систем Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина.  
**E-mail:** nik@fti.dn.ua

**Жихарев Игорь Васильевич** кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина.  
**E-mail:** izhikharev@mail.ru

**Кара-Мурза Светлана Витольдовна** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** mark.tarashchanskii@gmail.com

**Zhidel Karina Mihajlovna** First-Year Student of Master program «Physics» of the Institute of Physics, Mathematics and Information Technologies of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** karinagidele@gmail.com

**Korchikova Natalia Vsevolodovna** Assistant of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** sdk50@mail.ru

**Gritskih Vladimir Alekseevich** Head of the Laboratory of Special Physical Practicum of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** deptofphysics\_nano@ltsu.org

**Tikhii Alexander Alexanderovich** Junior Researcher of the Department of High-pressure Physics and Advanced Technologies of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin.  
**E-mail:** ea0000ffff@mail.ru

**Nikolaenko Yuri Makarovich** Ph.D. in Phys. and Math., Senior Researcher, Head of the Department of Theory of Electronic and Kinetic Properties of Non-linear Systems of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin.  
**E-mail:** nik@fti.dn.ua

**Zhikharev Igor Vasilevich** Ph.D. in Phys. and Math., Assoc., Senior Researcher, Senior Researcher of the Department of High-pressure Physics and Advanced Technologies of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin.  
**E-mail:** izhikharev@mail.ru

**Kara-Murza Svetlana Vitoldovna** Ph.D. in Phys. and Math., Assoc., Associate Professor of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** mark.tarashchanskii@gmail.com

**Рецензент: Гутько Ю.И.,** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*



УДК 620.18

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Захаров А.Ю.

## INFLUENCE OF STRUCTURAL SUBSYSTEM ON DISLOCATION DISTRIBUTION IN CRYSTALS UNDER LOAD BY ELASTIC DEFORMATION

Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu.

*Изучено взаимодействие структурной подсистемы с дислокациями при наложении упругой деформации кручения. Рассмотрение проведено в рамках феноменологической теории Ландау при отказе от приближения постоянства модулей неприводимых векторов. Показано появление дополнительных пространственных амплитудных и частотных осцилляций, связанных с изменением модуля структурного параметра порядка и плотности дислокаций.*

**Ключевые слова:** дислокация, термодинамический потенциал, параметр порядка, фазовый переход, феноменологическая теория.

**Введение.** В твердых телах имеют место множество фазовых переходов (ФП) различной природы. Наиболее распространенными являются структурные ФП, при которых меняется, в частности, симметрия кристалла. В рамках феноменологической теории Ландау, такие ФП описываются с помощью параметра порядка (ПП). Последние в случае структурного ФП представляют собой линейные комбинации смещений ионов в элементарной ячейке и преобразуются по некоторому неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Структурные ФП в силу существования различных взаимодействий всегда сопровождаются изменениями в других кристаллических подсистемах, в частности магнитной. При рассмотрении таких ситуаций часто затруднительно определить, изменения какой из подсистем являются первичными, а какой вторичной. Этот вопрос легко решается, если изменения одной из подсистем вызваны внешним воздействием. Подобная задача рассматривалась в работах [1,2], где изучалось взаимодействие структурной и магнитной подсистем в случае наложения интенсивной пластической деформации кручением при отказе от приближения постоянства модулей всех ПП. Предполагалось, что изученные процессы осуществляются в идеальных кристаллах.

Однако, структурные ФП могут быть осложнены наличием дефектов кристаллической решетки, например, дислокаций. Последние могут быть охарактеризованы плотностью дислокаций, которая будет играть роль соответствующего ПП [3]. В силу определения такой ПП преобразуется по полносимметричному представлению группы симметрии кристалла. Кинетика дислокационной подсистемы может быть описана в рамках неравновесной эволюционной термодинамики, развитой одним из авторов [3]. Взаимодействие структурного ПП с дислокационной подсистемой описывается перекрестными слагаемыми в термодинамическом потенциале.

Представляет интерес влияние на распределение модуля структурного ПП наличие дислокаций, а также обратное влияние кристаллографического ПП на распределение и организацию дислокаций при наложении упругой деформации кручения (УДК). Ниже будет показано, что в такой задаче за счет такого влияния возможно образование периодического расположения дислокаций в пространстве, так называемой сверхрешетки.

**Теория.** Пусть в модельном кристалле с дислокациями при понижении температуры имеет место структурный фазовый переход (ФП), который может быть как первого, так и второго рода. Рассмотрим поведение соответствующего ПП вблизи и вдали от этих ФП при наложении винтового крутящего упругого момента вдоль оси OZ. Необходимо отметить, что при таком воздействии не происходит какой либо ФП, но возникает пространственная периодическая спиральная структура. В силу наличия взаимодействия между структурным ПП и дефектами наложение УДК должно оказать воздействие и на плотность дислокаций. Поставленная задача сводится к изучению взаимодействия между дефектным и структурным

ПП. Дефектным ПП является плотность дислокаций. Структурный ПП – линейная комбинация отклонений ионов элементарной ячейки, т.е. является векторной величиной. Компоненты последнего ПП преобразуются по соответствующим неприводимым представлениям группы симметрии кристалла. Дефектный ПП по определению является скаляром (инвариантом относительно любой

операции симметрии). Поэтому в разложении неравновесного термодинамического потенциала (НТДП) в ряд по этому ПП необходимо оставлять не только четные, но и нечетные слагаемые. Предположим, что симметрия кристалла разрешает существование инвариантов Лифшица. Тогда, в рамках феноменологической теории Ландау плотность НТДП запишется в виде:

$$\Phi = \frac{\beta_1}{2} q^2 + \frac{\beta_2}{4} q^4 + \frac{\beta_3}{6} q^6 - \gamma_1 M^r \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^s \left( \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + \gamma_3 q^2 h + \gamma_4 q^2 h^2 + \gamma_5 \left( \frac{\partial h}{\partial z} \right)^2 + \varphi_1 h + \frac{\varphi_2}{2} h^2 + \frac{\varphi_3}{3} h^3 + \frac{\varphi_4}{4} h^4 \quad (1)$$

где  $\beta_i, (i=1,2,3)$ ,  $\gamma_i (i=1-5)$ ,  $\varphi_i (i=1-4)$  – феноменологические коэффициенты;  $h, q$  – дефектный и структурный ПП соответственно;  $M$  – модуль крутящего момента;  $r, s$  – показатели степеней, величины которых, согласно результатам работы [1],  $r=6, s=2$ . Слагаемые с коэффициентами  $\gamma_3, \gamma_4$  описывают различные виды взаимодействий двух ПП. Случай  $\gamma_5=0$  описывает равномерное распределение дефектов в кристалле, в противном случае имеет место пространственное изменение соответствующего ПП. В нашей модели описание магнитной спиральной структуры [4] распространено на случай кристаллической структуры, возникающей при УДК. Слагаемые с пространственными производными описывают винтовую деформацию (несоразмерная длиннопериодическая спиральная структура) и содержат пропорциональный моменту множитель, т.е. при  $M=0$  отсутствует пространственная

спиральная структура. Следует отметить, константы  $\varphi_i (i=1, \dots, 4)$  не зависят от температуры, т.к. отсутствует ФП по температуре с образованием дислокаций. В потенциале (1) следует учесть также упругое взаимодействие. Переменные, описывающие это взаимодействие, можно исключить, определяя с помощью уравнений состояний их равновесные значения в зависимости от величины структурного ПП. После подстановки найденных выражений в потенциал получаем новый НТДП. Он формально будет совпадать с НТДП без учета упругого взаимодействия. При этом новые константы будут зависеть от температуры и давления. В дальнейшем будем предполагать, что процедура исключения проведена. При отказе от предположения постоянства модулей неприводимых векторов в случае однородного распределения дефектов получаем следующую дифференциально-алгебраическую систему уравнений Эйлера:

$$\begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + \gamma_1 M^r \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_x (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_3 h + 2\gamma_4 h^2) = 0 \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} - \gamma_1 M^r \frac{\partial q_x}{\partial z} - q_y (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_3 h + 2\gamma_4 h^2) = 0 \\ \varphi_1 + \varphi_2 h + \varphi_3 h^2 + \varphi_4 h^3 + \gamma_3 q^2 + 2\gamma_4 q^2 h = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Если распределение дефектов в кристалле неоднородно, то соответствующая система уравнений имеет

$$\text{вид} \begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + \gamma_1 M^r \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_x (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_3 h + 2\gamma_4 h^2) = 0 \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} - \gamma_1 M^r \frac{\partial q_x}{\partial z} - q_y (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_3 h + 2\gamma_4 h^2) = 0 \\ 2\gamma_5 \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} - (\varphi_1 + \varphi_2 h + \varphi_3 h^2 + \varphi_4 h^3 + \gamma_3 q^2 + 2\gamma_4 q^2 h) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Везде в дальнейшем будем предполагать, что  $\varphi_1 > 0, \varphi_2 < 0, \varphi_3 > 0, \varphi_4 < 0$ . Системы (2) и (3) решить аналитически затруднительно. Поэтому с помощью математического пакета MathCad 15 был проведен численный анализ. При этом также был проведен Фурье-анализ полученных решений, который позволил выявить наличие кратных и не кратных гармоник.

**Обсуждение результатов.** Поскольку предполагается, что структурная подсистема находится в упорядоченном состоянии, то в настоящем разделе, согласно теории Ландау, предполагается  $\beta_1 < 0, \beta_3 > 0$ . Коэффициент  $\beta_2$  определяет род ФП, поэтому в каждом пункте этого раздела его знак будет оговариваться отдельно.

Рассмотрим случай однородного распределения дислокаций (система (2)). Пусть  $\gamma_3 = 0, \gamma_4 < 0$ .

1)  $\beta_2 > 0$ . В этом случае имеет место структурный ФП второго рода. Как следует из третьего (алгебраического) уравнения системы (2), характер изменения величины плотности дислокаций зависит от поведения амплитуды модуля структурного ПП. Поэтому качественное поведение обеих величин будет одинаковым и иллюстрации в дальнейшем будут приведены только для зависимости  $q(z)$ . При отсутствии дислокаций и данных значениях коэффициентов термодинамического потенциала график

зависимости  $q(z)$  будет практически синусоидальными (рис.1c), причем имеет место слабая двухсторонняя синфазная пространственная амплитудная модуляция. Анализ Фурье (рис.1d) показывает, что существенными являются гармоники, расположенные в окрестностях 35-ой, 70-ой и 100-ой. Поведение составляющих  $q_x(z)$  и  $q_y(z)$  существенно отличаются от поведения модуля ПП (рис.1a,b) и представляют собой колебания с большой симметричной противофазной амплитудной модуляцией. При малых значениях крутящего момента появляется колебательный процесс  $h(z)$  и уменьшается число колебаний  $q_x(z)$  и  $q_y(z)$  на протяжении периода амплитудной модуляции. С ростом  $|\gamma_4|$  неравномерность колебаний модуля структурного ПП и  $h(z)$  становится меньше, что приводит к уменьшению амплитуд гармоник соответствующих разложений Фурье. Дальнейшее увеличение  $|\gamma_4|$  приводит к появлению сдвинутых по фазе амплитудных модуляций величин  $q_x(z)$  и  $q_y(z)$  (рис.2a,b). Однако эти изменения слабо влияют на поведение модуля структурного ПП, но растет постоянная составляющая  $h$  и размах ее колебаний. Анализ Фурье показывает, что гармоникой с самой большой амплитудой является 24-ая.

Рис. 1. Пространственные зависимости структурного ПП при ФП второго рода в идеальном кристалле.  
d) Амплитуда первой гармоники уменьшена в 50 раз

2)  $\beta_2 < 0$ . По температуре происходит структурный ФП первого рода. При отсутствии взаимодействия между дислокациями и структурным параметром порядка колебательный процесс модуля структурного ПП имеет периодический характер с острой вершиной (рис.2a). График амплитуд анализа Фурье

представлен на рис.2b. Максимумы плотности дислокаций приходятся на минимумы колебаний структурного ПП. При увеличении величины  $|\gamma_4|$  график изменений дислокационного ПП опускается вниз и при некоторой величине  $|\gamma_4|$  значения минимумов колебаний дефектного ПП становятся равными нулю. Это означает, что дислокации будут

группироваться в окрестностях минимумов колебаний структурного ПП. Такие группы будут образовывать периодическую одномерную решетку дислокаций. С ростом величины момента  $M$  период

такой решетки растет, и области концентрации и отсутствия дислокаций увеличиваются в размерах. Рассмотрим случай однородного распределения дислокаций с другим типом взаимодействия, т.е.  $\gamma_4 = 0, \gamma_3 < 0$ .

Рис. 2. Пространственная зависимость структурного ПП при наличии дислокаций и их слабом взаимодействии (ФП первого рода). *b)* Амплитуда первой гармоники уменьшена в 10 раз

Рис. 3. Поведение структурного и дислокационного ПП при ФП первого рода ( $\gamma_4 = \gamma_5 = 0$ ). *a)* ( $\gamma_3 < 0$ ), *b)* ( $\gamma_3 > 0$ )

1)  $\beta_2 < 0$ . Такой знак коэффициента НТДП описывает ФП первого рода структурной подсистемы. Поведения структурного и дислокационного ПП показаны на рис.3а. Видно, что зависимость имеют участки с отрицательными значениями  $h(z)$ . Эти решения являются нефизическими. Следовательно, в таких областях при невысокой концентрации плотность дислокаций должна быть равна нулю. Это означает появление бездислокационных зон и создание дислокационной решетки. Необходимо отметить, что изменение концентрации происходит очень резко, что приводит к появлению структуры типа

доменной с тонкими стенками и однородной плотностью в большем промежутке. При уменьшении модуля взаимодействия размеры бездислокационных зон уменьшаются. Увеличение количества дислокаций приводит к росту постоянной составляющей (сдвиг кривой  $h(z)$  вверх) и уменьшению пространственной длины бездислокационных областей. При положительном знаке взаимодействия ( $\gamma_3 > 0$ ) решение для  $h(z)$  во всех пространственных точках всегда физично (рис.3б). Следовательно, в этом случае возникает только пространственно осциллирующее распределение дислокационного ПП.

Рис.4. Поведение структурного и дислокационного ПП при ФП второго рода ( $\gamma_4 = \gamma_5 = 0, \gamma_3 < 0$ )

2)  $\beta_2 > 0$ . Имеем ФП второго рода в структурной подсистеме. Пространственные зависимости двух ПП при наложении кручения показаны на рис.4. Видно, что  $h(z)$  практически пространственно синусоидальна. Кривые обоих ПП являются пространственно противофазными. Так же, как и в случае 1) эта зависимость имеет нефизические решения, в интервалах которых плотность дислокаций равна нулю. Однако, длины дислокационных и бездислокационных участков практически одинаковы. Следовательно, примерно половина кристалла очищается от дислокаций и решетка на этих участках становится идеальной. Изменение знака взаимодействия, также как и в предыдущем случае, приводит к сдвигу кривой  $h(z)$  вверх и исчезновению нефизических решений. Зависимости  $h(z)$  и  $q(z)$  становятся синфазными.

Пусть в кристалле создано неоднородное распределение дислокаций, которое подчиняется синусоидальному закону, период которого сравним с периодом внешнего кручения (система (3),  $\gamma_5 \neq 0$ ).

1)  $\beta_2 < 0, \gamma_3 < 0$ . В структурной подсистеме – ФП первого рода. Пространственное поведение  $h(z)$  и  $q(z)$  приведено на рис.5а. Зависимости от  $z$  – синфазны. Взаимодействие обуславливает взаимное усиление колебательных процессов. При этом появляются постоянные составляющие, что обуславливает увеличение средней плотности дислокаций, но отсутствуют области нефизических решений. При изменении знака взаимодействия (рис.5b), колебательные процессы становятся противофазными и происходит взаимное “отталкивание” между ПП. При этом появляются области бездислокационности.

Рис. 5. Поведение структурного и дислокационного ПП при ФП первого рода и синусоидальном распределении дефектов а)  $\gamma_3 < 0, \gamma_5 \neq 0, \gamma_4 = 0$ , б)  $\gamma_3 > 0, \gamma_5 \neq 0, \gamma_4 = 0$

2)  $\beta_2 > 0, \gamma_3 < 0$ . Имеем ФП второго рода.. По сравнению с предыдущими вариантами здесь сильно возрастает амплитуда пространственных колебаний плотности дислокаций. Кроме колебаний  $q(z)$ , возникших благодаря отказу от приближения постоянства модулей ПП, появляется колебание синфазное с изменением дислокационного ПП. Зоны бездислокационности отсутствуют. При изменении знака взаимодействия указанные колебания становятся противофазными. Зоны бездислокационности также отсутствуют.

### Заключение

1) Показана возможность изучения взаимодействия векторного (структурный ПП) и скалярного (плотность дислокаций) полей с использованием формализма Ландау при отказе от приближения постоянства модулей неприводимых векторов..

2) Оказалось, что результат взаимодействия двух ПП существенно различаются при структурных ФП первого и второго родов.

3) Путем варьирования температуры и величины крутящего момента можно формировать различные распределения изменений модулей ПП.

4) Показано, что при малых концентрациях дислокаций возможно появление бездислокационных зон.

### Литература

1. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская. ФНТ 40, 1237 (2014).
2. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская. ФТТ 58, 647 (2016).
3. L. S. Metlov. Physical Review Letters 106, 165506 (2011).
4. И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ 46, 1420 (1964).

### References

1. Yu.D. Zavorotnev, E.G. Pashinska. Fizika Nizkih Temperatur 40, 1237 (2014).
2. Yu.D. Zavorotnev, E.G. Pashinska. Fizika Tverdogo Tela 58, 647 (2016).
3. L. S. Metlov. Physical Review Letters 106, 165506 (2011).
4. I.E. Dzialoshinsky. Gurnal Experimentalnoy i Teoretichskoy Fiziki 46, 1420 (1964).

**Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu.**

**INFLUENCE OF STRUCTURAL SUBSYSTEM ON  
DISLOCATION DISTRIBUTION IN CRYSTALS  
UNDER LOAD BY ELASTIC DEFORMATION**

*The interaction of the structural subsystem and dislocations under elastic deformation by twisting is studied. The analysis is carried out within the frameworks of the Landau phenomenological theory, at the denial of the approximation of constant moduli of irreducible vectors. An emergence of additional spatial amplitude and frequency modulations related to the changes in the moduli of the structural order parameter and the dislocation density is shown.*

**Key words:** *dislocation, thermodynamic potential, order parameter, phase transition, phenomenological theory.*

**Заворотнев Юрий Демьянович** вед. научн. сотр.  
ГУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А.  
Галкина”

**E-mail:** zavorotnev.yurii@mail.ru

**Метлов Леонид Семенович** вед. научн. сотр. ГУ  
“Донецкий физико-технический институт им. А.А.  
Галкина”

**Захаров А.Ю.** зав. кафедрой теоретической физики  
Новгородского государственного университета им.  
Ярослава Мудрого

**Yuriy Zavorotnev** leader fellowe of Donetsk Institute  
for Physics and Engineering named by A.A. Galkin  
**E-mail:** zavorotnev.yurii@mail.ru

**Leonid Metlov** leader fellowe of Donetsk Institute for  
Physics and Engineering named by A.A. Galkin

**Anatoliy Zakharov** head of theoretical physics кафедра  
of Novgorod State University named by Yaroslav Mudriy

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. . ГОУ ВПО  
ЛНР «Луганский национальный университет имени  
Владимира Даля».

*Статья подана 29.03.2017*

УДК 539.26:537.226.4

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$ ( $x = 0,0, 0,1, 0,2$ ) С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ

Зубков С.В., Власенко В.Г.

## THE CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPLEX PEROVSKITE-LIKE SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$ ( $x = 0,0, 0,1, 0,2$ ) WITH THE HIGHEST CURIE TEMPERATURE

Zubkov S.V., Vlasenko V.G.

*Исследованы структурные и электрофизические характеристики ряда твёрдых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ ). По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все соединения являются однофазными, имеющими структуру двухслойных фаз Ауривиллиуса ( $m=2$ ) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа  $A2_1am$ ). Получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  соединений из которых обнаружено, что температура Кюри  $T_C$  перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  линейно растет с увеличением параметра замещения  $x$ , достигая значения  $T_C=965$  °С.*

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные оксиды, твердые растворы, фазы Ауривиллиуса, диэлектрическая проницаемость, температура Кюри

**Введение.** Фазы Ауривиллиуса (ФА) [1-4] представляют собой большее семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, химический состав которых описывается общей формулой  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ . Кристаллическое строение ФА представляет собой чередующиеся слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , между которыми находятся  $m$  перовскитоподобных слоев  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , где позиции  $A$  занимают ионы с большими радиусами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  (лантаниды)), позиции  $B$  внутри кислородных октаэдров занимают ионы с малыми радиусами ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ).

Слоистые перовскитоподобные соединения оксидов висмута семейства ФА являются перспективными бесвинцовыми материалами для применения в пьезоэлектрических устройствах, особенно при высоких температурах и высоких частотах. В дополнение к высокой температуре Кюри, они демонстрируют соответственно низкие температурные коэффициенты диэлектрических и пьезоэлектрических потерь, низкую скорость

старения [5, 6]. В последние годы получению и исследованию новых ФА было уделено больше внимания [7-11]. Такие ФА, как  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN),  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBTa),  $\text{La}_{0.75}\text{Bi}_{3.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) и т.д., были признаны отличными материалами для энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с малым временем доступа (FeRAM) [12-16].  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTNO) с  $m = 2$ , который состоит из  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  слоев, между которыми вставлены  $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$  слои [17], является перспективным для изготовления высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков из-за их очень высокой температуры Кюри  $T_C$  (914 °С) [11], несмотря на то, что пьезомодуль BTNO керамики является довольно низким ( $d_{33} < 7$  пКл/Н) [18].

Было показано на многочисленных примерах [19-31], что замены как  $A$ , так и в  $B$ -позициях кристаллической решетки ФА приводит к изменениям структуры, диэлектрических свойств и значительно влияет на поляризационные процессы в этих соединениях.

В настоящей работе проведен синтез и исследования кристаллической решетки, диэлектрических и электрофизических характеристик ряда новых твёрдых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ ), в которых меняется соотношение между количеством ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , входящими в положение  $A$ . Ионный радиус  $\text{Y}^{3+}$  значительно меньше ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$ , что должно приводить к значительным искажениям кристаллической структуры полученных твердых растворов замещения и сказаться на их диэлектрических характеристиках и величине температуры Кюри  $T_C$ .

**Методика эксперимента.** Поликристаллические образцы твёрдых растворов слоистых

перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . После взвешивания и предварительного измельчения исходных соединений проводился синтез при температуре  $825^\circ\text{C}$  (6 часов), затем повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 – 1.5 мм и окончательный обжиг при температуре  $1040^\circ\text{C}$  (4 часа).

Рентгеновские дифракционные спектры порошка получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Сu.  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале  $2\theta$ -углов от  $6^\circ$  до  $60^\circ$  с шагом  $0.04^\circ$  и экспозицией 4 сек. Анализ профиля спектра с нахождением положений линий и их индентификация (hkl) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки был проведен при помощи программы PCW-2.4 [32].

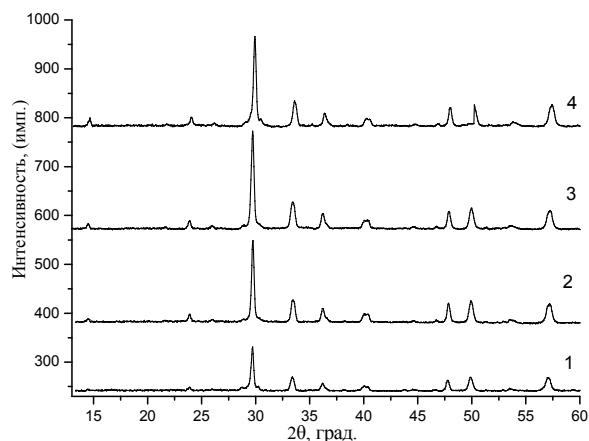


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков: 1-  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , 2-  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$ , 3-  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ , 4-  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$ , толеранс-фактор  $t$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon/\varepsilon_0$  на частоте 100 kHz, температура Кюри  $t_C$ , энергии активации  $E_a$  в различных температурных областях

Соединение	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$t$	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$T_C$ , °C	$E_a$ , эВ
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	5.433(9)	5.394(1)	25.09(9)	735.6(7)	0.9657	321	921	1.58/0.07
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$	5.438(4)	5.406(9)	24.52(7)	720.2(7)	0.9615	1308	943	0.735/0.02
$\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$	5.448(0)	5.420(5)	24.41(5)	713.0(5)	0.9574	1350	951	0.74/0.02
$\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$	5.465(2)	5.446(9)	24.02(6)	693.9(0)	0.9533	700	965	0.72/0.07

Как видно из табл. 1 объем элементарной ячейки в указанном ряду твердых растворов уменьшается более чем на 5 % при увеличении  $x$  до 0.3 и имеет линейный характер (рис. 2). Это связано с различием значений радиусов ионов в позициях  $A$  перовскитоподобных слоев, где ионы  $\text{Bi}^{3+}$  замещаются на ионы меньшего радиуса  $\text{Y}^{3+}$  ( $R_{\text{Bi}^{4+}} = 1.38 \text{ Å}$ ,  $R_{\text{Y}^{3+}} = 1.1 \text{ Å}$  [33]). Можно отметить, что уменьшение объема эл. яч. с увеличением  $x$  обусловлено значительным

Для проведения электрических измерений на плоские поверхности керамических образцов наносились Ag-Pd электроды. Измерения проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 в частотном интервале 100 кГц -1 МГц в области температур от комнатной до  $990^\circ\text{C}$ .

**Обсуждение результатов** Определение кристаллической структуры ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) проведено методом рентгеновской порошковой дифракции. Дифрактограммы всех соединений соответствуют одной фазе ФА с  $m=2$  (рис.1). Определено, что все полученные ФА кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой элементарной ячейки  $A2_1am$  (36). В табл. 1 представлены параметры элементарных ячеек и их объем, рассчитанный толеранс-фактор  $t$ , максимальные значения относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  на частоте 100 kHz, температура Кюри  $T_C$  и энергии активации  $E_a$ .

уменьшением параметра  $c$  вдоль кристаллографического направления [001] тогда как параметры  $a$ ,  $b$  при этом растут. Изменения параметров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) со структурой ФА носит линейный характер в соответствии с законом Вегарда (рис. 2).

Одними из параметров, характеризующих различную степень искажения кислородных



октаэдров перовскитного слоя могут служить полученные значения ромбической  $\Delta b=(b-a)/a$  и тетрагональной  $\Delta c=(c'-a_r)/a_r$  деформаций (где  $a_r=(a+b)/a$  -средняя величина тетрагонального периода,  $c'=3c/(8+6m)$  -средняя толщина одинарного перовскитного слоя) (табл. 2) [4]. Как видно из данных табл. 2 при изменении значения параметра  $x$  от 0 до 0.3 в ФА наблюдается существенное уменьшение ромбического искажения псевдоперовскитной ячейки по сравнению с недопированным  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ . Для всего

ряда ФА происходит увеличение толеранс-фактора  $t$ , обусловленное уменьшением количества ионов  $\text{Bi}^{3+}$  с наибольшим ионным радиусом, тогда как средняя величина тетрагонального периода  $a_r$  и средняя толщина одинарного перовскитного слоя систематически уменьшается. Для ФА в интервале  $x=0-0.3$  тетрагональное искажение изменяется мало, октаэдры находятся в сжатом состоянии вдоль оси  $c$  в псевдоперовскитных слоях.

Таблица 2

**Объем элементарной ячейки - $V$ ,  $a_r$  - параметр тетрагонального периода,  $c'$  - высота октаэдра вдоль оси  $c$ ,  $\delta c'$  – отклонение ячейки от кубической формы,  $\Delta b_0 - V/V_x$  – относительное изменение объема элементарной ячейки,  $c_0$  – толщина висмутокислородного слоя**

Соединение	$V, \text{Å}^3$	$a_r, \text{Å}$	$c', \text{Å}$	$\delta c', \%$	$\Delta b_0, \%$	$V-V_x/V, \%$	$c_0, \text{Å}$
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	735.6(7)	3.828	3.765	-1.65	0.732	0.0	5.018
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$	720.2(7)	3.834	3.678	-4.069	0.58	2.09	4.904
$\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$	713.0(5)	3.842	3.662	-4.685	0.51	3.07	4.882
$\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$	693.9(0)	3.858	3.603	-6.6	0.33	5.68	4.804

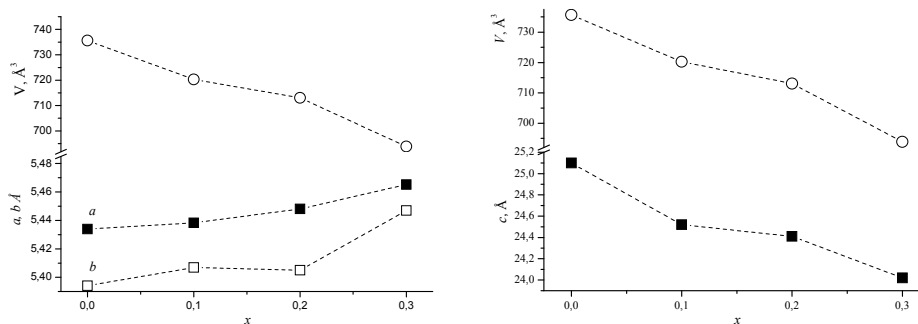


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки в твердых растворах  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от параметра  $x$

Проведены измерения относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) на частотах 100 kHz – 1000 kHz (рис. 3а,б,в,г). Все кривые температурных зависимостей диэлектрической проницаемости имеют острые максимумы, положение которых ассоциируется со

значением температуры Кюри для этих соединений. Соответственно, при температурах Кюри на кривых диэлектрических потерь проявляются явные минимумы. Частотной зависимости положения максимума диэлектрической проницаемости не наблюдается для всех ФА, указывая на отсутствие релаксорных свойств в этих соединениях.

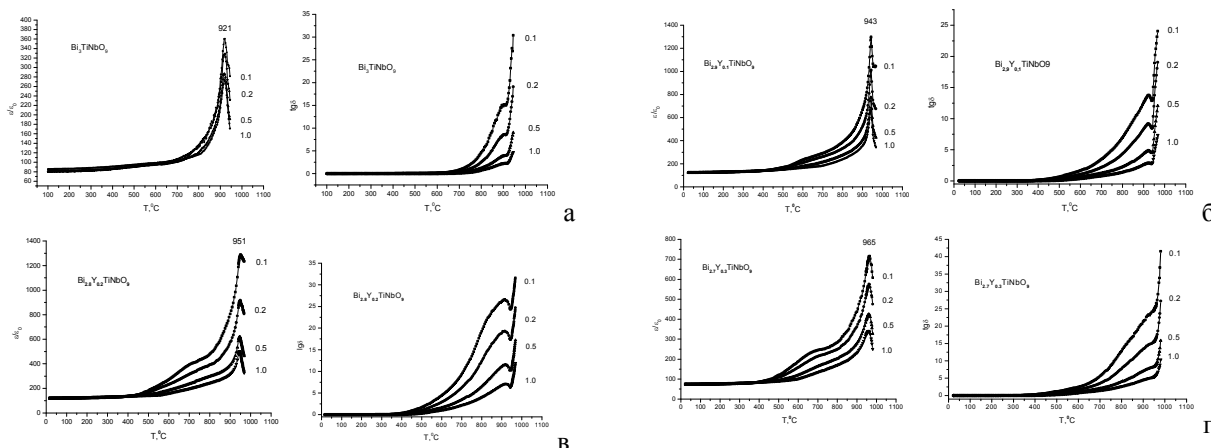


Рис. 3. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  и потерь  $\text{tg}\delta$  для ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) при 0.1-1.0 МГц: а-  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , б-  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$ , в-  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ , г-  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$

Максимальное значение температуры Кюри  $T_c \approx 965$  °С получено для состава  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNbO}_9$ . Наряду с увеличением параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и ее объема  $V$  и уменьшением параметр  $c$ , линейно уменьшается температура Кюри  $T_c$  в исследованных ФА. Такая зависимость напрямую связана с корреляцией между толеранс-фактором и значением температуры  $T_c$ , характерной для ФА [19, 21]. Толеранс-фактор  $t$  был введен Гольдшмидтом [34] как параметр, определяющий ионную упаковку в кубических ячейках:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

где  $R_A$  и  $R_B$  – радиусы катионов в позициях А и В, соответственно,  $R_O$  – радиус иона кислорода. В дальнейшем это правило было использовано и для определения устойчивости перовскитоподобных слоев ФА  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ . При расчете  $t$  в настоящей работе были взяты значения ионных радиусов по Шеннону ( $\text{O}^{2-}$  (КЧ=6)  $R_{\text{O}}=1.40$  Å,  $\text{Bi}^{3+}$  (КЧ=12)  $R_{\text{Bi}^{3+}}=1.38$  Å,  $\text{Y}^{3+}$  (КЧ=12)  $R_{\text{Y}^{3+}}=1.1$  Å,  $\text{Nb}^{5+}$  (КЧ=6)  $R_{\text{Nb}}=0.64$  Å,  $\text{Ti}^{4+}$  (КЧ=6)  $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.605$  Å). Ионные радиусы  $R_{\text{Bi}^{3+}}$  и  $R_{\text{Y}^{3+}}$  для координации с КЧ=12 у Шеннона [33] не приводятся и были определены по зависимости их ионных радиусов от координационных чисел, экстраполированных в

область высоких значений. Как видно из данных табл.1 для членов ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) существует близкая к линейной зависимость  $T_c$  от рассчитанных значений  $t$  толеранс-факторов, что позволяет прогнозировать ее значение для других значений  $x$ .

Температурные зависимости тангенса потерь  $\text{tg}\delta$  (рис.3) показывают резкий рост диэлектрических потерь при высоких температурах ( $>650$ °С) для  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  и при меньших температурах ( $>350$ °С) для ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ). Это обусловлено большим количеством носителей заряда, концентрация которых резко возрастает при высоких температурах за счет образования кислородных вакансий. Однако при рассмотрении величины  $\text{tg}\delta$  для различных ФА при фиксированной температуре, например  $T_c$ , обнаружено, что они различаются в несколько раз, указывая на существенно различную степень дефектности кристаллической структуры ФА.

Получены значения энергии активации носителей заряда  $E_a$  в  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) приведены в табл.1 для низко- и высокотемпературных областей. Типичная зависимость  $\ln\sigma$  от  $1000/T$ , где  $\sigma$  – удельную проводимость, по которой определялись значения  $E_a$ , показана на рис.4 для ФА  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$

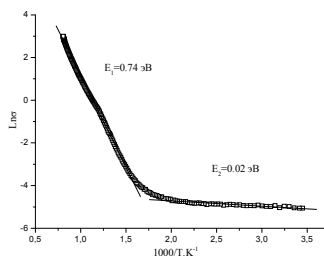


Рис. 4. – Зависимость  $\ln(G_0)$  от  $1000/T$  для образца  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$

Хорошо видно из рис.4, что существуют две температурные области, в которых  $E_a$  имеет существенно различные значения. Это обусловлено тем, что в высокотемпературной области основными носителями заряда в ФА являются собственные дефекты, образование которых требует больших значений активационной энергии. В области низких температур энергия активации  $E_a$  определяется, в основном, примесными дефектами, имеющими значительно меньшие значения. Необходимо отметить, что значения  $E_a$  для  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  в области высоких температур в 2 раза выше, чем для всех членов ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ), тогда как в области низких температур их значения сопоставимы.

**Заключение.** Синтезирована новая серия слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ). Рентгеноструктурные исследования показали, что все соединения

однофазны и имеют структуру типа фаз Ауривиллиуса с орторомбическими элементарными ячейками (пр. гр.  $A2_1am$ ). Проведены измерения диэлектрической проницаемости до температур 980 °С. Найденные значения температуры Кюри  $T_c$  возрастают от 921 °С ( $x=0.0$ ) до 965 °С (для  $x=0.3$ ), и близки к линейной зависимости от параметра  $x$ . Полученное значение  $T_c = 965$  °С для  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNbO}_9$  является одним из наивысших, обнаруженных для ФА.

#### Литература

1. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1949, V. 1, P. 463.
2. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1949, V. 58, P. 499.
3. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1950, V. 37, P. 512.
4. Исупов В.А. Ж. Неорг. хим. 1994, Т. 39, С. 731.
5. Subbarao E.C. J. Phys. Chem. Solids. 1962, V.23, P. 665.
6. Takenaka T., Sakata K. J. Appl. Phys. 1984, V. 55, P. 1092.
7. Зарубин И.А., Власенко В.Г., Шуваев А.Т. Неорг. мат. 2009, Т. 45(5) С. 612.

8. Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Зарубин И.А., Власенко Е.В. Физика тверд. тела, 2010, Т. 52(4), С.693.
9. Gai Z.G., Zhao M.L., Su W.B., Wang C.L., Liu J., Zhang J.L. J. Electroceramics . 2013, V. 31, P. 143.
10. Bekhtin M.A., Bush A.A., Kamentsev K.E., Segalla A.G. Inorganic Materials. 2016, V. 52 , P. 557.
11. Zhang Z., Yan H., Dong X., Wang Y. Mater. Res. Bull. 2003, V. 38, P. 241.
12. Ando A., Kimura M., Sakabe Y. Jpn. J. Appl. Phys. 2003, V. 42, P. 520.
13. Hou R.Z., Chen X.M. J. Mater. Res. 2005, V. 20, P. 2354.
14. Hou R.Z., Chen X.M. Solid State Commun. 2004, V. 130, P. 469.
15. Noguchi Y., Miwa I., Goshima Y., Miyayama M. Jpn. J. Appl. Phys. 2000, V. 39, P. 1259.
16. Yao Y., Song C., Bao P., Su, Lu D. X. J. Appl. Phys. 2004, V. 95, P. 3126.
17. Wolfe R.W., Newnham R.E., Smith D.K. Ferroelectrics.2004, V. 3, P. 11971.
18. Moure, Pardo L., Alemany C. J. Eur. Ceram. 2001, V. 21, P. 1399.
19. Власенко В.Г., Зубков С.В., Шуваева В.А. Физика твердого тела, 2015, Т.57(5), С. 886.
20. Zhou Z.Y., Dong X.L., Chen H., Yan H.X. J. Am. Ceram. Soc. 2006, V. 89, P. 1756.
21. Зубков С.В., Власенко В.Г., Шуваева В.А., Шевцова С.И. Физика твердого тела, 2016, Т. 58(1), С. 44.
22. Cheng Z.X., Wang X.L. Appl. Phys. Lett. 2007, V. 90, P. 222902.
23. Aoyagi R., Takeda H., Okamura S., Shiosaki T. Mater. Res. Bull. 2003, V. 38, P. 25.
24. Yan H.X., Li C.G., Zhou J.G. Jpn. J. Appl. Phys. 2001, V. 40, P. 6501.
25. Cheng Z.X., Wang X.L. Appl. Phys. Lett. 2006, V. 89, P. 2221918.
26. Gai Z.G., Wang J.F. Appl. Phys. Lett. 2007, V. 90, P. 052911.
27. Zhang S.J. Solid State Commun. 2006, V. 140, P. 154.
28. Cheng Z.X. , Wang X.L. J. Phys. D. Appl. Phys. 2010, V. 43, P. 242001.
29. Matsushita M., Aoyagi R., Takeda H. Jpn. J. Appl. Phys. 2004, V. 43, P. 7164.
30. Aoyagi R., Inai S., Hiruma Y., Takenaka T. Jpn. J. Appl. Phys. 2005, V. 44, P. 7055.
31. Cheng Z.X., Wang X.L. J. Appl. Phys. 2010, 107, P. 084105.
32. Kraus W., Nolze G. //“PowderCell for Windows”, version 2.3, Federa Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany. 1999.
33. Shannon R.D. Acta Crystallogr., Sect.A.Cryst.Phys. Diffr. Theor.Gen. Crystallogr. 1976, V. 32, P. 75.
34. Goldschmidt V. M. , Geochemisca Veterlun; Norske Videnkap: Oslo, 1927.
7. Zarubin I.A., Vlasenko V.G., Shuvaev A.T. Neorg. Mater. 2009, V. 45(5) P. 555.
8. Vlasenko V.G., Shuvaev A.T., Zarubin I.A., Vlasenko E.V. Phys. Solid State, 2010, V. 52(4), P. 744.
9. Gai Z.G., Zhao M.L., Su W.B., Wang C.L., Liu J., Zhang J.L. J. Electroceramics . 2013, V. 31, P. 143.
10. Bekhtin M.A., Bush A.A., Kamentsev K.E., Segalla A.G. Inorganic Materials. 2016, V. 52 , P. 557.
11. Zhang Z., Yan H., Dong X., Wang Y. Mater. Res. Bull. 2003, V. 38, P. 241.
12. Ando A., Kimura M., Sakabe Y. Jpn. J. Appl. Phys. 2003, V. 42, P. 520.
13. Hou R.Z., Chen X.M. J. Mater. Res. 2005, V. 20, P. 2354.
14. Hou R.Z., Chen X.M. Solid State Commun. 2004, V. 130, P. 469.
15. Noguchi Y., Miwa I., Goshima Y., Miyayama M. Jpn. J. Appl. Phys. 2000, V. 39, P. 1259.
16. Yao Y., Song C., Bao P., Su, Lu D. X. J. Appl. Phys. 2004, V. 95, P. 3126.
17. Wolfe R.W., Newnham R.E., Smith D.K. Ferroelectrics.2004, V. 3, P. 11971.
18. Moure, Pardo L., Alemany C. J. Eur. Ceram. 2001, V. 21, P. 1399.
19. Vlasenko V.G., Zubkov S.V., Shuvaeva V.A. Phys. Solid State, 2015, T.57(5), C.900.
20. Zhou Z.Y., Dong X.L., Chen H., Yan H.X. J. Am. Ceram. Soc. 2006, V. 89, P. 1756.
21. Zubkov S.V., Vlasenko V.G., Shuvaeva V.A., Shevtsova S.I. Phys. Solid State, 2016, T. 58(1), C. 42.
22. Cheng Z.X., Wang X.L. Appl. Phys. Lett. 2007, V. 90, P. 222902.
23. Aoyagi R., Takeda H., Okamura S., Shiosaki T. Mater. Res. Bull. 2003, V. 38, P. 25.
24. Yan H.X., Li C.G., Zhou J.G. Jpn. J. Appl. Phys. 2001, V. 40, P. 6501.
25. Cheng Z.X., Wang X.L. Appl. Phys. Lett. 2006, V. 89, P. 2221918.
26. Gai Z.G., Wang J.F. Appl. Phys. Lett. 2007, V. 90, P. 052911.
27. Zhang S.J. Solid State Commun. 2006, V. 140, P. 154.
28. Cheng Z.X. , Wang X.L. J. Phys. D. Appl. Phys. 2010, V. 43, P. 242001.
29. Matsushita M., Aoyagi R., Takeda H. Jpn. J. Appl. Phys. 2004, V. 43, P. 7164.
30. Aoyagi R., Inai S., Hiruma Y., Takenaka T. Jpn. J. Appl. Phys. 2005, V. 44, P. 7055.
31. Cheng Z.X., Wang X.L. J. Appl. Phys. 2010, 107, P. 084105.
32. Kraus W., Nolze G. //“PowderCell for Windows”, version 2.3, Federa Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany. 1999.
33. Shannon R.D. Acta Crystallogr., Sect.A.Cryst.Phys. Diffr. Theor.Gen. Crystallogr. 1976, V. 32, P. 75.
34. Goldschmidt V. M. , Geochemisca Veterlun; Norske Videnkap: Oslo, 1927.

### References

1. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1949, V. 1, P. 463.
2. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1949, V. 58, P. 499.
3. Aurivillius B. Arkiv. Kemi. 1950, V. 37, P. 512.
4. Isupov V.B.A. Zh. Neorg. Him. 1994, V. 39, P. 731.
5. Subbarao E.C. J. Phys. Chem. Solids. 1962, V.23, P. 665.
6. Takenaka T., Sakata K. J. Appl. Phys. 1984, V. 55, P. 1092.

### Zubkov S.V., Vlasenko V.G.

#### THE CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPLEX PEROVSKITE-LIKE SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$ ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) WITH THE HIGHEST CURIE TEMPERATURE

A novel Aurivillius oxide with the composition  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) has been successfully

prepared by the conventional solid-state high-temperature synthesis. It has been revealed using X-ray powder diffraction analysis that compounds have a single-phase composition and exhibit a structure of Aurivillius phases with orthorhombic unit cells corresponding to space group  $A2_1am$  (36)). The unit-cell parameters of these compounds were determined. Temperature dependent electrical properties of the material between room temperature and 1363 K in the frequency range from 100 kHz to 1 MHz have been investigated and compared to those of  $Bi_3TiNbO_9$ . The temperature dependences of the relative permittivity  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  have been measured. From which it has been found that the Curie temperature  $T^{\circ}C$  of perovskite-like oxides  $Bi_{3-x}Y_xTiNbO_9$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) increases linearly as substitution parameter  $x$  increases. The activation energies of charge carriers have been found in different temperature ranges. New layered perovskite-like bismuth oxides  $Bi_{3-x}Y_xTiNbO_9$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) have the ferroelectric properties and temperatures of the ferroelectric-paraelectric phase transitions (Curie temperatures) were found to be 1194, 1214, 1222 and 1238 K, respectively.

**Key words:** layer perovskite-like oxides, solid solution, phase Aurivillius, dielectric permittivity, temperature Curie

**Зубков Сергей Викторович** науч. сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия.  
**E-mail:** svzubkov61@mail.ru

**Sergey Zubkov**, researcher, Institute of Physics Southern federal University, Rostov-on-Don, Russia.

**Власенко Валерий Григорьевич** вед. науч. сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия.  
**E-mail:** v\_vlasenko@rambler.ru

**Valery Vlasenko**, leading researcher, Institute of Physics Southern federal University, Rostov-on-Don, Russia

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. . ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 24.03.2017

УДК 548.4

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НЕОДИМ-СТРОНЦИЕВЫХ ПЕРОВСКИТАХ  
(La<sub>0.6-x</sub>Nd<sub>x</sub>)Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1</sub>O<sub>3-δ</sub>**<sup>1</sup>Самойленко З.А., <sup>1,2</sup>Ивахненко Н.Н., <sup>1</sup>Пушенко Е.И., <sup>3</sup>Прилипко Ю.С.**STRUCTURAL CHANGES IN NEODIM-STRONTIUM TRANSPOSITES  
(La<sub>0.6-x</sub>Nd<sub>x</sub>)Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1</sub>O<sub>3-δ</sub>**<sup>1</sup>Samoilenko Z.A., <sup>1,2</sup>Ivakhnenko N.N., <sup>1</sup>Pushenko E.I., <sup>3</sup>Prilipko Yu.S.

*Исследовали атомный порядок в легированных La<sub>0.6-x</sub>Nd<sub>x</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1</sub>O<sub>3-δ</sub> металлооксидах при частичном, x=0–0.4 замещении La→Nd. Показано, что для всех составов характерно формирование разномасштабных групп. Обнаружено, что кластеры размером 100 Å–200 Å, а также D=20 Å–50 Å из ромбоэдрической фазы, при частичной 0.1–0.2, замене La→Nd в манганите инициируют магнитный фазовый переход FM→AFM при 200 K–250 K.*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурное исследование, атомный порядок, фазовый переход, перовскиты, кластер

**Введение.** Среди многочисленных по составу манганитов наиболее перспективны, в связи с высокими температурами фазовых переходов «металл-полупроводник» и «ферро-парамагнетик», манганит-лантановые перовскиты [1]. Исследования дефектности структуры и свойств перовскитов, содержащих сверхстехиометрический марганец, показали, что повышение концентрации марганца усиливает дефектность, причем не только точечного, но и наноструктурного кластерного типа [2] и существенно повышает магниторезистивный эффект [3]. Важной особенностью, влияющей на свойства манганит-лантан-неодимовых перовскитов является различие ионных радиусов La и Nd, нестабильность валентности Nd и различие их магнитных состояний [4–6]. В лантановых перовскитах Mn находится в В-подрешетке. В неодимовых перовскитах Mn может быть в В-подрешетке и заходит в А-подрешетку, повышая дефектность и влияя на магнитные свойства вещества. Поскольку магнитные свойства перовскитов зависят от их структуры, то проведены исследования образцов La<sub>0.6-x</sub>Nd<sub>x</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0–0.4) с целью установления закономерностей влияния замещения La ионами Nd на локальные изменения и фазовые переходы в атомной структуре и их корреляции с особенностями магнитного состояния.

**Материал и методики эксперимента.**

Исследовали керамические образцы составов La<sub>0.6-x</sub>Nd<sub>x</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1</sub>O<sub>3-δ</sub> с x=0–0.4, полученные методом

твердофазного синтеза из тщательно перемешанных и измельченных в течение двух часов порошковых смесей La(OH)<sub>3</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub>, подвергнутых синтезирующему отжигу при 1000°C в течение 20 часов, повторного измельчения, прессования таблеток (Ø8mm, h=2 mm ±3mm) и спекания при T<sub>a</sub>=1400°C, 20 часов в режиме медленного нагрева и охлаждения. Получены рентгеноструктурные исследования в СтК<sub>α</sub>-излучении фотометодом, что наиболее благоприятно для регистрации и анализа как когерентного излучения слабой интенсивности, так и некогерентного излучения, интенсивность которого чувствительна к изменению дефектности атомного порядка [7].

**Результаты.** С помощью рентгеноструктурного анализа дифракционных картин, представленных на рис. 1, наблюдали одновременное присутствие трех и даже четырех структурных групп: 1) узких Дебаевских линий от кристаллических плоскостей с дальним атомным порядком, 2) между основными линиями расположены диффузные максимумы более слабой интенсивности от кристаллических кластеров с мезоскопическим атомным порядком, 3) у подошвы некоторых ярких отражений находятся широкие диффузные максимумы –полосы от мелких аморфных кластеров с намечающимся дальним атомным порядком и 4) постепенно увеличивающийся по величине интенсивности фон, I<sub>фон</sub>~sin<sup>2</sup>Θ, во всем анализируемом интервале дифракционных углов, от некогерентно рассеивающих рентгеновские лучи разупорядоченно расположенных атомов в междоузлиях и междоузлиях зонах. При сравнении формы и интенсивности Дебаевских линий видно, что применяемая в работе керамическая технология приготовления образцов позволяет получить совершенную структуру с дальним атомным порядком орторомбической фазы и существенно

меньшее количество наноразмерной фракции в виде кластеров, сформированных из фрагментов плоскостей большей частью принадлежащих ромбоэдрической фазе и меньшей, орторомбической (рис. 1а). Однако, замена всего  $x=0.1$  лантана на неодим, привела к разрушению порядка, о чем свидетельствуют многочисленные изменения во всех деталях дифракционной картины на рисунке 1б.

Вместо узких интенсивных равномерно распределенных Дебаевских линий сформировались широкие линии слабой интенсивности с плоскими раздвоенными вершинами; между ними находятся многочисленные диффузные максимумы, а под этими дифракционными группами и линией фона во всех интервалах углов расположились диффузные полосы гало (отмечены звездочками на рис. 1), указывающие на присутствие в образце мелкодисперсной аморфизированной фракции структуры. Кроме того, усиление интенсивности некогерентного рассеяния в малых углах,  $\Theta < 30^\circ$ , указывает на формирование крупномасштабных флуктуаций с образованием устойчивых химических группировок в разупорядоченной атомной среде (межкластерной и межкристаллитной).

Рассмотрим структурные группы Mn–O (рис. 1), ответственные за формирование типа магнитного упорядочения ферритов. Перераспределение

интенсивности диффузных максимумов в интервале дифракционных углов  $\Theta=29^\circ-31^\circ$  на рис. 1а–1д с ослаблением интенсивности со стороны малых  $\Theta$  и одновременным усилением ее со стороны больших  $\Theta$  свидетельствует об изменении активной группы в виде разнозарядовых ионов  $Mn^{(3+4)+}$ , вызывающих ферромагнитное упорядочение, на однозарядовые ионы  $Mn^{2+}$  или  $Mn^{4+}$ , инициирующие антиферромагнитное упорядочение.

Увеличение концентрации неодима до 0.2 при концентрации лантана 0.4 (рис. 1с), вновь привело к доминированию дальнего атомного порядка в структуре многокомпонентного образца, что следует из присутствия довольно слабых, но узких Дебаевских линий во всех углах дифракционной картины и уменьшения количества диффузных полос гало от 6 на рис. 1б до 4 на рис. 1с.

Дальний атомный порядок, проявляющийся в виде узких дифракционных линий слабой интенсивности все-таки восстановился, но уже в другом качестве, при увеличении концентрации неодима до равновеликой с лантаном,  $x=0.3$ , когда на дифракционной картине вновь усилились линии теперь уже двух фаз, орторомбической (O) и ромбоэдрической (R), и практически пропали полосы гало, а следовательно и соответствующие им кластеры мелкой аморфизированной фракции (рис. 1д).

Рис. 1. Дифракционные картины от образцов состава  $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$  при концентрациях:  $x=0$  (а);  $x=0.1$  (б);  $x=0.2$  (с);  $x=0.3$  (д). Штриховкой выделены области дифракционных максимумов, сформированные фрагментами структурных групп с Mn–O связями. Звездочками (\*) на рис. 1(б, с, д) отмечены полосы гало от аморфизированной структуры, сформировавшейся в перовскитах

Как можно видеть на рис. 1а, образец исходного состава  $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ , без добавки неодима, при используемой керамической технологии приготовления имеет перовскитовую

структуру орторомбической фазы с топологическим упорядочением типа расслоения с усилением химического взаимодействия бинарного состава внутри однотипных семейств плоскостей,

параллельных основанию кристаллической решетки (ab), но с ослаблением взаимодействия в перпендикулярном направлении, т.е. между слоями, о чем свидетельствует характерная особенность дифракционной картины на рис. 1а, в виде доминирующего присутствия Дебаевских линий от семейств плоскостей типа (00l).

На основе результатов, представленных на рис. 1, были проведены исследования распределения интенсивностей выявленных разноразмерных фракций в зависимости от состава манганитов. Суммарная интенсивность для каждого из образцов была нормирована на 100 (рис. 2).

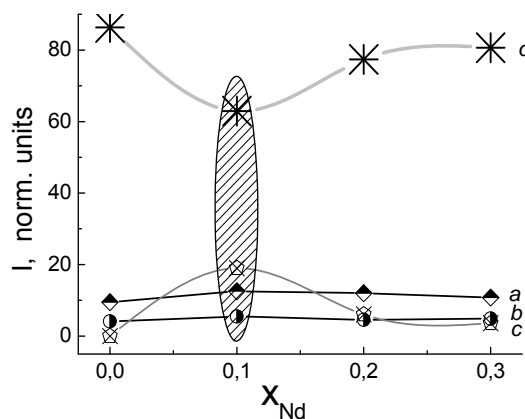


Рис. 2. Изменение интегральных интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей для разноразмерных фракций структуры: **a** – кристалликов с дальним атомным порядком; **b** – кластеров с наноразмерным порядком; **c** – аморфных кластеров с мезоскопическим порядком; **d** – разупорядоченной конденсированной среды с крупномасштабными флуктуациями в ближнем атомном порядке, в зависимости от концентрации (x) неода в керамике  $\text{La}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ . Штриховкой выделена область наиболее сильных изменений

Как следует из рисунка 2, выделяется образец с  $x=0,1$ . Именно при данной концентрации неода выявляются наиболее сильные изменения во всех структурных группах, особенно (от 85 до 65 единиц) уменьшается интенсивность некогерентного рассеяния от межкластерной и межкристаллитной областей при одновременном (от 0 до 15 единиц) увеличении интенсивности когерентного диффузного рассеяния от мелких кластеров, образовавшихся только в образцах, в которых присутствует неодим.

Для всех исследуемых образцов химические связи Mn-O преимущественно представлены в структурных группах ромбоэдрической фазы, для которых характерно малое значение коэффициента повторяемости из-за низкой симметрии кристаллографической решетки (рис. 1). Данная особенность атомного порядка является одной из причин (наряду с малыми размерами кластеров) слабой интенсивности Дебаевских отражений в выделенных углах дифракции,  $29^\circ < \Theta < 45^\circ$ , (рис. 1).

Из рис. 3а можно видеть, что в области дифракционных углов до  $45^\circ$ , характеризующих кластеры, образованные из фрагментов низкоиндексных плоскостей (hkl), с большими межплоскостными расстояниями, преобладают кластеры орторомбической фазы, а свыше  $45^\circ$ , т.е. в области, характеризующей структуру более плотно расположенных высокоиндексных плоскостей, в основном присутствуют кластеры кристаллографически более искаженной, ромбоэдрической фазы. Данный результат указывает на реализацию в образце без неода

локального фазового перехода орторомбической решетки в ромбоэдрическую, O→R.

Однако, как следует из рис. 3б, легирование  $\text{LaSrMnO}$  металлооксида в виде замещения  $\text{La}_{0,6-x}\text{Nd}_x$  всего лишь  $x=0,1$  вызвало громадные, в 4 и даже в 6 раз, флуктуационные различия размеров кластеров в структурных группах, представленных во всем интервале дифракционных углов. При этом наиболее крупные кластеры, проявляющиеся в малых, средних и больших углах дифракции, сформированы кристаллографическими плоскостями орторомбической фазы, тогда как группа крупных кластеров ромбоэдрической фазы занимает средние углы,  $35^\circ$ – $55^\circ$ , на дифракционной картине. Полученный результат указывает на активное противоборство орторомбической и ромбоэдрической фаз при росте соответствующих кристаллографических элементов структуры в виде кластеров наноразмерного масштаба в процессе высокотемпературного синтеза во всем объеме пятикомпонентной металлооксидной системы.

Увеличение концентрации Nd до  $x=0,2$ , как следует из рис. 3с, привело к уменьшению размерных флуктуаций кластеров в структуре металлооксида в пределах  $\Delta D \approx \pm 100 \text{ \AA}$  и к примерно одинаковой концентрации кластеров орторомбической и ромбоэдрической фаз, что доказывает протекание процессов самоорганизации в исследуемой гетерогенной системе с проявлением минимизации энергии в виде ослабления размерной и фазовой неравномерности в материале состава  $\text{La}_{0,4}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ .

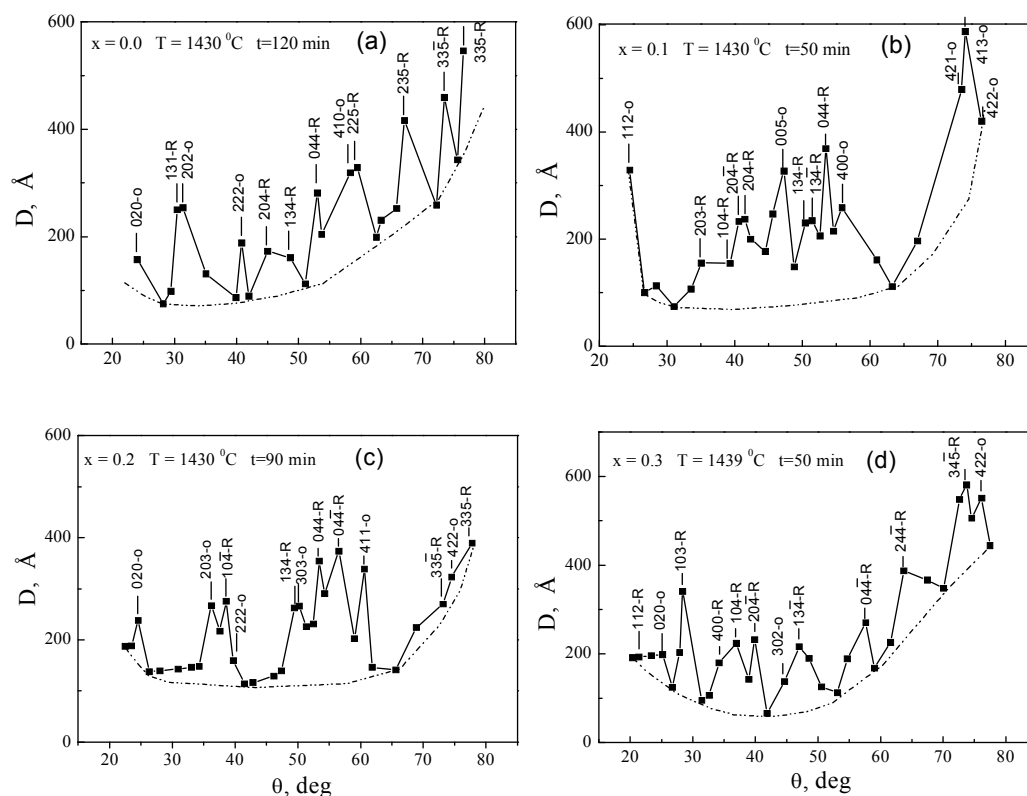


Рис. 3. Распределение наноразмерных кластеров в поликристаллической структуре в соответствии с расположением диффузных максимумов для образцов  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  при  $x=0$  (a);  $x=0.1$  (b);  $x=0.2$  (c);  $x=0.3$  (d)

Как следует из рис. 3d, последующее увеличение концентрации Nd до величины равной концентрации La,  $x=0.3$ , способствовало дальнейшему уменьшению размерных флуктуаций кластеров в структуре металлооксида в пределах  $\Delta D \approx \pm 50$  Å и к существенному перевесу концентрации кластеров ромбоэдрической фазы по сравнению с орторомбической, что означает продолжение процессов самоорганизации в исследуемой гетерогенной системе состава  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  с уменьшением наноразмерной неравномерности, но заметному доминированию крупных кластеров с плотно расположенными плоскостями, что доказывает экспоненциальный ход кривой  $D(\theta)$  при  $\theta > 45^\circ$  на рис. 3d в отличие от флуктуирующего вида такой зависимости для кривых на рис. 3b, 3c, качественно приближаясь к виду зависимости  $D(\theta)$  для исходного нелегированного материала на рис. 3a. Замеченная особенность как бы обратного хода изменений  $D(\theta)$  при неуклонном увеличении концентрации легирующего компонента означает, что половинное замещение лантана неодимом,  $x=0.3$ , для системы  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  характеризуется наибольшей устойчивостью, с сильными межатомными связями. Этот результат совпадает с выводом [1] о том, что замещение 0.5 узлов А-типа антиферромагнитным металлом стабилизирует состояние с ферромагнетизмом в плоскостях и антиферромагнетизмом между ними.

**Выводы.** По распределению интенсивности диффузных максимумов на дифракционных картинах выявлено изменение активной группы Mn–O кластеров с участием разновалентных состояний ионов марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  переменной валентности, в  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  вызывающих ферромагнитное упорядочение, на группу кластеров с локализованными валентными состояниями,  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ , в  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $x > 0.1$ ), инициирующих антиферромагнитное упорядочение.

1 Локальные крупномасштабные флуктуации порядка, приводящие к образованию мезоскопических кластеров размером  $D=100$  Å –  $200$  Å из так называемых «косых» плоскостей типа (104; 204; 204; 134; 134; 044; 044; 225;... ромбоэдрической фазы, а также более мелких аморфных кластеров,  $D=20$  Å –  $50$  Å, из того же типа фрагментов плоскостей (рис. 3b, 3c в области углов  $\theta=35^\circ$ – $60^\circ$ ) в разупорядоченной межкластерной среде при частичной ( $x=0.1 \rightarrow 0.2$ ) замене La  $\rightarrow$  Nd в манганите  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  являются главными активными элементами кластеризованной структуры, организовавшими магнитный фазовый переход FM  $\rightarrow$  AFM при  $T_N = 200$  К –  $250$  К.

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет, Донецк

<sup>4</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, Киев



## Л и т е р а т у р а

1. Дзялошинский И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. Вып. 4. С. 1420-1437.

2. Барьяхтар В.Г., Стефановский Е.П. Симметрично обусловленные несоразмерные магнитные фазы в магнитодиэлектриках // Физика низких температур. 1996. Т. 22. Вып. 8. С. 904-911.

2 Барьяхтар В.Г., Стефановский Е.П., Яблонский Д.А. Феноменологическая теория двойных обменных длиннопериодических структур в ромбических антиферромагнетиках // ФТТ. 1986. Т. 28, Вып 2. С. 504-509.

3 . Пашенко А.В., Пашенко В.П., Прокопенко В.К., Ревенко Ю.Ф., Кисель Н.Г., Каменев В.И., Сильчева А.Г., Леденев Н.А., Бурховецкий В.В., Левченко Г.Г. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР<sup>55</sup>Mn и магниторезистивные свойства керамики  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып 5. С. 921-931.

4 . Пашенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П., Шемяков А.А., Самойленко З.А., Лойко А.Д., Каменев В.И. Нестехиометрия, дефектность структуры и свойства манганит-лантановых магниторезистивных материалов  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. Вып 12. С. 1509-1516.

5 . Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пашенко А.В., Пашенко В.П., Прилипко С.Ю., Ревенко Ю.Ф., Кисель Н.Г. Наноструктурная кластеризация в неодим-стронциевых манганитоперовскитах  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. Вып. 9. С. 1122-1127.

6 Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dinowska E., Gierłowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. Amorphous state and pulsed laser deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 7282.

## R e f e r e n c e s

1. Dzyaloshinsky I.E. The theory of helicoidal structures in antiferromagnets // ЖЭТФ. 1964. V. 46. № 4. P. 1420-1437.

2. Baryakhtar V.G., Stefanovskiy E.P. Symmetrically caused disproportionate magnetic phases in magnetodielectrics // Low Temperature Physics. 1996. V. 22. № 8. P. 904-911.

3. Baryakhtar V.G., Stefanovsky E.P., Yablonsky D.A. Phenomenological theory of double-exchange long-period structures in orthorhombic antiferromagnets // ФТТ. 1986. V. 28, № 2. С. 504-509.

4. Pashchenko A.V., Paschenko V.P., Prokopenko V.K., Revenko Yu.F., Kisel N.G., Kamenev V.I., Sylcheva A.G., Ledenev N.A., Burkhovetskiy V.B., Levchenko G.G. Structural and magnetic inhomogeneity, phase transitions, NMR<sup>55</sup>Mn, and magnetoresistive properties of ceramics  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  // ФТТ. 2014. V. 56. № 5. P. 921-931.

5. Pashchenko V.P., Khartsev S.I., Cherenkov O.P., Shemyakov A.A., Samoilenko Z.A., Lojko A.D., Kamenev V.I. Non-stoichiometry, structural defectiveness and properties of manganite-lanthanum magnetoresistive materials  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  // Inorganic materials. 1999. V. 35. № 12. P. 1509-1516.

6. Samoilenko Z.A., Ivakhnenko N.N., Pashchenko A.V., Pashchenko V.P., Prilipko S.Yu., Revenko Yu.F., Kisel N.G. Nanostructural clustering in neodymium-strontium

manganite perovskites  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  // Inorganic materials. 2011. V. 47. № 9. P. 1122-1127.

7. Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dinowska E., Gierłowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. Amorphous state and pulsed laser deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 7282.

<sup>1</sup>Samoilenko Z.A., <sup>1,2</sup>Ivakhnenko N.N., <sup>1</sup>Pushenko E.I., <sup>3</sup>Prilipko Yu.S.

STRUCTURAL CHANGES IN NEODIM-STRONTIUM TRANSPOSITES  $(\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x)\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 

The atomic order was studied in doped  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  metal oxides at a partial,  $x = 0-0.4$  substitution of  $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$ . It is shown that formation of different-scale groups is characteristic for all formulations. It was found that clusters of size  $100 \text{ \AA} - 200 \text{ \AA}$ , and also  $D = 20 \text{ \AA} - 50 \text{ \AA}$  from the rhombohedral phase, at a partial  $0.1-0.2$ , replace  $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$  in manganite, initiate a magnetic phase transition  $\text{FM} \rightarrow \text{AFM}$  at  $200 \text{ K} - 250 \text{ K}$ .

**Key words:** X-ray diffraction study, atomic order, phase transition, perovskites, cluster.

**Самойленко Зинаида Андреевна**, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина.

**Ивахненко Наталья Николаевна**, к.ф.-м.н., младший научный сотрудник, ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина и доцент кафедры высшей и прикладной математики ГО ВПО «ДонНУЭТ им. Михаила Туган-Барановского»

**E-mail:** yulduz19.77@mail.ru

**Пушенко Екатерина Ивановна**, ведущий инженер, ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина,

**Прилипко Юрий Степанович**, профессор кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГУ Донецкого национального технического университета.

**Samoilenko Zinaida Andreevna**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, GO DonFTI. A.A. Galkina.

**Ivakhnenko Natalia Nikolaevna**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher, GO DonFTI. A.A. Galkina and Associate Professor of the Department of Higher and Applied Mathematics of the Higher Professional Education "DonNUET them. Mikhail Tugan-Baranovsky "

**E-mail:** yulduz19.77@mail.ru

**Pushenko Ekaterina Ivanovna**, Leading Engineer, GO DonFTI. A.A. Galkina,

**Prilipko Yuri Stepanovich**, Professor of the Department of Applied Ecology and Environmental Protection of the Donetsk National Technical University.

**Рецензент: Захарчук А.С.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 29.03.2017

PACS: 81.15.Gh; 81.60.-j

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

Изотов А.И., Кильман Г.В., Сироткин В.В., Шалаев Р.В., Прудников А.М.

## THE EFFECT OF TREATMENT WITH SUPERCRITICAL ISOPROPANOL ON THE PROPERTIES OF CARBON NITRIDE FILMS

Izotov A. I., Kilman G. V., Sirotkin V. V., Shalaev R. V., Prudnikov A. M.

*Исследовано влияние обработки сверхкритическим изопропанолом на оптические свойства пленок нитрида углерода, выращенных методом магнетронного распыления графитовой мишени на подложках из покровного стекла (для исследований были взяты аморфные пленки, обладающие преимущественно графитоподобными свойствами – невысокой твердостью и слабой адгезионной способностью). Отмечено, что после обработки сверхкритическим флюидом даже в течение короткого промежутка времени (20 min) значительно уменьшается толщина и заметно возрастает прозрачность образцов (в видимом, ультрафиолетовом, но особенно – в ближнем инфракрасном диапазоне), что позволяет говорить об эффективности использования сверхкритических флюидов для обработки (растворения) углеродных материалов и преимуществах этого метода по сравнению с использованием агрессивных горячих кислотных сред. Также выяснено, что ширина запрещенной зоны образцов, подвергшихся обработке, увеличивается в среднем на 15%, в связи с чем сделано предположение, что в процессе обработки сверхкритическим изопропанолом происходит избирательное травление  $sp^2$ -гибридизированного углерода.*

**Ключевые слова:** пленки нитрида углерода, сверхкритический флюид, ширина запрещенной зоны

**Введение.** Сверхкритическим флюидом (СКФ) называют вещество, находящееся при температуре и давлении, превышающими критические значения. В критической точке исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Многие физические свойства СКФ (вязкость, плотность, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами газа и жидкости. Сегодня вещества в сверхкритическом состоянии используются для изменения свойств традиционных материалов (полимеров, металлов и др.) и получения новых модифицированных материалов с уникальными свойствами [1, 2].

Быстрое развитие СКФ-технологий связано с рядом особенностей, которыми обладают сверхкритические среды. Прежде всего, это их высокая растворяющая способность, которая очень чувствительна к изменению температуры и

давления, что делает процесс полностью управляемым. Затем, это быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии, которые не свойственны жидкости в обычном состоянии. И, наконец, это сочетание низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии с пренебрежимо малым межфазным натяжением, позволяющее сверхкритическим флюидам сравнительно легко проникать в пористые среды.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния обработки сверхкритическим изопропанолом на свойства пленок нитрида углерода.

Спектр областей, в которых сегодня используются углеродные пленки, очень велик. Прежде всего, это микро- и нанoeлектроника, биология, медицина. Материалы на основе углерода, имеющие одновременно высокую твердость, проводимость и прозрачность, востребованы и могут применяться в промышленности и в солнечной энергетике [3, 4]. В связи с этим изучение структуры и свойств этих материалов (в частности, их оптических и электрических характеристик), а также их модификация представляют практический интерес.

**Методика эксперимента.** Пленки нитрида углерода выращивались методом магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере азота на подложках из покровного стекла. Подложки были предварительно очищены в смеси растворителей. Плазма создавалась с помощью магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом, давление газа в камере составляло 150 mTorr. Время роста пленок не превышало 120 min. Температуру подложек варьировали от 19°C до 60°C.

Затем полученные образцы обрабатывались в сверхкритическом изопропанолe при температуре 240°C и давлении 55 atm в течение 20 min. Камера сверхкритического флюида, в которую помещали образцы, представлена на рис. 1.

Рис. 1. Камера сверхкритического флюида

Спектры пропускания пленок до и после обработки были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Морфологию поверхности и химический состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV). Толщину пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

**Основные результаты и их обсуждение.** В настоящей работе были исследованы пленки  $CN_x$ ,

обладающие преимущественно графитоподобными свойствами. Такие пленки обычно характеризуются невысокой твердостью и слабой адгезионной способностью. Цвет полученных образцов менялся от серого до черного. Сканирующая электронная микроскопия показала аморфную структуру пленки, с характерными глобулами на поверхности (рис. 2).

Рис. 2. SEM-изображение поверхности пленки №600 до обработки СКФ

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, которая была разработана Робертсоном [5], аморфные углеродные пленки состоят из двух встроенных друг в друга фаз: алмазоподобной и графитоподобной. Алмазоподобная характеризуется  $sp^3$ -гибридизацией атомов углерода с тетраэдрическим типом связей и довольно большой (до 4-5 eV) запрещенной зоной.

Графитоподобная фаза состоит из искаженных шестигранных колец и фрагментов графитовых плоскостей. Эта фаза характеризуется  $sp^2$ -гибридизацией углерода, наличием слабых  $\pi$ -связей, относительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует – в зависимости от размеров кластера.

Графитоподобные атомные кластеры распределены внутри алмазоподобно связанной матрицы.

В дальнейшем мы будем рассматривать образец №600, полученный при температуре подложки 49°C и токе разряда магнетрона 40 mA в атмосфере чистого азота.

Результаты спектрометрии показали, что у данной пленки достаточно высокий коэффициент поглощения в видимой области; ширина запрещенной зоны, которая была оценена по спектрам поглощения, составляла порядка 1.7 eV. Толщина исходной пленки, которая оценивалась с

помощью интерференционного микроскопа, равнялась приблизительно 3  $\mu\text{m}$ .

После обработки сверхкритическим изопропанолом в течение 20 минут картина существенно изменилась. На микрофотографиях поверхности образца, подвергнутого обработке (рис. 3), хорошо видно частичное разрушение его структуры. Интерференционная микроскопия показала, что толщина пленки в результате обработки уменьшилась в среднем примерно на 0.5  $\mu\text{m}$ .

Рис. 3. SEM-изображение поверхности пленки №600 после обработки СКФ

На рис. 4. показаны спектры пропускания образца №600 до и после СКФ-обработки. Видно, что в результате обработки прозрачность образца в целом увеличилась, хотя в видимой области это увеличение не слишком значительно. На спектре образца, подвергнутого обработке, также хорошо заметно смещение края поглощения в сторону более высоких энергий, что свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны.

Рис. 4. Спектры пропускания пленки №600 до и после обработки СКФ

Дальнейшие расчеты, проведенные графическим методом (см. рис. 5), показали, что ширина запрещенной зоны пленки действительно

увеличилась приблизительно на 15% (как уже было указано, первоначально она составляла примерно 1.7 eV, а после обработки увеличилась до 1.95 eV).

Рис. 5. Расчет ширины запрещенной зоны пленки №600 до и после обработки СКФ

Как уже было предположено выше, рассматриваемый материал представляет собой неоднородную метастабильную структуру, состоящую из двух различных фаз. Эта структура содержит в аморфной среде элементы, сформированные атомами С и N в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии, а также кластеры трехкоординированных атомов С и N в  $sp^2$ -состоянии [5]. От количества и соотношения вышеуказанных структурных составляющих в значительной мере зависят физические свойства получаемых пленочных покрытий. В частности, на обратную зависимость между долей атомов с  $sp^2$ -гибридизацией и шириной запрещенной зоны указано в работе [6]. С учетом этого, можно сделать предположение, что увеличение ширины запрещенной зоны образцов является результатом избирательного стравливания под влиянием сверхкритического изопропанола функциональных групп в  $sp^2$ -состоянии.

**Выводы.** Предварительные исследования показали эффективность использования метода СКФ для обработки углеродных материалов. Очевидно, что данный метод имеет явные преимущества по сравнению с использованием агрессивных горячих кислотных сред. Также обнаружено, что разрушение пленок нитрида углерода под воздействием сверхкритического изопропанола является избирательным: предположительно, происходит стравливание  $sp^2$ -гибридизированного углерода, вследствие чего увеличиваются прозрачность и ширина запрещенной зоны образцов.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова. Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. №4, 249 (2012).

2. Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова, В.С. Поляков. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. Т.1, №1, 27 (2006).

3. M. Sibinsski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowski. Optica Applicata. XLI, 375 (2011).

4. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu. Solar Energy Materials & Solar Cells. 93, 1461 (2009).

5. J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B35, 2946 (1987).

6. А. Я. Колпаков, И. В. Суджанская, М. Е. Галкина, И. Ю. Гончаров, А. И. Поплавский, С. С. Манохин. Российские нанотехнологии. Т.6, № 3–4, 43 (2011).

#### References

1. A.B. Beketova, Zh.M. Kasenova. Vestnik ENU im. L.N. Gumileva. №4. 249 (2012).

2. D. Yu. Zalepugin, N. A. Tilkunova, I. V. Chernyshova, V.S. Polyakov. Sverkhkriticheskiye Flyuidy: Teoriya i Praktika. T.1. №1. 27 (2006).

3. M. Sibinsski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowski. Optica Applicata. XLI, 375 (2011).

4. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu. Solar Energy Materials & Solar Cells. 93, 1461 (2009).

5. J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B35, 2946 (1987).

6. A. Ya. Kolpakov, I. V. Sudzhanskaya, M. E. Galkina, I. Yu. Goncharov, A. I. Poplavskiy, S. S. Manokhin. Rossiyskiye nanotekhnologii. T.6. № 3–4. 43 (2011).

**Izotov A. I., Kilman G. V., Sirotkin V. V., Shalaev R. V., Prudnikov A. M.**

#### THE EFFECT OF TREATMENT WITH SUPERCRITICAL ISOPROPANOL ON THE PROPERTIES OF CARBON NITRIDE FILMS

*We investigated the effect of treatment with supercritical isopropanol on the optical properties of carbon nitride films grown by magnetron sputtering of a graphite target on a cover glass substrate (for research was taken an amorphous film*

*with a predominantly graphite-like properties – low hardness and weak adhesion). Noted that after treatment with supercritical fluid even over a short period of time (20 min) the thickness of samples significantly reduced and the transparency significantly increasing (in the visible, ultraviolet, and especially in the near infrared range), which allows to speak about the effectiveness of supercritical fluids for treatment (dissolving) of carbon materials and advantages of this method compared to using aggressive hot acid environments. Also we found that the band gap of the samples subjected to treatment, increasing by 15%, therefore the assumption is made that processing with supercritical isopropanol occurs selective etching of  $sp^2$ -hybridized carbon.*

**Key words:** carbon nitride film, supercritical fluid, band gap.

**Изотов Анатолий Иванович** – ведущий инженер, государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**Anatoliy Izotov** lead engineer, public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin».

**Кильман Галина Владимировна** – ведущий инженер, государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».  
**E-mail:** galyna.k.2015@gmail.com

**Galyna Kilman** – lead engineer, public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin».  
**E-mail:** galyna.k.2015@gmail.com

**Сироткин Владимир Витальевич** – ведущий инженер, государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».  
**E-mail:** vladir.52@mail.ru

**Vladimir Sirotkin** – lead engineer, public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin».  
**E-mail:** vladir.52@mail.ru

**Шалаев Ростислав Валериевич** – к. ф.-м. н., с.н.с., государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».  
**E-mail:** sharos@donfti.ru

**Rostyslav Shalaev** – PhD, senior research, public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin».  
**E-mail:** sharos@donfti.ru

**Прудников Анатолий Михайлович** – к. ф.-м. н., с.н.с., Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины.  
**E-mail:** anatoliy.prudnikov@hotmail.com

**Anatoliy Prudnikov** – PhD, senior research, A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine.  
**E-mail:** anatoliy.prudnikov@hotmail.com

**Рецензент: Гутько Ю.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*

УДК 539.5

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Малашенко В.В.

## INFLUENCE OF LASER RADIATION ON THE DISLOCATION DYNAMICS IN CRYSTALS

Malashenko V.V.

*Теоретически исследовано влияние лазерных импульсов высокой мощности на динамическое поведение дислокаций в условиях высокоскоростной деформации.*

**Ключевые слова:** дислокации, пластичность, динамическое торможение, лазерное излучение

Лазерные установки в настоящее время нашли широкое применение как в различных отраслях промышленности, так и при выполнении разнообразных научных исследований. Лазерные технологии стали мощным инструментом влияния на формирование различных свойств функциональных материалов, в том числе механических [1]. Уникальные свойства лазерного излучения, в частности, высокая плотность энергии в импульсе, позволяют оказывать существенное влияние на улучшение свойств различных изделий. Использование лазеров дает возможность управлять изменениями в системе структурных дефектов, которые влияют на прочность, пластичность и другие механические характеристики обрабатываемых материалов. Лазерные импульсы обеспечивают возможность высокого темпа введения энергии в среду. При облучении кристаллов мощными лазерными импульсами ( $10^7$ - $10^8$  Вт см<sup>-2</sup>) образуется ударная волна, при этом генерация точечных дефектов (вакансий и междоузлий) происходит во всем объеме твердого тела, по которому прошел волновой фронт. Изменяя мощность лазерного воздействия, мы можем в широких пределах изменять плотность неравновесных дефектов.

В последние годы все более широкое применение находит высокоскоростная пластическая деформация ([2, 3]), которая реализуется, в частности, при воздействии на кристаллы лазерными импульсами высокой мощности [4]. В ходе этих процессов скорость пластической деформации достигает значений  $10^3$ - $10^7$  с<sup>-1</sup>, а изменение механических свойств кристаллов определяется главным образом движением дислокаций и их взаимодействием с

элементарными возбуждениями кристалла и потенциальными барьерами, создаваемыми различными дефектами структуры. При этом дислокации движутся со скоростями  $v \geq 10^{-2}c$ , где  $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, и преодолевают эти барьеры без помощи тепловых флуктуаций. Это так называемая динамическая область скоростей. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения [5-7]. Этот механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций достигает весьма больших значений, а взаимодействие дислокаций между собой приводит к перестройке дислокационного спектра, что в свою очередь оказывает существенное влияние на динамическое взаимодействие движущихся дислокаций с различными структурными дефектами. В результате изменяются механические свойства материалов, в частности, динамический предел текучести.

Существенное влияние на движение дислокаций, а, следовательно, и на механические свойства кристаллов, оказывает динамическое взаимодействие дислокаций с зонами Гинье-Престона, образующимися в сплавах в результате искусственного или естественного старения [8].

В работах [8, 9] методом молекулярной динамики анализировалось движение краевой дислокации в упругом поле зон Гинье-Престона. В настоящей работе показано, что возрастание плотности подвижных дислокаций при высокоскоростном деформировании в условиях воздействия на сплав мощных лазерных импульсов приводит к возникновению эффекта сухого трения при их динамическом взаимодействии с зонами Гинье-Престона, в результате чего происходит упрочнение сплава.

Пусть бесконечные краевые дислокации совершают скольжение в положительном направлении оси  $OX$  с постоянной скоростью  $v$  в кристалле, содержащем хаотически распределенные зоны Гинье-Престона. Линии дислокаций параллельны оси  $OZ$ , их векторы Бюргера  $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$  одинаковы и параллельны оси  $OX$ . Плоскость скольжения дислокаций совпадает с плоскостью  $XOZ$ . Положение  $k$ -ой дислокации определяется функцией

$$X_k(y=0, z, t) = vt + w_k(y=0, z, t) \quad (1)$$

Здесь  $w_k(y=0, z, t)$  – случайная величина, описывающая изгибные колебания дислокации, возбужденные ее взаимодействием с хаотически распределенными дефектами. Среднее значение этой величины по длине дислокации и по хаотическому распределению дефектов равно нулю. Для подтверждения эффективности исследуемого механизма диссипации вычисляется корреляционная функция  $G(\tau) = \langle w(z, t)w(z, t + \tau) \rangle$ . Последняя может быть определена экспериментально через пропорциональную ей корреляционную функцию неупругого рассеяния света  $\langle E(t)E(t + \tau) \rangle$ , которая может быть измерена с помощью спектроскопии оптического смещения. Упомянутый экспериментальный метод дает возможность измерить флуктуации поля через флуктуации тока за времена, меньшие характерного периода колебаний дислокации, благодаря чему значительно расширяются возможности традиционных оптических методов, широко используемых при экспериментальном исследовании дислокационных структур. Оценки показывают, что амплитуда раскачки дислокации может на несколько порядков превзойти амплитуду тепловых колебаний, при этом раскачка собственных колебаний происходит тем эффективней, чем большее искажение вносят структурные дефекты в решетку кристалла.

Зоны Гинье-Престона будем считать одинаковыми, имеющими радиус  $R$  и распределенными случайным образом в плоскостях параллельных плоскости скольжения дислокации  $XOZ$ . Такая ситуация реализуется, например, в сплавах Al-Cu, где зоны Гинье-Престона имеют форму пластинок моноатомной толщины [9].

Уравнение движения  $k$ -ой дислокации может быть представлено в следующем виде

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right\} = b [\sigma_0 + \sigma_{xy}^G] + F_k - B \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2)$$

где  $\sigma_{xy}^G$  – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии дислокации зонами Гинье-Престона,  $F_k$  – сила, действующая на дислокацию со стороны остальных дислокаций ансамбля,  $m$  –

масса единицы длины дислокации (массы всех дислокаций считаем одинаковыми),  $c$  – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн,  $B$  – константа демпфирования, обусловленная фоннными, магнонными или электронными механизмами диссипации. Здесь, как и в работах [5-7], будем считать выполненным условие  $[Bbv/(mc^2)] \ll 1$ , позволяющее пренебречь влиянием константы  $B$  на силу торможения дислокации структурными дефектами.

Воспользовавшись методом, развитым в работах [5-7], силу динамического торможения движущейся краевой дислокации зонами Гинье-Престона вычислим по формуле

$$F_{def} = \frac{n_G b^2}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)) \quad (3)$$

где  $\omega(q_z)$  – спектр дислокационных колебаний,  $\sigma_{xy}^G(\mathbf{q})$  – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, созданных зонами Гинье-Престона,  $n_G$  – объемная концентрация этих зон.

В рассматриваемом нами случае спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2 \quad (4)$$

При воздействии на кристалл лазерными импульсами высокой мощности плотность подвижных дислокаций значительно возрастает и может достигать значений  $\xi = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Именно коллективное взаимодействие дислокаций в этом случае вносит главный вклад в формирование спектральной щели, величина которой согласно [5] определяется формулой

$$\Delta = \Delta_{dis} = \pi \sqrt{\frac{2\mu\xi}{3\rho \ln \frac{L}{b}}} \quad (5)$$

где  $\mu$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность кристалла,  $L$  – величина порядка длины дислокации.

Выполняя вычисления, получим, что в интервале  $v < v_G = R\Delta_{dis}$  сила динамического торможения дислокации этими зонами приобретает характер сухого трения и ее вклад в величину динамического предела текучести может быть описан выражением

$$\sigma_G = K \frac{n_G R}{\sqrt{\xi}} \quad (6)$$

где  $K$  – коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла.



Полученное выражение справедливо при скоростях движения дислокации  $v < v_G$ . Оценим величину характерной скорости  $v_G$ . Для значений  $\xi = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  получим  $v_G = 10^{-1} c$ .

Опираясь на результаты работ [5-7], можно сделать вывод, что для возникновения эффекта сухого трения при динамическом взаимодействии движущейся дислокации с упругими полями, создаваемыми зонами Гинье-Престона, необходимо выполнение двух условий: во-первых, спектр дислокационных колебаний должен быть нелинейным, т.е. содержать щель, во-вторых, скорость движения дислокации не должна превышать некоторое критическое значение, определяемое величиной спектральной щели.

Выполним численную оценку вклада исследуемого механизма диссипации в величину динамического предела текучести. Для типичных значений  $\mu = 5 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $n_G = 4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  получим  $\tau_G = 10^8 \text{ Па}$ , т.е. вклад динамического торможения зонами Гинье-Престона может достигать десятков процентов.

Таким образом, высокоскоростная деформация состаренных сплавов, осуществляемая при воздействии лазерных импульсов высокой мощности, весьма чувствительна к наличию зон Гинье-Престона, оказывающих существенное влияние на динамику дислокаций.

#### Литература

- 1 Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. Лазерное управление процессами в твердом теле // УФН.-1996.- Т. 166. -С. 3-32.
- 2 Lee J., Veysset D., Singer J., Retsch M., Saini G., Pezeril T., Nelson K., Thomas E. High strain rate deformation of layered nanocomposites / J. Lee, D. Veysset, J. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. Nelson, E. Thomas // Nature Communications. - 2012.- No. 3.- P.1164.
- 3 Hallberg H., Rytberg K., Ristinmaa M. Model Describing Material-Dependent Deformation Behavior in High Velocity Metal Forming Processes // ASCE J. Eng. Mech.- 2009.- V. 135, N. 4.- P. 345-357.
- 4 Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum // High Energy Density Physics.- 2014. -V. 10.- P. 9-15.
- 5 Малашенко В.В. Коллективное преодоление дислокациями точечных дефектов в динамической области / В.В. Малашенко // ФТТ. -2014.- Т. 56, № 8.- С. 1528–1530.
- 6 Малашенко В.В. Особенности динамики дислокаций в облученных металлах и сплавах с гигантской магнитострикцией / В.В. Малашенко // ПЖТФ. -2012.- Т. 38, № 19.- С. 61–65.

7 Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404, № 2. P. 3890–3892.

8 Singh C.V., Warner D.H. // Acta Materialia. V. 58. No. 17. P. 5797–5805.

9 Куксин А.Ю., Янилкин А.В. // МТТ. 2015. № 1. С. 54–65.

#### References

1. Mirzoev F.Kh., Panchenko V.Ya., Shelepin L.A. Laser control processes in solids. Phys. Usp. 39 1–29 (1996)
2. Lee J., Veysset D., Singer J., Retsch M., Saini G., Pezeril T., Nelson K., Thomas E. High strain rate deformation of layered nanocomposites // Nature Communications. - 2012.- No. 3.- P.1164.
3. Hallberg H., Rytberg K., Ristinmaa M. Model Describing Material-Dependent Deformation Behavior in High Velocity Metal Forming Processes // ASCE J. Eng. Mech.- 2009.- V. 135, N. 4.- P. 345-357.
4. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum // High Energy Density Physics.- 2014. -V. 10.- P. 9-15.
5. Malashenko V.V. 2014. Vol. 56, No.8, pp 1579–1581.
6. Malashenko V.V. Technical Physics Letters, 2012, Vol. 38, No. 10, pp. 898–899
7. Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404, № 2. P. 3890–3892.
8. Singh C.V., Warner D.H. // Acta Materialia. V. 58. No. 17. P. 5797–5805.
9. Kuksin A., Yanilkin A. V. // MSS. 2015. No. 1. С. 54–65.

#### Malashenko V.V.

#### INFLUENCE OF LASER RADIATION ON THE DISLOCATION DYNAMICS IN CRYSTALS

*The effect of high-power laser pulses on the dynamic behavior of dislocations under high-strain rate deformation was studied theoretically.*

**Key words:** dislocations, plasticity, dynamic drag, laser radiation

**Малашенко Вадим Викторович**, доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Донецкого физико-технического института имени А.А. Галкина.  
**E-mail:** malashenko@fti.dn.ua

**Malashenko Vadim Viktorovich**, doctor of physical and mathematical sciences, professor, leading scientist of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin.

**E-mail:** malashenko@fti.dn.ua

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 24.03.2017

УДК 538.950

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НАНОГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ GaP С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge

Марончук И.И., Саникович Д.Д., Довгаленко В.В.

## PHOTOLUMINESCENCE AT THE ROOM TEMPERATURE OF NANOGETEROEPITAXIAL STRUCTURES BASED ON GaP WITH Ge QUANTUM DOTS

Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Dovgolenko V.V.

*Методом жидкофазной эпитаксии с импульсным охлаждением подложки по двум структурным схемам выращены образцы наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками Ge в матрице GaP на Si подложках. Измерены спектры фотолюминесценции образцов при комнатной температуре при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda=4880\text{Å}$  и  $\lambda=5145\text{Å}$ . Сделаны выводы о факторах, влияющих на спектр и интенсивность излучения наноструктур с квантовыми точками. Выявлено, что для уменьшения безизлучательной рекомбинации в многослойных p-n структурах необходимо создавать массивы квантовых точек в объеме p- и n- областей, а не в центральной части обедненного слоя p-n перехода. Показано, что теоретические значения энергии для квантовых точек Ge рассчитанных размеров сопоставимы с энергией пиков их фотолюминесценции.*

**Ключевые слова:** жидкофазная эпитаксия, наноструктуры, квантовые точки, спектры фотолюминесценции.

**Введение.** В последнее время наблюдается бурный рост исследований в области связанной с получением наногетероэпитаксиальных структур (НГЭС), которые имеют в активной области квантово-размерные объекты, такие как квантовые точки (КТ), в связи с перспективами создания на их основе различных электронных приборов с улучшенными свойствами. Оптимальными полупроводниковыми материалами для изготовления однопереходных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с максимальной эффективностью являются широкозонные полупроводники, представителями которых являются GaP и GaAs. ФЭП, построенные например, на основе GaP, могут достигать эффективности 33 %, тогда как максимальная эффективность Si ФЭП теоретически не превышает 27 %. Сотрудник NREL (США) Артур Нозик в 1990-х годах постулировал возможность получения нескольких электронно-

дырочных пар в КТ, изготовленных из узкозонных полупроводников, путем облучения их квантами коротковолнового спектра солнечного излучения (СИ). В 2006 г. было установлено, что при облучении ультрафиолетовым излучением КТ PbSe один фотон порождает семь электронов. В 2007 г. было показано, что один фотон излучения с длиной волны  $\lambda=0,48$  мкм порождает 2 электрона в КТ Si. Теоретически, утилизация длинноволновой и коротковолновой части спектра СИ с помощью КТ, позволяет достичь эффективности ФЭП, близкой к термодинамической границе (до 84 %) [1].

Попытка создания методами молекулярно-пучковой эпитаксии и эпитаксией из газовой фазы, содержащей металлоорганические соединения НГЭС с КТ для высокоэффективных ФЭП, где в качестве матричного материала использовали GaAs, а материала для КТ InAs не увенчались успехом, так как введение КТ не увеличивали, а уменьшали квантовую эффективность ФЭП, причем с увеличением количества массивов КТ эффективность ФЭП уменьшалась. Авторы связывают это с наличием в НГЭС деформированных напряженно «смачивающих» слоев узкозонных полупроводников, образующихся между КТ, в которых создаются генерационно-рекомбинационные центры, ответственные за безизлучательные каналы рекомбинации [2].

Используемый нами в этой работе метод выращивания НГЭС в процессе жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [3] позволяет получать массивы КТ не содержащих упруго - напряженные «смачивающие» слои в промежутках между КТ, что дает возможность осуществлять процесс формирования КТ в условиях близких к равновесным и, тем самым, выращивать структуры с минимальными генерационно – рекомбинационными токами, что способствует возможности получения

как высокоэффективных ФЭП, так и высокоэффективных приборов электроники.

Изготовление квантоворазмерных структур требует не только высокотехнологического оборудования для их получения, но и создание новых методик и оборудования для контроля качества исходных материалов и изготавливаемых структур на различных стадиях их производства. Одним из основных методов исследования свойств НГЭС с КТ является изучение спектральных зависимостей поглощения, отражения и фотолуминесценции (ФЛ) [4, 5].

Целью работы являлось получение образцов НГЭС с КТ, пригодных для изготовления ФЭП на основе соединений III-V на примере GaP с КТ Ge используя в качестве подложек пластины Si, с целью уменьшения себестоимости приборов и исследовании оптических свойств полученных образцов путем изучения их спектров ФЛ.

**Эксперимент.** Выращивание НГЭС КТ осуществлялось в процессе ЖФЭ методом импульсного охлаждения подложки ИОП [3]. Суть используемого метода и его технические особенности описаны в работах [6-9]. В качестве подложечного материала в исследованиях были использованы пластины монокристаллического Si марки ЭКЭФ с ориентацией (111), диаметр пластин для выращивания составлял 40 мм. В качестве растворителя использовали Sn высокой степени чистоты марки ОЧС-000. В качестве матричного материала использовали широкозонный полупроводник III-V GaP, а для получения КТ - узкозонный полупроводник - Ge.

Процессы проводили на разработанном коллективом лабораторном ростовом оборудовании по оригинальной лабораторной технологической схеме [7-9], в потоке H<sub>2</sub>, сгенерированного и очищенного с помощью установки «Хроматэк» производства Россия. В проводимых процессах разность температуры на теплопоглотителе и подложке составляла  $\Delta T_F = 5^\circ\text{C}$  температуру в рабочей зоне при процессе выращивания поддерживали на уровне  $T_{np} = 600^\circ\text{C}$ . Для дальнейших исследований были выращены образцы на Si пластинах по двум структурным схемам. НГЭС с КТ выращенные по первой структурной схеме включали: Si подложку, подготовленную по

вышеописанной технологии, буферный слой GaP, легированный Sn, сверхрешетки n- и p- типа, состоящие из массивов КТ, разделенных спейсерными слоями n-типа GaP (легированные Te) и массивов КТ, разделенных спейсерными слоями p-типа GaP (легированные Zn), слой p-типа GaP толщиной 80 нм. НГЭС включали КТ из Ge. Между сверхрешетками располагаются: слой n-типа GaP толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке n-типа; слой p-типа GaP толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке p-типа.

**НГЭС с КТ выращенные по второй структурной схеме отличались отсутствием слоев n- и p-типа GaP между сверхрешетками.**

P-n структуры, необходимые для сравнения свойств с выращенными НГЭС с КТ получали на основе GaP по технологии изготовления светодиодов красного цвета свечения.

**Результаты и их обсуждение.** Полученные образцы НГЭС с КТ изучали с помощью набора спектральной аппаратуры на базе монохроматоров МДР-41, снимая и исследуя спектральные зависимости поглощения, отражения и ФЛ.

В связи с особенностями используемого нами оборудования полученные характеристики спектров измеряются в нанометрах (длинах волн). Для удобства обработки полученной информации пики полученных спектров мы переводили в энергетическую составляющую (эВ) по формуле:

$$E (\text{эВ}) = 1242 / \lambda (\text{нм})$$

На рисунке 1 представлены для сравнения два спектра ФЛ. Первый (рисунок 1 а) снят с НГЭС, содержащие КТ Ge выращенный по первой структурной схеме, второй (рисунок 1 б) получен со стандартной n-p структуры GaP полученной жидкофазной эпитаксией по технологии изготовления светодиодов красного цвета свечения, при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 473 \text{ нм}$ . На этих спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом 1.5 эВ (830 нм). При возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 532 \text{ нм}$  этой же структуры, максимум излучения ФЛ в области КТ Ge был меньше, чем максимум ФЛ p-n GaP (рисунок 2 а и 2 б соответственно).

а)

б)

Рис. 1. Спектры ФЛ, полученные с образцов на основе GaP при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 473 \text{ нм}$ : а – НГЭС с КТ германия в матрице GaP, выращенные по 1 структурной схеме, б – стандартная n-p структура GaP

Наблюдаемая зависимость интенсивности ФЛ этой полосы от энергии фотонов возбуждающего излучения, объясняется эффектом экситонного дробления высокоэнергетических квантов жесткого излучения, когда квантовая

точка может генерировать две и более электронно-дырочные пары, если энергия фотона превышает в 2 и более раз энергию образования электронно-дырочной пары (эффект Нозика).

а) б)

Рис. 2. Спектры ФЛ, полученные с образцов на основе GaP при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 532$  нм: а – НГЭС с КТ германия в матрице GaP, выращенные по 1 структурной схеме, б – стандартная *n-p* структура GaP

На рисунке 3 а и б представлены спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре и возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 473$  нм. Спектр на рисунке 3 а получен по 2 структурной схеме, т.е. отличается тем, что КТ Ge находятся в области *p-n* перехода, т.е. между массивами КТ Ge,

зарощенными спейсерными слоями соответственно *n*- и *p*- типа GaP, отсутствуют слои *n*- и *p*- типа GaP, не содержащие КТ. Второй спектр на рисунке 2 б представляет стандартную *n-p* структуру GaP и представлен для сравнения.

а) б)

Рис. 3. Спектры ФЛ, полученные с образцов на основе GaP при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda = 473$  нм: а – НГЭС с КТ германия в матрице GaP, выращенные по 2 структурной схеме, б – стандартная *n-p* структура GaP

Из сопоставления спектров, представленных на рисунках 1 – 3 видно, что наличие КТ в области *p-n* перехода приводит к уменьшению излучательной рекомбинации.

Совпадение значений энергии максимумов ФЛ НГЭС с КТ обусловлено различием рассогласования постоянных решеток GaP-Ge (3.7%), которое приводит к формированию соответственно КТ с *d* от 13 нм для Ge, что подтверждается нашими более ранними исследованиями [7].

Из спектров, представленных на рисунках 1 – 3 также следует, что отсутствие КТ в области *p-n* перехода уменьшает безизлучательную рекомбинацию неравновесных носителей зарядов и для создания высокоэффективных солнечных элементов необходимо создавать массивы КТ в объеме *p*- и *n* областей, но не в центральной части обедненного слоя *p-n* перехода.

**Заключение.** В работе исследованы особенности спектров ФЛ полупроводниковых НГЭС с КТ при комнатной температуре при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda=4880\text{Å}$  и  $\lambda=5145\text{Å}$ . Образцы НГЭС с КТ Ge в матрице GaP на Si подложках были выращены методом ЖФЭ с ИОП по двум структурным схемам. *P-n* структуры на основе GaP, необходимые для сравнения свойств с выращенными НГЭС, получали по стандартной технологии изготовления светодиодов красного цвета свечения.

В результате исследований сделаны выводы о факторах, влияющих на спектр и интенсивность излучения НГЭС с КТ. Выявлено, что зависимость интенсивности пика ФЛ КТ от энергии фотонов возбуждающего излучения, объясняется эффектом экситонного дробления высокоэнергетических квантов жесткого излучения, когда КТ может генерировать две и более электронно-дырочные

пары. Установлено, что для уменьшения безизлучательной рекомбинации в многослойных р-п структурах необходимо создавать массивы КТ в объеме р- и п- областей, а не в центральной части обедненного слоя р-п перехода.

Проведенные исследования спектральных зависимостей ФЛ подтверждают возможность создания качественных НГЭС с КТ для создания высокоэффективных приборов солнечной энергетики.

#### Л и т е р а т у р а

1. A. Nozik. N. – Y.: Technology Review, March/April (2007) 49.
2. Алферов Ж.И. Физика и техника полупроводников, 32 №1 (1998) 3-18.
3. І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, І.І. Марончук. Спосіб виросування епітаксійних наногетероструктур з масивами квантових точок, Патент України UA № 94699 Кл. С 30В 19/00, С 30В 29/00, Н 01L 21/20. замов. 20.09.2010; опуб. 10.06.2011, Бюл. №5.
4. Н.Н. Леденцов. Физика и техника полупроводников, 32 № 4(1998) 385 – 410.
5. І.Е. Марончук, І.І. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, С.Ю. Быковский. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, збірник наукових праць, 10 №1(2012) 77-88.
6. В.Г. Дубровский. Теория формирования эпитаксиальных структур, М.:ФИЗМАТЛИТ (2009) 350
7. S.Y. Bykovsky, S.V. Bondarec, I.I. Maronchuk A.A. Velchenko. TEKA, Polish academy of sciences. UEER, 14 No.1(2014) 154 – 163.
8. D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 558 (2014) 012049.
9. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 700 (2016) 012043.

#### R e f e r e n c e s

1. A. Nozik. N. – Y.: Technology Review, March/April (2007) 49.
2. Zh.I. Alferov Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 32 №1 (1998) 3-18.
3. І.Е. Maronchuk, Т.Ф. Kulyutkina, І.І. Maronchuk Sposib viroshchuvannya epitaksiynikh nanogeterostruktur z masivami kvantovikh tochok. Patent Ukraїni UA № 94699 Kl. S 30V 19/00. S 30V 29/00. N 01L 21/20. zamov. 20.09.2010; opub. 10.06.2011. Byul. №5.
4. N.N. Ledentsov Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 32 № 4(1998) 385 – 410.
5. І.Е. Maronchuk, І.І. Maronchuk, Т.Ф. Kulyutkina, S.Yu. Bykovskiy. Nanosistemi. nanomateriali. nanotekhnologii. zbirnik naukovikh prats, 10 №1(2012) 77-88.
6. V.G. Dubrovskiy Teoriya formirovaniya epitaksialnykh struktur. M.:FIZMATLIT (2009) 350.
7. S.Y. Bykovsky, S.V. Bondarec, I.I. Maronchuk A.A. Velchenko. TEKA, Polish academy of sciences. UEER, 14 No.1(2014) 154 – 163.
8. D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 558 (2014) 012049.
9. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 700 (2016) 012043.

#### Maronchuk I.I., Sanikovich D.D., Dovgolenko V.V. PHOTOLUMINESCENCE AT THE ROOM TEMPERATURE OF NANOGETEROEPITAXIAL STRUCTURES BASED ON GaP WITH Ge QUANTUM DOTS

*The paper shows the experimental results showing the possibility of obtaining by liquid-phase epitaxy method with pulse cooling of the substrate nanoheteroepitaxial structures with quantum dots for high-performance devices in nanoelectronics and solar energy. Samples of structures with germanium quantum dots grown in a matrix of gallium phosphide on silicon substrates were obtained by two structural schemes. Measurements and analysis of photoluminescence spectra of the samples, on the set of spectral instruments on the basis of an MDR-41 monochromator. The photoluminescence spectra of the samples were measured upon excitation by laser radiation with  $\lambda = 4880\text{\AA}$  and  $\lambda = 5145\text{\AA}$ . Studies were carried out at room temperature. Conclusions are made about the factors that affect the spectrum and intensity of radiation of nanostructures with quantum dots. It was found that to reduce nonradiative recombination in multilayer p-n structures it is necessary to create arrays of quantum dots in the volume of p and n regions, rather than in the central part of the depletion layer of the p-n junction. It is shown that the theoretical energy values for Ge quantum dots of calculated sizes are comparable with the energy of the peaks of their photoluminescence.*

**Keywords:** liquid phase epitaxy, nanostructures, quantum dots, photoluminescence spectrum

**Марончук Игорь Игоревич**, к.т.н., заведующий научно-исследовательской лабораторией Прикладной физики и нанотехнологий в энергетике Севастопольского государственного университета.

**E-mail:** igimar@mail.ru

**Санникович Дарья Дмитриевна**, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории Прикладной физики и нанотехнологий в энергетике Севастопольского государственного университета.

**E-mail:** sanikovichd@mail.ru

**Довгаленко Владимир Васильевич**, старший преподаватель кафедры Физика Севастопольского государственного университета.

**E-mail:** fizik71@yandex.ru

**Igor Maronchuk** cand. sc., head of Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Power Engineering Sevastopol State University

**E-mail:** igimar@mail.ru

**Daria Sanikovich** researcher of Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Power Engineering Sevastopol State University

**E-mail:** sanikovichd@mail.ru

**Vladimir Dovgalenko** senior lecturer of Department of Physics Sevastopol State University

**E-mail:** fizik71@yandex.ru

**Рецензент: Захарчук А.С.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 22.03.2017

УДК 534-8+539.3+ 621.3

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕГО НАНОПОРОШКА ИТТРИЕМ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПАКТОВ

Носолев И.К. Токий Н.В., Токий В.В.

## INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE OF A HIGHLY CONDUCTIVE NANOPOWDER WITH YTTRIUM STABILIZED ZIRCONIA ON THE ELASTIC PROPERTIES OF COMPACTS

Nosolev I. K., Tokiy V.V., Tokiy N.V.

*В рамках линейного приближения упругого подхода предложена теоретическая модель для описания влияния анионной примеси замещения на равномерное всестороннее растяжение кристаллита. В нелинейном приближении этого подхода рассчитаны перенормированные модули. Методом двойного составного вибратора определены модули Юнга в компактах нанопорошков ZrO<sub>2</sub>, имеющих высокую ионную проводимость. Проведено сравнение полученных теоретических и экспериментальных результатов.*

**Ключевые слова:** компакты, нанопорошки, высокие давления, теория упругости.

**Введение.** При исследовании электрических характеристик компактов нанопорошков на основе ZrO<sub>2</sub> было обнаружено, что порошки, полученные по двум различным технологиям, отличаются электропроводностью на несколько порядков [1], при этом физический механизм обнаруженного явления не был установлен. Выяснению роли катионной примеси замещения на физический механизм ионной проводимости диоксида циркония в рамках квантовомеханического подхода были посвящены работы [2,3] и упругого подхода работы [4,5]. Целью настоящей работы является начать рассмотрение в рамках упругого подхода влияния размера частиц и анионной примеси хлора (названной авторами работы [1] ответственной за наблюдаемый эффект) на модуль Юнга высокопроводящей компоненты гибрида на основе диоксида циркония.

**Эксперимент. Материалы и метод.** Используемый нами технологический процесс получения порошка диоксида циркония, основанный на методе химического осаждения, включает три основные стадии [6]:

– получение гелеобразного осадка гидроксида циркония Zr(OH)<sub>4</sub>\*nH<sub>2</sub>O в результате

взаимодействия азотно-кислых солей циркония с водным раствором аммиака;

– обезвоживание осадка и дегидроксилизация (удаление OH-групп) гидроксида циркония нагревом до температур 120–350 °С с превращением гидроксида в аморфный ZrO<sub>2</sub>;

– кристаллизация частиц ZrO<sub>2</sub> при температуре 400–800 °С.

Установлено, что размер будущих кристаллических частиц ZrO<sub>2</sub> закладывается уже в гелеобразном осадке гидроксида в результате полимеризации, а также в процессе сушки осадка и дегидроксилизации гидроксида циркония, когда вследствие синерезиса возникают наиболее жесткие агломераты, превращающиеся впоследствии в крупные кристаллические частицы. Поэтому предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в химической технологии получения наноразмерных порошков вообще и диоксида циркония, в частности.

Как объект исследования мы использовали компакты, созданные при 1000 МПа из нанопорошков ZrO<sub>2</sub> + 3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом соосаждения [6] с применением хлорсодержащего сырья [1] и подвергнутых температурной обработке при температурах 300. 400. 700С в течение 2-х часов.

Для измерений упругих свойств (модуля Юнга) был использован резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора [7,8]. Резонатор состоял из двух частей: пьезокварца, служащего для возбуждения и приема механических колебаний, и исследуемого образца. Пьезокварц представлял собой монокристаллический брусок размером 3×3×34 мм<sup>3</sup>, вырезанный таким образом (XYS/18,5<sup>0</sup> - срез), что в нем под действием переменного электрического напряжения возбуждались продольные механические колебания на частоте

приблизительно 91 кГц. Измерения проводились при комнатной температуре. Точность измерения модуля упругости не более 1%.

**1. Упругая модель примеси замещения аниона в нанокристаллите.** На рис. 1 представлена

ячейка диоксида циркония с анионной примесью замещения кислорода атомом хлор.

Для простоты рассмотрим сферическую модель нанокристаллита в центре которого помещен примесный анион (рис.2).

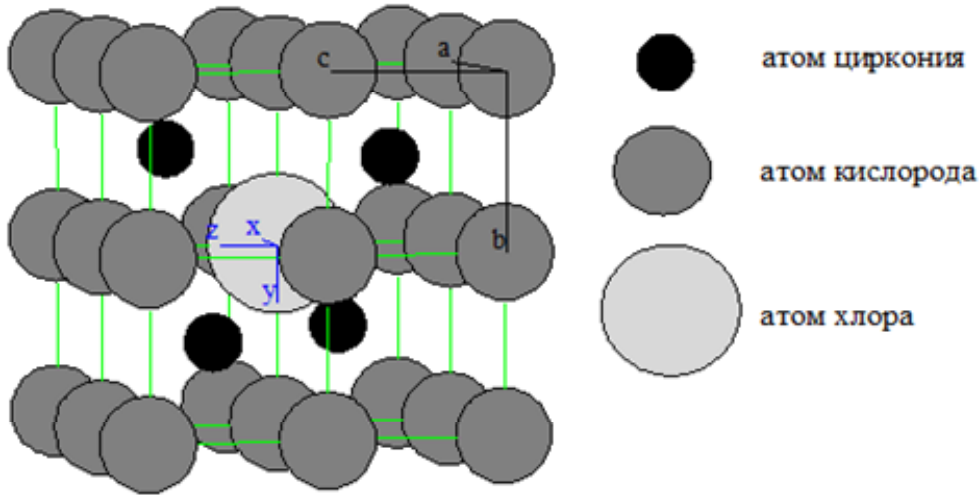


Рис. 1. Примесь замещения аниона атомом хлора

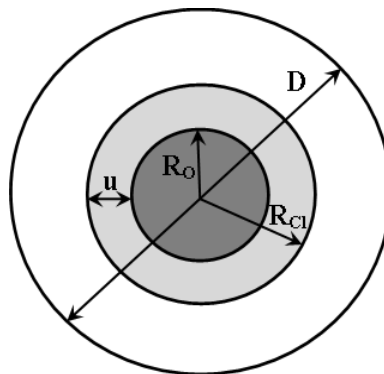


Рис. 2. Сферическая модель нанокристаллита с примесью хлора

Деформация  $u$  направлена везде по радиусу и является функцией только от  $r$ . Поэтому  $rot u = 0$ , и уравнение равновесия приобретает вид:

$$\nabla div u = 0$$

Откуда:

$$div u = \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u)}{dr} = const \equiv 3A;$$

или

$$u = Ar + \frac{B}{r^2};$$

Компоненты тензора деформации:

$$u_{rr} = A - \frac{2B}{r^3}; \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = A + \frac{B}{r^3};$$

Радиальное напряжение:

$$\sigma_{rr} = 3KA - \frac{4\mu B}{r^3}; \quad \sigma_{\theta\theta} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3};$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3};$$

Постоянные  $A$  и  $B$  определяются из граничных условий:

$$\sigma_{rr} = 0 \text{ при } r = D/2; \quad u = R_{pr} - R_O \text{ при } r = R_O;$$

Отсюда находим:

$$A = \frac{32\mu R_O^2 (R_{pr} - R_O)}{3KD^3 + 32\mu R_O^3}; \quad B = \frac{3KD^3 R_O^2 (R_{pr} - R_O)}{3KD^3 + 32\mu R_O^3};$$

Используя которые, получаем следующее распределение упругих напряжений по толщине шарового слоя вокруг примеси:

$$\sigma_{rr}^{\text{Pr}} = \frac{96K\mu R_O^2(R_{\text{Pr}} - R_O)}{3KD^3 + 32\mu R_O^3} - \frac{12K\mu D^3 R_O^2(R_{\text{Pr}} - R_O)}{(3KD^3 + 32\mu R_O^3)r^3},$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{\text{Pr}} = \sigma_{\varphi\varphi}^{\text{Pr}} = \frac{96K\mu R_O^2(R_{\text{Pr}} - R_O)}{3KD^3 + 32\mu R_O^3} + \frac{6K\mu D^3 R_O^2(R_{\text{Pr}} - R_O)}{(3KD^3 + 32\mu R_O^3)r^3},$$

Откуда следует, что примесь замещения аниона создает в кристаллите оксида однородное растяжение:

$$p_{\text{Pr}} = \frac{\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}}{3} = \frac{96K\mu R_O^2(R_{\text{Pr}} - R_O)}{3KD^3 + 32\mu R_O^3},$$

$n_{\text{Cl}}$  примесных анионов в оксиде, полученном по хлоридной технологии, создадут:

$$p_{\text{Cl}} = \frac{96K\mu R_O^2}{3KD^3 + 32\mu R_O^3} (R_{\text{Cl}} - R_O)n_{\text{Cl}}.$$

**2. Перенормированный модуль Юнга компакта диоксида циркония с примесями аниона в рамках упругого подхода.** В изотропной модели, в первом приближении, пренебрегая неизвестными авторам для YSZ модулями упругости третьего порядка, перенормированные модули Ляме [9] будут:

$$\tilde{\lambda} = \kappa\lambda + p, \quad \tilde{\mu} = \kappa\mu - p,$$

Зависимость параметра  $\mathbf{K}$  от  $\mathbf{P}$  находится из соотношения:

$$2p\kappa = (1 - \kappa^2)[2\mu + 3\lambda];$$

При не очень высоких давлениях (растяжениях), когда  $|\Omega| \ll 1$  в линейном по  $\mathbf{P}$  приближении:

$$\kappa \approx 1 - \Omega \quad \text{где} \quad \Omega = \frac{p}{2\mu + 3\lambda} = \frac{p}{3K};$$

Следовательно, перенормированные модули Ляме будут равны:

$$\tilde{\lambda} \approx \lambda + p - \Omega\lambda, \quad \tilde{\mu} \approx \mu - p - \Omega\mu,$$

а модуль Юнга:

$$\tilde{E} = \frac{\tilde{\mu}(3\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}} \approx E - \frac{9pK}{3K + \mu};$$

Используя полученное в предыдущем разделе выражение для растяжений, получаем:

$$\tilde{E}_{\text{Cl}} = E - \frac{96 \cdot 9K^2 \mu R_O^2 (R_{\text{Cl}} - R_O)n_{\text{Cl}}}{(3K + \mu)(3KD^3 + 32\mu R_O^3)};$$

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица

**Упругие свойства компактов, полученных в результате обработки высоким гидростатическим давлением  $P = 1000$  МПа прессовок из нанопорошка  $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , прокаленного при температурах 300, 400, 700°С**

$T_{\text{пр}}^0$ , °С	Плотность образца $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Скорость звука $C$ , м/сек	Модуль Юнга $E$ , ГПа	Размер частиц [6, 10], нм	
				XRT	ТЕМ
300(2ч)	3.783	7836.6	232	< 9	< 6
400(2ч)	3.453	6163.8	131	9	6
700(2ч)	3.565	5730.7	117	15	15

Сравнение полученных теоретических и экспериментальных результатов заставляет предположить, что хлор в рентгено-аморфном состоянии (прокаливание 300°С) не входит в объём частиц. При повышении  $T_{\text{пр}}$  с ростом размера частиц хлор, занимая место примеси замещения, резко снижает модуль Юнга.

В работе впервые представлены результаты исследования упругих свойств компактов на основе нанопорошков диоксида циркония, выполненные ультразвуковым методом составного вибратора. Сделанные в результате анализа полученных экспериментальных данных предположения указывают на необходимость (для создания научных основ технологии получения высокопроводящей компоненты гибрида) проведения дополнительных исследований (с расширением температурного

диапазона кристаллизации и привлечения рентгеноструктурных и ультразвуковых резонансных методов одновременного измерения амплитудной зависимости внутреннего трения и дефекта модуля упругости.

#### Л и т е р а т у р а

1. O.S. Doroshkevych, A.V. Shylo, O.V. Saprikina, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, L.A. Ahkozov. World Journal of Condensed Matter Physics **2**, 1 (2012).
2. Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко, ФТТ. **53**, вып. 9, 1732 (2011).
3. N.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, D.L. Savina, and I.A. Danilenko. Phys. Solid State **53**, №9, 1827 (2011).
4. Б.И. Перекрестов, В.В. Токий, Н.В. Токий, Г.К. Волкова, ФТТ. **56**, вып. 4, 647 (2014).
5. B.I. Perekrestov, V.V. Tokiy, N.V. Tokiy, and G.K. Volkova, Phys. Solid State **56**, №4, 673 (2014).



6. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова, Наука та інновації. 2005.Т 1. № 3.С. 76–87.

7. С.П.Никаноров, Б.К.Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М., «Наука», 1985г.

8. В.Я. Платков, И.К.Носолев, Известия АН, серия Физическая **57**, №1, 26 (1993).

9. А.М. Косевич. Дислокации в теории упругости. Влияние дислокаций на механические свойства кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1978.

10. A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova, Crystallography Reports **55**, № 5, 863 (2010).

#### References

1. O.S. Doroshkevych, A.V. Shylo, O.V. Saprikina, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, L.A. Ahkozov. World Journal of Condensed Matter Physics **2**, 1 (2012).

2. N.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, D.L. Savina, I.A. Danilenko, FTT. **53**, vip. 9, 1732 (2011).

3. N.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, D.L. Savina, and I.A. Danilenko. Phys. Solid State **53**, №9, 1827 (2011).

4. B.I. Perekrestov, V.V. Tokiy, N.V. Tokiy, and G.K. Volkova, ФТТ. **56**, vip. 4, 647 (2014).

5. B.I. Perekrestov, V.V. Tokiy, N.V. Tokiy, and G.K. Volkova, Phys. Solid State **56**, №4, 673 (2014).

6. Т.Е. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tokiy, V.A. Glazunova, Nauka ta innovacii. 2005.Т 1.№ 3.С. 76–87.

7. S. P. Nikanorov, B. K. Kardashev, Uprugost i dislokacionnaja neuprugost kristallov. M., «Nauka», 1985g.

8. V.Ja. Platkov, I.K.Nosolev, Izvestija AN, serija Fizicheskaja **57**, №1, 26 (1993).

9. А.М. Kosevitch. Dislokazii v teorii uprugosti. Vlijanie dislokacii na mechanicheskie svoistva kristallov. Kiev, «Naukova dumka», 1978.

10. A. S. Doroshkevich, I. A. Danilenko, T. E. Konstantinova, G. K. Volkova, V. A. Glazunova, Crystallography Reports. **55**, № 5, 863 (2010).

**Nosolev I. K., Tokiy V.V., Tokiy N.V.**

#### **INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE OF A HIGHLY CONDUCTIVE NANOPOWDER WITH YTTRIUM STABILIZED ZIRCONIA ON THE ELASTIC PROPERTIES OF COMPACTS**

*Within the framework of the linear approximation of the elastic approach, a theoretical model is proposed for describing the effect of an anionic substitutional impurity on*

*the uniform, all-round expansion of the crystallite. In the nonlinear approximation of this approach, renormalized modules are calculated. By the method of a double composite vibrator, the Young's moduli are determined in the compacts of Z3Y nanopowders having high ionic conductivity. The obtained theoretical and experimental results are compared.*

**Keywords:** compacts, nanopowders, high pressures, elasticity theory.

**Носолев Игорь Константинович** научный сотрудник, Государственное Учреждение Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк.

**E-mail:** nosolev@ukr.net

**Токий Наталья Валентиновна** кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Государственное Учреждение Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Токий Валентин Владимирович** доктор физико-математических наук, профессор по кафедре физики твёрдого тела, старший научный сотрудник, Государственное Учреждение Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк.

**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Igor Nosolev** Research Associate, State Institution Donetsk Physicotechnical Institute named after A.A. Galkina, Donetsk.

**E-mail:** nosolev@ukr.net

**Natalia Tokiy** Candidate of physical and mathematical sciences, researcher, State Institution Donetsk Physicotechnical Institute named after A.A. Galkina, Donetsk.

**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Valentin Tokiy** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Solid State Physics, Senior Researcher, State Institution Donetsk Physicotechnical Institute named after A.A. Galkina, Donetsk.

**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 28.03.2017*

УДК 537.226.4

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Павленко А.В., Киселёва Л.И., Жидель К.М.,  
Севастьянов Б.Я., Толмачев Г.Н.

## DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF THIN FILMS NIOBATA BARIA-STRONTIUM

Pavlenko A.V., Kiseleva L.I., Zhidel K.M.,  
Sevastyanov B.Ya., Tolmachev G.N.

*Методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода получены пленки твердого раствора  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  на подложке (111)Pt/(001)Si. Изучены их диэлектрические характеристики в интервале температур 40–500 К. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.*

**Ключевые слова:** ниобат бария-стронция, тонкие пленки, диэлектрическая проницаемость.

**Введение.** Ниобаты бария-стронция являются сегнетоэлектриками со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз и обладают набором свойств, представляющих интерес как для фундаментальных исследований, так и для прикладных целей [1]. В последние годы достаточно большое внимание стало уделяться созданию и исследованию гетероструктур на основе тонких сегнетоэлектрических пленок (BST, PZT, BFO, PMN и др.) [2], что обусловлено стремительным развитием микроэлектроники, микроэлектромеханических систем и ряда других направлений, в которых нелинейные свойства, в частности, ниобатов бария-стронция могут быть эффективно использованы. В данной работе представлены результаты исследования диэлектрических характеристик пленок  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  (SBN) различной толщины в диапазоне температур, охватывающем область сегнето-параэлектрического фазового превращения.

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектами исследования выступили пленки  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  толщинами 600 нм, 1800 нм и 2900 нм, выращенные на подложке (111)Pt/(001)Si и которым была свойственна аксиальная текстура. Газоразрядное напыление пленок производилось в атмосфере чистого кислорода согласно методике, подробно описанной в [3]. Керамическая мишень диаметром 50 мм TP состава  $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$  была изготовлена

в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии НИИ физики ЮФУ.

Верхние электроды, необходимые для проведения диэлектрических измерений, наносили через маску методом термического испарения: в качестве адгезионного подслоя использовался Cr (толщиной 20 - 40 нм), а основного – Al (толщиной 150 - 200 нм). Диаметр электродов был равен 200 - 300  $\mu\text{m}$ . Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , ( $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь,  $\text{tg } \delta$ , при  $T = 40 - 500$  К в диапазоне частот  $f = 10^3 - 10^6$  Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  гетероструктуры Al/Cr/SBN(2900nm)/(111)Pt/(001)Si при  $T = 40 - 500$  К и  $f = 10^3 - 10^6$  Hz, полученные в режиме охлаждения, представлены на рис. 1. С ростом температуры наблюдается увеличение  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и формирование при  $T = 320 - 350$  К максимумов,  $T_m$ , сдвигающиеся в область более высоких температур по мере увеличения  $f$  ( $\Delta T = T_m$  ( $f = 10^3$  Hz) –  $T_m(f=10^6$  Hz) = 15 К). При  $T = 350 - 500$  К - снижение  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , сопровождающееся, сначала уменьшением, а затем - увеличением дисперсии. Из зависимости  $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$  установлено, что выполнение закона Кюри – Вейсса имеет место лишь при  $T \geq T_B$  ( $T_B$  – температура Бёрнса, ниже которой появляются полярные нанодомены), а высокотемпературный склон кривой  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  при  $T_m < T < T_B$  хорошо аппроксимируется функцией

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

где  $\gamma=1.98$  ( $\gamma$  – параметр размытия ФП,  $\varepsilon_m$  и  $T_m$  – соответственно, высота и температура максимума  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ ).

Рис. 1. Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  структуры Al/Cr/SBN(2900 nm)/(111)Pt/(001)Si при  $T = (40\div 500)$  К на частотах  $f = 10^3, 10^4, 10^5$  и  $10^6$  Hz (стрелкой указано направление роста  $f$ )

При аппроксимации зависимости  $T_m(f)$  наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера  $f = f_0 \exp(E_{act}/(k(T_m - T_f)))$  ( $f_0$  – 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. 2).

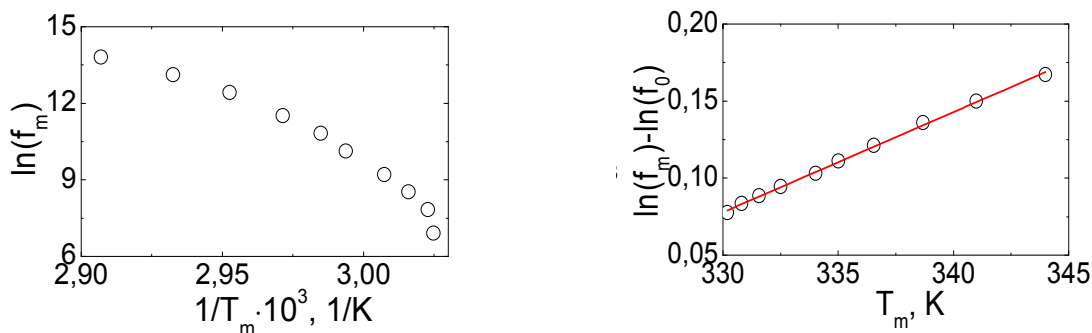


Рис. 2. Зависимости  $\ln(f_m)(1/T)$  и  $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$  структуры Al/Cr/SBN/(111)Pt/(001)Si. Прямая линия – результат расчёта по соотношению Фогеля-Фулчера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пленке SBN толщиной 2900 nm в интервале 300 – 425 К происходит размытый ФП из параэлектрической фазы в состояние сегнетоэлектрика-релаксора. Последнее, во многом, обуславливается флуктуациями химического состава в структурах ТВБ вследствие неупорядоченного расположения атомов Ва и Sr в структуре ТВБ и степени заселенности четырех- и пятиугольных каналов атомами Sr в кристаллической решетке. Уменьшение толщины SBN пленки до толщин 600 nm и 1800 nm приводило еще большему усилению области размытия СЭ-ПЭ фазового перехода с тенденцией к смещению в область более высоких температур на фоне снижения толщины пленки. Последнее,

связано, скорее всего, с проявлением размерных эффектов в данных пленочных структурах.

Работа выполнена в рамках реализации Государственного задания ЮНЦ РАН, проект № гос.рег.: 01201354247, при поддержке гранта РФФИ №16-32-60095 мол\_а\_дк, с использованием оборудования ЦКП ЮНЦ РАН.

**Литература**

1. Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука. М. (1982). 400 с.
2. Г.Н. Толмачев, А.П. Ковтун, И.Н. Захарченко, И.М. Алиев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко ФТТ **57**, 2050 (2015).
3. В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, А.А. Маматов,

Г.Н. Толмачев, С.В. Бирюков, С.И. Масычев. Труды ЮНЦ РАН **2**, 224 (2007).

#### References

- 1 Yu.S. Kuzminov. Ferroelectric crystals for controlling laser radiation. Moscow. (1982). 400 s.
2. G.N. Tolmachev, A.P. Kovtun, I.N. Zakharchenko, I.M. Aliev, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko Solid State Physics 57, 2050 (2015).
3. V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, A.A. Mamatov, G.N. Tolmachev, S.V. Biryukov, S.I. Masychev. Proceedings of the UNSC RAS **2**, 224 (2007).

**Pavlenko A.V., Kiseleva L.I., Zhidel K.M., Sevastyanov B.Ya., Tolmachev G.N.**  
**DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF THIN FILMS**  
**НИОБАТА БАРИА-СТРОНТИУМ**

*High-frequency RF-sputtering in an oxygen atmosphere produced films of the  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  on a (111)Pt/(001)Si substrate. Their dielectric characteristics in the temperature range 40 - 500 K are studied. The reasons for the revealed regularities are discussed.*

**Keywords:** Barium strontium niobate, thin films, permittivity.

**Павленко Анатолий Владимирович**, ст. науч. сотрудник ЮНЦ РАН.  
**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Киселева Людмила Ивановна**, младший научный сотрудник ЮНЦ РАН.  
**E-mail:** kislinka@list.ru

**Жидель Карина Михайловна** студентка 1 курса магистратуры направления подготовки «Физика»

Института физики, математики и информационных технологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** karinagidele@gmail.com

**Севастьянов Борис Яковлевич**, инженер-исследователь ЮНЦ РАН.  
**E-mail:** AnmVPR@mail.ru

**Толмачев Геннадий Николаевич**, ведущий научный сотрудник ЮНЦ РАН.  
**E-mail:** tolm100@rambler.ru

**Anatoly Pavlenko**, senior researcher SSC RAS.  
**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Kiseleva Lyudmila**, Researcher of the SSC RAS.  
**E-mail:** kislinka@list.ru

**Zhidel Karina Mihajlovna** first-year student of Master program «Physics» of the Institute of physics, mathematics and information technologies of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** karinagidele@gmail.com

**Sevastyanov Boris**, research engineer of the SSC RAS.  
**E-mail:** AnmVPR@mail.ru

**Tolmachev Gennadiy**, Leading Researcher of the SSC RAS.  
**E-mail:** tolm100@rambler.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 26.03.2017*

УДК 537.226.4

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ 0.70BiFeO<sub>3</sub>-0.30PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

Павленко А.В., Шевцова С.И., Резниченко Л.А.

## DIELECTRIC CHARACTERISTICS IN 0.70BiFeO<sub>3</sub>-0.30PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> CERAMICS

Pavlenko A.V., Shvetsova S.I., Reznichenko L.A.

*Проведены комплексные исследования зеренной структуры, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик в керамике 0.70 BiFeO<sub>3</sub>-0.30 PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (BPFNO - 70). Показано, что кристаллиты материала имеют форму неправильных многогранников размером 5 – 12 мкм с преимущественно плоскими гранями, а их химический состав соответствует стехиометрическому, изначально заложенному при синтезе. Осуществлена поляризация керамики BPFNO - 70, в результате которой зафиксированы следующие стабильные во времени электрофизические параметры:  $\varepsilon_{33}^m/\varepsilon_0 = 320$ ,  $|d_{31}| = 10$  нКл/Н,  $d_{33} = 20$  нКл/Н,  $K_p = 0.10$ ,  $Q_m = 380$ ,  $|g_{31}| = 3.52$  мВ·м/Н.*

**Ключевые слова:** феррит висмута, феррониобат свинца, диэлектрическая проницаемость.

**Введение.** В материаловедении большое внимание уделяется исследованию структур, сочетающих сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства в широком диапазоне температур выше комнатной. К числу наиболее интересных относятся, в частности, твердые растворы (ТР) (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(BFO)-xPbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>(PFN). В работе [6] нами была построена фазовая диаграмма данной системы при комнатной температуре, значительно отличающаяся от [3-5], и характеризующаяся гораздо более сложным фазовым наполнением (наличием 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 др.) и их критической зависимостью от термодинамической предыстории (условий приготовления). Так как именно в ТР из ОСФС или МО ожидается проявление экстремальных свойств, представляется актуальным исследование их диэлектрических и

пьезоэлектрических характеристик, чему и посвящена данная работа.

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектом исследования явились керамики ТР состава 0.70BiFeO<sub>3</sub>-0.30PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (BPFNO-70), локализующийся в ОСФС. В [6] показано, что при комнатной температуре керамика BPFNO-70 беспримесна и представляет собой смесь двух ромбоэдрических (Рэ) фаз с близкими параметрами ячейки.

Исследование микроструктуры и элементного состава объектов выполняли на модернизированном растровом электронном микроскопе Camebax-микро с WDS аналитической системой. 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;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная) в интервале температур (30 ÷ 700) °С 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.

Измерения электрофизических параметров ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  – относительной диэлектрической проницаемости неполяризованных и поляризованных образцов, соответственно,  $\text{tg } \delta$  – тангенса угла диэлектрических потерь,  $|d_{31}|$  и  $d_{33}$  – пьезомодулей,  $K_p$  – коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний,  $Q_m$  – механической добротности,  $g_{ij}$  – пьезочувствительности) исследуемых керамик проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В и измерителя YE2730A d33 METER.

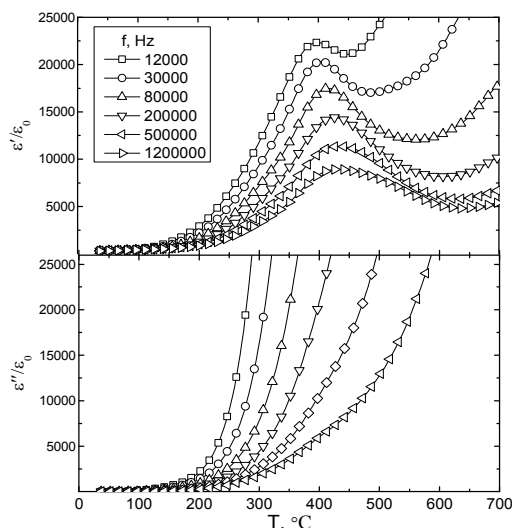
**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены микроснимки зеренной структуры исследуемой керамики.

Рис. 1. Фрагменты микроструктура керамик ВРFNO-70

Кристаллиты керамики имеют форму многогранников размером 5–12 мкм с преимущественно плоскими гранями. При аналитических исследованиях химического состава объекта (образцами для сравнения служили монокристаллы ВFO и PFN, а содержание кислорода определялось дополнением до 100 %) установлено,

что состав крупных зерен -  $\text{Vb}_{0.7\pm 0.02}\text{Pb}_{0.3\pm 0.01}(\text{Fe}_{0.84\pm 0.02}\text{Nb}_{0.16\pm 0.01})\text{O}_{3\pm 0.02}$ , что соответствует изначально заложенному при синтезе стехиометрическому составу.

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  и  $\epsilon''/\epsilon_0$  в интервалах  $T = (30 \div 700)^\circ\text{C}$  и  $f = (10^4 \div 10^6)$  Гц.

Рис. 2. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$  керамики ВРFNO-70 при  $T = (25 \div 700)^\circ\text{C}$  на частотах  $f = 1.2 \text{ кГц} \dots 1.2 \text{ МГц}$ 

С ростом температуры наблюдается монотонный рост  $\epsilon'/\epsilon_0$  в интервале  $(30 \div 400)^\circ\text{C}$  и формирование в окрестности магнитного фазового перехода (ФП) [4] (при  $T \sim 310^\circ\text{C}$ ) аномалии, обусловленной, магнитодиэлектрическим взаимодействием. При  $T \sim 470^\circ\text{C}$  на кривых  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  формируются максимумы, сдвигающиеся в область высоких температур при повышении частоты. Учитывая литературные данные [3, 7], можно предположить, что аномалия  $\epsilon'/\epsilon_0$  при этих температурах связаны с сегнето (СЭ) – параэлектрическим (ПЭ) ФП, характер которого свойственен СЭ с размытым фазовым переходом, в пользу чего свидетельствует и наличие на кривых  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  значительного температурного гистерезиса. Аналогичные закономерности прослеживаются и в случае  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ , однако достаточно резкий рост  $\epsilon''/\epsilon_0$

при  $T > 300^\circ\text{C}$ , обусловленный увеличением электропроводности объектов, приводит к возникновению в области СЭ-ПЭ ФП лишь слабовыраженных максимумов. Установленный характер зависимостей  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$  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 собственных ниобатным материалам межблочных границ [9].

Впервые осуществлена поляризация керамики

состава BPFNO-70. В результате нами зафиксированы следующие электрофизические параметры при комнатной температуре:  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=320$ ,  $|d_{31}|=10$  пКл/Н,  $d_{33}=20$  пКл/Н,  $K_p=0.10$ ,  $Q_m=380$ ,  $|g_{31}|=3.52$  мВ·м/Н, оставшиеся стабильными в течении полугода. Это позволяет ожидать проявления в объекте магнитоэлектрических и магнитодиелектрических эффектов, практически не наблюдающихся в BFO и PFN, чему и буду посвящены наши дальнейшие исследования.

Работа выполнена при финн. поддержке РФФИ (№16-32-60095 мол\_а\_дк), государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ) и с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

### Литература

1. Шилкина Л.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. 2014. Фазовая диаграмма системы твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  при комнатной температуре. Сб-к трудов Третьего Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2014»). Под ред. д.ф.-м.н., проф. Гуфан Ю.М. г. Ростов-на-Дону, изд-во ЮФУ. 1: 97 – 105.
2. Крайник Н.Н., Хучуа Н.П., Бережной А.А., Тутов А.Г. 1965. О природе фазовых переходов в твердых растворах  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . ФТТ. 7(1): 132-142.
3. Смоленский Г.А., Юдин В.М. 1965. Слабый ферромагнетизм некоторых перовскитов  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . ФТТ. 6(12): 3668-3675.
4. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мангыцкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. 2008. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые превращения в твердых растворах  $\text{BiFeO}_3\text{-AFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (A = Ca, Sr, Ba, Pb). ЖЭТФ. 134 (2): 291-297.
5. Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic  $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics. J. Applied Physics. 107(10): 104115\_1-104115\_7

### References

1. Shilkina L.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A. 2014. Fazovaya diagramma sistemy tverdykh rastvorov  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  pri komnatnoy temperature. In: *Tret'ego Mezhdunarodnogo molodyozhnogo simpoziuma "Fizika bessvintsovih p'ezoaaktivnih i rodstvennih materialov. (Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivi razvitiya)" ("LFPM-2014")* [Sa-to Proceedings of the Second International Youth Symposium "Physics and lead-free piezoactive related materials. (Analysis of current state and prospects of development)" ("LFPM-2014")]. DPh, prof. Gufan Y.M. (Ed.). Rostov-on-Don - Tuapse, Russia. NC RCGS SFU Publishing: 97 – 105.
2. Kraynik N.N., Khuchua N.P., Berezhnoy A.A., Tutov A.G. 1965. O prirode fazovykh perekhodov v tverdykh

rastvorakh  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . Physics of the Solid State. 7(1): 132-142.

3. Smolenskiy G.A., Yudin V.M. 1965. Slabby ferromagnetizm nekotorykh perovskitov  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . Physics of the Solid State. 6(12): 3668-3675.

4. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Chobot A.N., Mantyskaya O.S., Pushkarev N.V., Szymczak R. 2008. Crystal-structure and magnetic phase transformations in solid solutions of  $\text{BiFeO}_3\text{-AFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (A = Ca, Sr, Ba, Pb). Journal of Experimental and Theoretical Physics. 107(2): 245-250. DOI 10.1134/S1063776108080086

5. Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic  $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics. J. Applied Physics. 107(10): 104115\_1-104115\_7.

### Pavlenko A.V., Shvetsova S.I., Reznichenko L.A.. DIELECTRIC CHARACTERISTICS IN $0.70\text{BiFeO}_3\text{-0.30PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ CERAMICS

Dielectric and piezoelectric characteristics, grain investigated in  $0.70\text{BiFeO}_3\text{-0.30PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (BPFNO - 70). It is shown that material crystallites have irregular polyhedrons form (size 5 – 12 micrometers) with mainly plane sides and crystallites chemical composition satisfies the stoichiometric composition originally laid down in the synthesis.. Also character of their change makes it possible to attribute BPFNO – 70 to ferroelectric with blur phase transition. BPFNO – 70 ceramics polarization is realized. It makes it possible to obtain stable in time electro-physical parameters  $\epsilon_{33}^m/\epsilon_0 = 320$ ,  $|d_{31}| = 10$  pC/N,  $d_{33} = 20$  pC/N,  $K_p = 0.10$ ,  $Q_m = 380$ ,  $|g_{31}| = 3.52$  mV·m/N.

**Keywords:** bismuth ferrite, lead iron niobate, permittivity.

**Павленко Анатолий Владимирович**, ст. науч. сотрудник ЮИЦ РАН.  
E-mail: tolik\_260686@mail.ru

**Шевцова Светлана Ивановна**, научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.  
E-mail: snigela@rambler.ru

**Резниченко Лариса Андреевна**, зав. отделом. НИИ физики ЮФУ  
E-mail: ilich001@yandex.ru

**Anatoly Pavlenko**, senior researcher SSC RAS.  
E-mail: tolik\_260686@mail.ru

**Svetlana Shevtsova**, researcher Research Institute of Physics SFU.  
E-mail: snigela@rambler.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna**, Head of Department, Research Institute of Physics, SFU  
E-mail: ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.**, д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 26.03.2017

УДК 539.2+535

## ЭКСИТОНОПОДОБНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В 2D-МАССИВЕ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Петренко А.Г.

## EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN A TWO-DIMENSIONAL UNIFORMLY-DEFORMED MICROCAVITY ARRAY

Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Petrenko A.G.

*Исследован спектр электромагнитных возбуждений двумерной сверхрешетки связанных микрорезонаторов. Показано, что в результате однородных упругих деформаций исследуемой системы можно добиться необходимого изменения ее энергетической структуры и оптических свойств, обусловленных перестройкой спектра элементарных возбуждений.*

**Ключевые слова:** экситоноподобные возбуждения, двумерная решетка микрорезонаторов, однородная деформация

**Введение.** Разработка и использование новых материалов в качестве источников когерентного излучения занимают сегодня огромную область экспериментальных и теоретических исследований на стыке различных научных направлений: лазерной физики, физики конденсированного состояния, нанотехнологии, химии, а также информационных наук. Актуальны при этом работы, связанные с модификацией их физических свойств в результате внешних воздействий (например, упругой деформации [1]), с возможностью контролировать распространение электромагнитных возбуждений в полученных композитных структурах. В связи с созданием оптоэлектронных устройств [2,3] возрос интерес к изучению оптических мод в системе микрорезонаторов.

В настоящее время интенсивно развивается фотоника несовершенных структур. В частности, работы авторов посвящены изучению оптической активности фотонных кристаллов неидеальных сверхрешеток [4], исследованию дисперсии экситоноподобных электромагнитных возбуждений в решетке связанных микрорезонаторов с дефектами [5,6]. Проведенные в рамках неидеальной фотоники исследования показали, что введением в исследуемую систему определенных дефектов или в результате управляемого внешнего воздействия можно добиться необходимого изменения ее

энергетической структуры, оптических свойств, обусловленных перестройкой спектра элементарных электромагнитных возбуждений.

В данной работе, исходя из представлений о фотонных структурах [5,6], авторы рассмотрели 2D фотонный кристалл, как топологически упорядоченную систему пор - туннельно связанных микрорезонаторов. Изучены особенности спектра экситоноподобных возбуждений в такой двумерной решетке микропор, вызванные однородной упругой деформацией структуры.

**Упругая деформация 2D структуры.** Для конкретизации задачи рассмотрим двумерную (в плоскости XOY) решетку микропор, находящуюся в условиях одноосных напряжений (сжатие или растяжение). При однородном деформировании исследуемого массива, которое описывается с помощью тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ , положение каждой микропоры меняется. Для таких деформаций векторы решетки  $\vec{a}_1(\hat{\varepsilon})$ ,  $\vec{a}_2(\hat{\varepsilon})$  приобретают зависимость от тензора деформации:

$$\vec{a}_1(\hat{\varepsilon}) = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})\vec{a}_1^{(0)}, \quad \vec{a}_2(\hat{\varepsilon}) = (\hat{I} + \hat{\varepsilon})\vec{a}_2^{(0)}, \quad (1)$$

где  $\hat{I}$  - единичный тензор,  $\vec{a}_1^{(0)}$ ,  $\vec{a}_2^{(0)}$  - векторы решетки недеформированной структуры,  $\vec{a}_1^{(0)} \parallel OX$ ,  $\vec{a}_2^{(0)} \parallel OY$ . В дальнейшем полагаем недеформированную решетку Бравэ квадратной. Векторы деформированной решетки приобретают вид:  $\vec{a}_1(\hat{\varepsilon}) = [(1 + \varepsilon_{xx})d, \varepsilon_{xy}d]$ ,  $\vec{a}_2(\hat{\varepsilon}) = [\varepsilon_{xy}d, (1 + \varepsilon_{yy})d]$ . Здесь  $d$  - постоянная 2D свободной квадратной решетки. Из вышесказанного следует, что векторы решетки в результате упругой деформации меняются не только по направлению, но и по модулю. В дальнейшем для получения



спектра элементарных возбуждений нам потребуются определяющие зону Бриллюэна векторы  $\vec{b}_1(\hat{\epsilon}), \vec{b}_2(\hat{\epsilon})$  обратной 2D деформированной решетки, которые находятся из очевидного соотношения:  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  :

$$\vec{b}_1(\hat{\epsilon}) = \frac{2\pi}{\Delta(\hat{\epsilon})} [a_2^y(\hat{\epsilon}), -a_2^x(\hat{\epsilon})], \vec{b}_2(\hat{\epsilon}) = \frac{2\pi}{\Delta(\hat{\epsilon})} [-a_1^y(\hat{\epsilon}), a_1^x(\hat{\epsilon})] \quad (2)$$

где  $\Delta(\hat{\epsilon}) = a_1^x(\hat{\epsilon})a_2^y(\hat{\epsilon}) - a_1^y(\hat{\epsilon})a_2^x(\hat{\epsilon})$ .

**2D фотонный кристалл, как топологически упорядоченная система пор.** Опираясь на разработанный в [5-8] подход, рассмотрим двумерную решетку микропор с произвольным числом  $s$  подрешеток. Причем каждый из туннельно связанных микрорезонаторов содержит по одной оптической моде. В исследуемом случае упругих деформаций гамильтониан  $\hat{H}(\hat{\epsilon})$  электромагнитных возбуждений, локализованных в резонаторах, зависит от тензора  $\hat{\epsilon}$ . По форме гамильтониан  $\hat{H}(\hat{\epsilon})$  подобен экситонному  $\hat{H}^{ex}(\hat{\epsilon})$  [9], последнее позволяет рассматривать данные элементарные возбуждения как экситоноподобные [5].

В предположении, что плотность возбужденных состояний элементов в резонаторной системе мала гамильтониан  $\hat{H}^{ex}(\hat{\epsilon})$  в одноуровневой модели в приближении Гайтлера-Лондона, имеет вид [9]:

$$\hat{H}^{ex}(\hat{\epsilon}) = \sum_{\vec{n}\alpha} \hbar\omega_{\alpha}^{ph}(\hat{\epsilon}) \hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}^+ \hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha} - \sum_{\vec{n}\alpha, \vec{m}\beta} A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\epsilon}) \hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}^+ \hat{\Psi}_{\vec{m}\beta} = \sum_{\vec{k}} \hat{H}^{ex}(\hat{\epsilon}, \vec{k}) \quad (3)$$

Здесь  $\hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}^+, \hat{\Psi}_{\vec{n}\alpha}$  - Бозе-операторы рождения и уничтожения фотонной моды в узельном представлении,  $\hbar\omega_{\alpha}^{ph}$  - энергия возбуждения электромагнитного поля, локализованного в произвольном узле  $\alpha$ -ой подрешетки,  $A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\epsilon})$  - матрица резонансного взаимодействия, соответствующая в данном приближении [9] оператору  $\hat{A}_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\epsilon})$ , характеризующему перекрытие оптических полей резонаторов  $\vec{n}\alpha$ -го и

$\vec{m}\beta$ -го узлов решетки и, следовательно, определяющего вероятность перескока соответствующего электромагнитного возбуждения. Последнее равенство в (3) (сумма по  $\vec{k}$ ) оказалось возможным в силу сохранения трансляционной инвариантности системы при однородных деформациях. Заметим, что волновой вектор  $\vec{k}$ , характеризующий собственные состояния экситоноподобных электромагнитных возбуждений [5] в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна, которая вследствие однородной деформации является функцией тензора деформации  $\hat{\epsilon}$ .

В дальнейшем ограничимся исследованием двухподрешеточной системы резонаторов. Расчет проведем для случая свободной квадратной решетки Бравэ с периодом  $d$  в приближении ближайших соседей. Положение резонаторов определяет радиус-вектор  $\vec{r}_{\vec{n}\alpha} = \vec{r}_{\vec{n}} + \vec{r}_{\alpha}$ , поэтому положение резонаторов первой и второй подрешеток в нулевой элементарной ячейке ( $\vec{r}_{\vec{n}} = 0$ ) задают соответственно вектора:  $\vec{r}_{01} = 0$  и  $\vec{r}_{02} = \vec{a}$ . Расчет собственных значений гамильтониана (3) проведем путем его диагонализации в результате применения преобразования Боголюбова-Тябликова [9]. Выполнение указанной процедуры, позволяет получить следующее выражение, определяющее спектр элементарных возбуждений:

$$\begin{vmatrix} \hbar\Omega(\vec{k}, \hat{\epsilon}) - \hbar\omega_1^{ph} + A_{11}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) & A_{12}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) \\ A_{21}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) & \hbar\Omega(\hat{\epsilon}, \vec{k}) - \hbar\omega_2^{ph}(\hat{\epsilon}) + A_{22}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

Величины  $A_{\alpha\beta}(\vec{k}, \hat{\epsilon})$  в соотношении (4) - фурье-образы матрицы  $A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\epsilon})$  резонансного взаимодействия:

$$A_{\alpha\beta}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_{\vec{m}} A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\epsilon}) \exp\{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_{\vec{n}}(\hat{\epsilon}) - \vec{r}_{\vec{m}}(\hat{\epsilon})]\}.$$

В рамках используемой модели в приближении ближайших соседей (полагая, что  $a \ll d$ )  $A_{\alpha\beta}(\vec{k}, \hat{\epsilon})$  приобретают следующий вид:

$$A_{\alpha\alpha}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) \cong 2 \left\{ \begin{aligned} & A_{\alpha\alpha} [\vec{a}_1(\hat{\epsilon})] \cos[\vec{k} \cdot \vec{a}_1(\hat{\epsilon})] + A_{\alpha\alpha} [\vec{a}_2(\hat{\epsilon})] \cos[\vec{k} \cdot \vec{a}_2(\hat{\epsilon})] + \\ & + A_{\alpha\alpha} [\vec{a}_1(\hat{\epsilon}) - \vec{a}_2(\hat{\epsilon})] \cos[\vec{k} \cdot (\vec{a}_1(\hat{\epsilon}) - \vec{a}_2(\hat{\epsilon}))] \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

$$A_{12}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) = A_{12}(\hat{\epsilon}) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{a}(\hat{\epsilon})], \quad A_{21}(\vec{k}, \hat{\epsilon}) = A_{21}(\hat{\epsilon}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{a}(\hat{\epsilon})]$$

В дальнейшем величины  $A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_1(\hat{\varepsilon})]$ ,  $A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ ,  $A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \vec{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ , которые являются компонентами матриц  $A_{\vec{n}\alpha\vec{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$  резонансного взаимодействия, соответствующие ближайшим соседям, полагаем (согласно работе [10]) равными:

$$\{A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_1(\hat{\varepsilon})]\} = \{A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_1^{(0)})\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon} \cdot \vec{a}_1^{(0)}|}{|\vec{a}_1^{(0)}|}\right),$$

$$\{A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_2(\hat{\varepsilon})]\} = \{A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_2^{(0)})\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon} \cdot \vec{a}_2^{(0)}|}{|\vec{a}_2^{(0)}|}\right).$$

$$A_{12(21)}(\hat{\varepsilon}) = A_{12(21)}(0) \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon} \cdot \vec{a}|}{|\vec{a}|}\right).$$

В данном случае  $\{A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_1^{(0)})\} = \{A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_2^{(0)})\} \equiv \{A_0\}$ .

Для деформированной решетки ближайшими соседями считаем также и диагональные структурные элементы квадратной решетки. Поэтому имеет место аналогичное соотношение:

$$\{A_{\alpha\alpha}[\vec{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \vec{a}_2(\hat{\varepsilon})]\} = \{A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_1^{(0)} - \vec{a}_2^{(0)})\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon} \cdot (\vec{a}_1^{(0)} - \vec{a}_2^{(0)})|}{|\vec{a}_1^{(0)} - \vec{a}_2^{(0)}|}\right).$$

Соотношение (4) показывает, что закон дисперсии  $\Omega(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$  элементарных электромагнитных возбуждений в искомой деформированной системе микропор определяется как частотными характеристиками решетки резонаторов, так и явным видом величины  $A(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$ , а также характером деформации (например, одноосным растяжением или сжатием).

**Результаты работы и их обсуждение.**

Численный расчет соответствующих величин, определяющих особенности спектра электромагнитных возбуждений, вызванные упругой деформацией 2D структуры микропор при одноосной деформации, проведем для однородной и изотропной среды:  $\varepsilon_{xx} \equiv \varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} \equiv \varepsilon_3$ .

Полагаем, что в рамках используемой модели значение частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах решетки,  $\omega_1^{ph} = 2\pi \times 311THz$  и  $\omega_2^{ph} = 2\pi \times 331THz$  не зависят от тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ . Причем  $A_0 / 2\hbar = 3,5 \cdot 10^{14} Hz$ ,  $A_{12(21)}(0) / 2\hbar = 5 \cdot 10^{14} Hz$ ,  $A_{\alpha\alpha}(\vec{a}_1^{(0)} - \vec{a}_2^{(0)}) = 3 \cdot 10^{13} Hz$ ,  $d = 3 \cdot 10^{-7} m$ . Рис. 1 отражает зависимость  $\Omega_\nu(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$ , где  $\nu = 1; 2$ , деформированной 2D решетки для различных значений  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ .

Рис. 1. Зависимость  $\Omega_{1(2)}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$  деформированной 2D решетки для значений

$\varepsilon_1 = 0,10; \varepsilon_2 = 0,10; \varepsilon_3 = 0,25$ . Затемненный участок в плоскости  $(k_x, k_y)$  соответствует первой зоне Бриллюэна

Важным свойством фотонных структур с запрещенной зоной является возможность получения так называемого “медленного” света, имеющего большие перспективы применения в разработке устройств квантовой обработки оптической информации. В частности, эффективное уменьшение групповой скорости квазичастиц продемонстрировано в связанных волноводных оптических резонаторах [11], различных типах твердотельных многослойных полупроводниковых

структурах [12]. Ключевую роль в уменьшении групповой скорости в подобных системах играет характер эффективной массы  $m_{eff}^{ij}(\nu)$ . Зависимость эффективной массы

$$m_{eff n}^{ij}(\hat{\varepsilon}) \epsilon \hbar \left. \frac{\partial^2 \Omega_n(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k=0}^{-1}$$

экситоноподобных возбуждений от степени деформации исследуемой системы приведена на

рис. 2. Анализ графика функции  $m_{effn}^{ij}(\hat{\epsilon})$  показывает, что выбор конкретного диапазона величин  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , характеризующих

соответствующую величину деформации структуры, позволяет достичь необходимых параметров “медленного” света.

а)

б)

Рис.2. Зависимость эффективной массы  $m_{eff1(2)}^{ij}(\hat{\epsilon})$  экситоноподобных возбуждений от степени деформации: поверхности 1, 2, и 3 соответствуют  $\epsilon_1 = 0,10; \epsilon_1 = 0,20; \epsilon_1 = 0,30$

**Заключение.** Выполненное в работе изучение зависимости параметров спектра элементарных возбуждений несовершенной бинарной 2D-сверхрешетки связанных микрорезонаторов, показывает, что в результате упругих деформаций исследуемой системы можно добиться необходимого изменения ее энергетической структуры, значительных изменений оптических свойств, обусловленных перестройкой электромагнитного спектра. В частности, наличие деформации приводит к увеличению эффективной массы экситоноподобных возбуждений, а, следовательно, к уменьшению их групповой скорости (по сравнению с идеальным фотонным кристаллом). Этот вывод проиллюстрирован на конкретном примере 2D решетки микрорезонаторов в условиях однородной деформации. Представленные результаты численного моделирования позволяют расширить возможности создания нового класса функциональных материалов - фотонных кристаллических систем, позволяющих контролировать распространение электромагнитных возбуждений в композитных структурах, находящихся под внешним воздействием.

#### Л и т е р а т у р а

1. С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова. ЖТФ. 2011. Т.81, № 11, С.71-76.
2. М.А. Калитиевский. Письма в ЖЭТФ. 1997. Т.23, № 3, С. 74.
3. K.J. Vahala. Nature. 2003. V. 424, P.839.
4. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Proskurenko. Physica B. 2014. V. 442, P. 57-59.
5. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin, Nature. Scientific Reports. 2014. 4: 6945.

6. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin. Superlattices and Microstructures. 2016. V. 89, P. 409-418
7. E. S. Sedov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian, Y.Y.Lin, R.-K. Lee. Phys. Rev. A. 2011. V.84, P. 013813.
8. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic Crystals. Molding the Flow of Light / Second Edition, Princeton: Princeton University Press, 2008.
9. В.М. Агранович. Теория экситонов, М.: Наука, 1968.
10. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk. Low Temperature Physics. 2016. V.42, N 5, P. 447-454.
11. Z.S. Yang, N.H. Kwong, R. Binder and A.L.Smiri. J. Opt. Soc. Am. 2005. V.B 22, P.2144.
12. A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham and P.R. Hemmer. Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88, P. 023602-1.

#### R e f e r e n c e

1. S.V. Dmitriev, Y.A. Baimova. Technical Physics Letters. 2011. V. 37, № 5, P. 451-454.
2. M. A. Kaliteevskii. Tech. Phys. Lett. 1997. 23(2), P. 120-121..
3. K.J. Vahala. Nature. 2003. V. 424, P.839.
4. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Proskurenko. Physica B. 2014. V. 442, P. 57-59.
5. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin. Nature. Scientific Reports. 2014. 4: 6945.
6. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin. Superlattices and Microstructures. 2016. V. 89, P. 409-418.
7. E. S. Sedov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian, Y.Y.Lin, R.-K. Lee. Phys. Rev. A. 2011. V.84, P. 013813.
8. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. Photonic Crystals. Molding the Flow of Light / Second Edition, Princeton: Princeton University Press, 2008.
9. V.M. Agranovich Theory of Excitons. Moscow. Nauka Publishers, 1968.

10. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk. *Low Temperature Physics*. 2016. V.42, N 5, P. 447-454.

11. Z.S. Yang, N.H. Kwong, R.Binder and A.L.Smirl. *J. Opt. Soc. Am.* 2005. V.B 22, P.2144.

12. A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham and P.R Hemmer. *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88, P. 023602-1.

**Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Petrenko A.G.**

**EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN A TWO-DIMENSIONAL UNIFORMLY-DEFORMED MICROCAVITY ARRAY**

*Photonics of imperfect structures is currently a rapidly evolving scientific area. Particular attention is paid to the possibilities of alteration of physical properties of composite structures exposed to various external actions (such as elastic deformations) and controlling the propagation of electromagnetic excitations therein. An advent of optoelectronic devices has led to an increased interest in studying optical modes in microcavity systems. In the present work we concentrate on the effect of elastic deformation of a two-dimensional binary microcavity system on its electromagnetic spectrum with use of the virtual crystal approximation. It is shown that deformation permits to alter the optical properties and electromagnetic spectrum of the considered system; it leads to an increase in the effective mass of exciton-like excitations and hence to a decrease of their group velocity. The obtained numerical results contribute to the modeling of propagation of electromagnetic excitations in plastically deformed photonic crystalline systems. Evaluation of excitation spectra in more complex photonic systems requires the use of more sophisticated computational methods. Depending on particular cases such can be the one- or multiple-node coherent potential method, the averaged T-matrix method as well as their various modifications. Our study contributes to the modeling of novel functional materials with controllable propagation of electromagnetic excitations.*

**Key words:** *exciton-like electromagnetic excitations, two-dimensional microcavity system, uniform plastic deformation.*

**Румянцев Владимир Васильевич**, д.ф.-м.н., профессор, зав. отделом теории динамических свойств сложных систем, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.

**E-mail:** 380957931135@yandex.ru

**Rumyantsev Vladimir Vasilevich**, D. Sci. in Solid State Physics, professor, head of department of theory of complex systems dynamic properties, A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering

**E-mail:** 380957931135@yandex.ru

**Федоров Станислав Афанасьевич**, к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.

**E-mail:** stan.fedorov2012@yandex.ua

**Fedorov Stanislav Afanasevich**, PhD in Solid State Physics, A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering.

**E-mail:** stan.fedorov2012@yandex.ua

**Гуменник Константин Вадимович**, к.ф.-м.н., научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.

**E-mail:** kgumennyk@gmail.com

**Gumennyk Konstantyn Vadymovych**, PhD in Solid State Physics, A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering.

**E-mail:** kgumennyk@gmail.com

**Петренко Александр Григорьевич**, д.ф.-м.н., профессор, профессор каф. теоретической физики и нанотехнологий, Донецкий национальный университет.

**E-mail:** t0504712123@yandex.ru

**Petrenko Alexandr Grigorevich**, D. Sci. in Solid State Physics, professor, professor of theoretical physics and nanotechnology department, Donetsk national university.

**E-mail:** t0504712123@yandex.ru

**Рецензент: ГутькоЮ.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 29.03.2017*

УДК 539.261; 548.4; 537.621

## РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ МАРГАНЦЕМ

Сильчева А.Г., Титов Д.А., Вербенко И.А., Павелко А.А.

### X-RAY RESEARCH OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES WITH SUPERSTOICHIOMETRIC MANGANESE

Sil'cheva A.G., Titov D.A., Verbenko I.A., Pavelko A.A.

Рентгеновским методом исследованы керамические образцы  $La_{0,6}A_{0,3}Mn_{1,1}O_{3\pm\delta}$  ( $A: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}$ ). Показано, что изменение параметра решетки  $a$  и ромбоэдрического искажения в зависимости от типа  $A$ -иона коррелирует с их размером и дефектностью структуры, в том числе с кислородной нестехиометрией. Установлено, что реальная перовскитовая структура содержит анионные, катионные (в  $A$ -позициях) вакансии и мезоскопические наноструктурные дефекты кластерного типа.

**Ключевые слова:** манганит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, анионные и катионные вакансии.

**Введение.** Исследование редкоземельных манганитов, обладающих колоссальным магниторезистивным эффектом, природа которого остается дискуссионной, является одним из актуальных направлений физики твердого тела [1–4] и реальная перспектива их практического применения [5–7].

Среди множества манганитов особого внимания заслуживают манганит-лантановые перовскиты со сверхстехиометрическим марганцем, поскольку именно ионами марганца определяются транспортные и магнитные свойства этих материалов [8, 9]. Замещение ионов  $La$  и  $Mn$  могут приводить к различным искажениям кристаллической решетки, образованию катионных и анионных вакансий, нарушению стехиометрического состава, изменению структуры, температур фазовых переходов «металл-полупроводник», «ферро-парамагнетик» и величины магниторезистивного эффекта [10]. Изменениями валентности марганца обусловлена дефектность перовскитовой структуры, проявляющаяся в появлении вакансий и сложных мезоструктурных дефектов кластерного типа [11–13]. Поэтому представляет интерес исследование структуры манганит-лантановых перовскитов, допированных в  $A$ -подрешетку различными двухвалентными катионами и содержащих избыточный марганец.  $A$

также определение механизма электронейтральности при допировании двух- и одновалентными ионами, что может достигаться за счет перехода  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  и образования анионных вакансий ( $V^{(a)}$ ).

**Методы получения и исследования образцов.** Исследуемые керамические образцы  $La_{0,6}A_{0,3}Mn_{1,1}O_{3\pm\delta}$  ( $A: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}$ ) были получены по керамической технологии из соответствующих смесей гидроксида лантана  $La(OH)_3$  ( $C63/m$ :  $a=6,537 \text{ \AA}$ ,  $c=3,865 \text{ \AA}$ ), оксида марганца  $Mn_3O_4$  ( $I4_1/amd$ :  $a=5,76 \text{ \AA}$ ,  $c=9,44 \text{ \AA}$ ), карбонатов  $K_2CO_3$  и  $CaCO_3$  ( $R\bar{3}c$ :  $a=4,989 \text{ \AA}$ ,  $c=17,062 \text{ \AA}$ ),  $SrCO_3$  ( $Pnma$ :  $a=5,107 \text{ \AA}$ ,  $b=8,414 \text{ \AA}$ ,  $c=6,029 \text{ \AA}$ ) и оксидов  $PbO$  ( $Pba$ :  $a=5,489 \text{ \AA}$ ,  $b=4,755 \text{ \AA}$ ,  $c=5,891 \text{ \AA}$ ),  $BaO$  ( $Fm\bar{3}m$ :  $a=5,107 \text{ \AA}$ ) марок «ЧДА». Синтезирующий обжиг порошков проводили в течение 20 часов при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Керамические образцы ( $d=10\text{mm}$ ;  $h=3\text{mm}$ ) получали после спекания прессовок при  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением на воздухе.

При исследовании использовали рентгеноструктурный метод на установке ДРОН-3 в  $Cu$ -излучении – для определения фазового состава, типа и параметров кристаллической решетки перовскитовой структуры.

**Структурные свойства.** Согласно рентгеноструктурным данным исследуемые образцы  $La_{0,6}A_{0,3}Mn_{1,1}O_3$  ( $A - K, Ca, Pb, Ba, Sr$ ) были близки к однофазным и содержали в основном ромбоэдрическую  $R\bar{3}c$  ( $K, Pb, Ba, Sr$ ) или кубическую ( $Ca$ ) перовскитовую структуру. В первых образцах наблюдали следы (<5%) оксидов марганца. Значения параметра решетки перовскитовой структуры коррелирует с ионным радиусом  $A$ -ионов [14] (рис. 1). Для образцов допированных ионами  $Ba^{2+}$  с большим ионным радиусом  $r=1,75 \text{ \AA}$ , характерен больший параметр перовскитовой структуры  $a=7,807 \text{ \AA}$ . Параметр решетки для других образцов, коррелируя с ионным

радиусом допированного иона, уменьшается  $K^+$  ( $r=1,69 \text{ \AA}$ ) –  $a=7,800 \text{ \AA}$ ,  $Pb^{2+}$  ( $r=1,63 \text{ \AA}$ ) –  $a=7,792 \text{ \AA}$ ,  $Sr^{2+}$  ( $r=1,58 \text{ \AA}$ ) –  $a=7,757 \text{ \AA}$ ,  $Ca^{2+}$  ( $r=1,48 \text{ \AA}$ ) –  $a=7,663 \text{ \AA}$ .

Учитывая механизм дефектообразования [14], заключающийся в суперпозиции разновалентных ионов марганца  $Mn^{3+} \rightarrow Mn_{0,5}^{4+} + Mn_{0,5}^{2+}$  и

циклических изменениях их валентности при нагреве, отжиге ( $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ) и охлаждении ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ ), когда при высоких температурах образуются анионные, а при охлаждении – катионные ( $V^{(c)}$ ) вакансии, нами были получены молярные формулы реальной перовскитовой структуры (табл. 1).

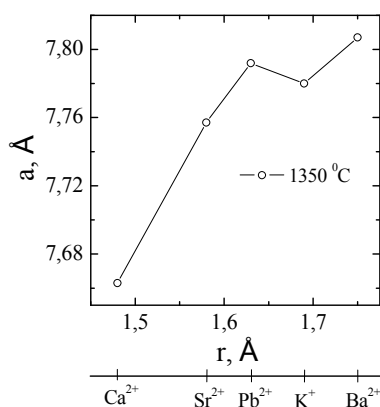


Рис. 1. Зависимость параметра решетки манганит-лантанового перовскита допированного в А-подрешетку от ионного допированного катиона

При расчетах были учтены также индивидуальные особенности каждого А-иона сохранять электронейтральность при допировании за счет перехода  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  и образования  $V^{(a)}$ . В первом случае средний ионный радиус зависит от соотношения  $r_{La^{3+}} / r_A$  и уменьшается за счет перехода  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ ; во-втором случае только от соотношения  $r_{La^{3+}} / r_A$ . Из приведенных в табл. 1 молярных формул реальной перовскитовой структуры, содержащих анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, следует что максимальная концентрация вакансий характерна для  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ , а минимальная – для  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Следует отметить, что в Ва и Sr-содержащих

образцах с минимальной концентрацией вакансий и максимальной кластеров наблюдали рентгеноструктурным и микроскопическим методами малые количества (<5%) гаусманитовой фазы  $Mn_3O_4$ . В Ca-содержащих образцах с минимальной концентрацией вакансий содержание  $Mn_3O_4$  не обнаружили рентгеновским методом, а наблюдали лишь сканирующей электронной микроскопией следы (<3%) этой фазы. Это свидетельствует о большей растворимости сверхстехиометрического марганца в более дефектной перовскитовой структуре, что проявилось также в различной степени кластеризации для различных допирующих А-ионов (табл. 1).

Таблица 1

Молярные формулы реальной перовскитовой структуры и средние ионные радиусы  $La_{0,6}A_{0,3}Mn_{1,1}O_{3\pm\delta}$

A (r, Å)	Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры	$\bar{r}$ , Å
$K^+$ (1.69)	$\{La_{0,55}^{3+}K_{0,18}^{2+}V_{0,18}^{(c)}(Mn_{0,09}^{2+})_{cl}\}_A [Mn_{0,64}^{3+}Mn_{0,34}^{4+}(Mn_{0,02}^{4+})_{cl}]_B O_{2,78}^{2-}V_{0,22}^{(a)}$	1.187
$Ca^{2+}$ (1.48)	$\{La_{0,55}^{3+}Ca_{0,28}^{2+}V_{0,15}^{(c)}(Mn_{0,02}^{2+})_{cl}\}_A [Mn_{0,70}^{3+}Mn_{0,28}^{4+}(Mn_{0,02}^{4+})_{cl}]_B O_{2,77}^{2-}V_{0,23}^{(a)}$	1.190
$Pb^{2+}$ (1.63)	$\{La_{0,56}^{3+}Pb_{0,28}^{2+}V_{0,14}^{(c)}(Mn_{0,02}^{2+})_{cl}\}_A [Mn_{0,70}^{3+}Mn_{0,28}^{4+}(Mn_{0,02}^{4+})_{cl}]_B O_{2,78}^{2-}V_{0,22}^{(a)}$	1.200
$Ba^{2+}$ (1.75)	$\{La_{0,56}^{3+}Ba_{0,28}^{2+}V_{0,13}^{(c)}(Mn_{0,03}^{2+})_{cl}\}_A [Mn_{0,70}^{3+}Mn_{0,28}^{4+}(Mn_{0,03}^{4+})_{cl}]_B O_{2,80}^{2-}V_{0,20}^{(a)}$	1.207
$Sr^{2+}$ (1.58)	$\{La_{0,56}^{3+}Sr_{0,28}^{2+}V_{0,13}^{(c)}(Mn_{0,03}^{2+})_{cl}\}_A [Mn_{0,70}^{3+}Mn_{0,28}^{4+}(Mn_{0,03}^{4+})_{cl}]_B O_{2,80}^{2-}V_{0,20}^{(a)}$	1.197

При расчетах были учтены также индивидуальные особенности каждого А-иона сохранять электронейтральность при допировании за счет перехода  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  и образования  $V^{(a)}$ . В первом случае средний ионный радиус зависит от соотношения  $r_{La^{3+}} / r_A$  и уменьшается за счет перехода  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ ; во-втором случае только от соотношения  $r_{La^{3+}} / r_A$ . Из приведенных в табл. 1 молярных формул реальной перовскитовой структуры, содержащих анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, следует что максимальная концентрация вакансий характерна для  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ , а минимальная – для  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Следует отметить, что в Ba и Sr-содержащих образцах с минимальной концентрацией вакансий и максимальной кластеров наблюдали рентгеноструктурным и микроскопическим методами малые количества (<5%) гаусманитовой фазы  $Mn_3O_4$ . В Ca-содержащих образцах с минимальной концентрацией вакансий содержание  $Mn_3O_4$  не обнаружили рентгеновским методом, а наблюдали лишь сканирующей электронной микроскопией следы (<3%) этой фазы. Это свидетельствует о большей растворимости сверхстехиометрического марганца в более дефектной перовскитовой структуре, что проявилось также в различной степени кластеризации для различных допирующих А-ионов (табл. 1). Косвенным подтверждением максимального содержания анионных вакансий в Ca-содержащих манганитоперовскитах является их кубическая структура, характерная для составов с меньшим содержанием кислорода.

В таблице 1 приведены, рассчитанные из молярных формул с учетом механизма электронейтральности средние значения ионных радиусов, которые коррелируют со средним ионным радиусом А-ионов.

Ранее для образцов манганит-лантановых перовскитов допированных в А-подрешетку со сверхстехиометрическим марганцем на температурных зависимостях параметров решетки реальной перовскитовой структуры, вблизи температур фазовых переходов «металл-полупроводник»  $T_{ms}$  и «ферро-парамагнетик»  $T_c$  было обнаружено нарушение сравнительно монотонного характера увеличения параметра решетки [15, 16], которое было объяснено двумя моделями: 1) переходом части ионов марганца  $Mn_{0.5}^{4+} + Mn_{0.5}^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  [11]; 2) переходом электронной подсистемы ионов марганца из состояния «высокого спина» в состояние «низкий спин», вследствие чего вблизи  $T_c$  образцы переходят из ферро- в парамагнитное состояние.

**Заключение.** Исследованы рентгеноструктурным методом керамические образцы допированные в А-подрешетку со сверхстехиометрическим марганцем. Установлено

влияние А-ионов на дефектность перовскитовой структуры, содержащей анионные, катионные (в А-позиции) вакансии и наноструктурные кластеры, обусловленные сверхстехиометрическим марганцем. Параметр перовскитовой структуры  $a$  коррелирует с ионным радиусом допирующего иона. Определены молярные формулы реальной перовскитовой структуры, содержащей катионные, анионные и наноструктурные дефекты кластерного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Литература

1. M.V. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001)
2. N.F. Mott. *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
3. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
5. В.П. Пашенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
6. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, D. Litvinov. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042 502 (2005).
7. F. Yang, L. M'echin, J.-M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. *J. Appl. Phys.* **99**, 024 903 (2006).
8. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, В.И. Каменев, А.Г. Сильчева, Н.А. Леденев, В.В. Бурховецкий, Г.Г. Левченко. *ФТТ* **56**, 921 (2014).
9. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.Г. Сильчева, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.П. Комаров, В.Я. Сычева, С.В. Горбань, В.Г. Погребняк. *ФТТ* **54**, 720 (2012).
10. А.В. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, G.G. Levchenko, N.E. Pismenova, V.V. Kitaev, Yu.M. Gufan, A.G. Sil'cheva, V.P. Dyakonov, *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 122 (2014).
11. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова. *Металлофизика и новейшие технологии* **32**, 487 (2010).

12. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель. Неорган. материалы **47**, 1122 (2011).

13. В.П. Пашенко, А.В. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Г.Г. Левченко, ЖЭТФ **141**, 572 (2012).

14. R.D. Shannon. Acta Cryst. A. **32**, 751 (1976).

15. В.П. Пашенко, А.А. Шемяков, И.В. Жихарев, В.К. Прокопенко, А.В. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, Е.В. Игнатъева, В.В. Пашенко. Металлофизика и новейшие технологии **27**, 1567 (2005).

16. И.В. Жихарев, В.М. Громенко, А.Г. Сильчева. Письма в ЖТФ **31**, 84 (2005).

### References

1. M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001)

2. N.F. Mott. Adv. Phys. **50**, 865 (2001).

3. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).

4. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).

5. V.P. Paschenko, N.I. Nosanov, A.A. Shemyakov. Patent UA № 45153. Byul. 9 (2005).

6. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, D. Litvinov. Appl. Phys. Lett. **86**, 042 502 (2005).

7. F. Yang, L. M'echin, J.-M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. J. Appl. Phys. **99**, 024 903 (2006).

8. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, N.G. Kisel, V.I. Kamenev, A.G. Sil'cheva, N.A. Ledenev, V.V. Burhovetskiy, G.G. Levchenko. FTT 56, 921 (2014).

9. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, A.G. Sil'cheva, Yu.F. Revenko, A.A. Shemyakov, N.G. Kisel, V.P. Komarov, V.Ya. Syicheva, S.V. Gorban, V.G. Pogrebnyak. FTT 54, 720 (2012).

10. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, G.G. Levchenko, N.E. Pismenova, V.V. Kitaev, Yu.M. Gufan, A.G. Sil'cheva, V.P. Dyakonov, J. Magn. Magn. Mater. **369**, 122 (2014).

11. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, V.A. Turchenko, V.Ya. Syicheva, B.M. Efros, V.P. Komarov, L.G. Gusakova. Metallofizika i noveyshie tehnologii 32, 487 (2010).

12. Z.A. Samoylenko, N.N. Ivahnenko, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, S.Yu. Prilipko, Yu.F. Revenko, N.G. Kisel. Neorgan. materialy 47, 1122 (2011).

13. V.P. Pashchenko, A.V. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, V.V. Burhovetskiy, A.A. Shemyakov, A.G. Sil'cheva, G.G. Levchenko, ZhETF 141, 572 (2012).

14. R.D. Shannon. Acta Cryst. A. **32**, 751 (1976).

15. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, I.V. Zhikharev, V.K. Prokopenko, A.V. Pashchenko, Yu.F. Revenko, A.G. Sil'cheva, E.V. Ignateva, V.V. Pashchenko. Metallofizika i noveyshie tehnologii 27, 1567 (2005).

16. I.V. Zhikharev, V.M. Gromenko, A.G. Sil'cheva. Pisma v ZhTF 31, 84 (2005).

**Sil'cheva A.G., Titov D.A., Verbenko I.A., Pavelko A.A.**

**X-RAY RESEARCH OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES WITH SUPERSTOICHIOMETRIC MANGANESE**

*The ceramic samples  $La_{0.6}A_{0.3}Mn_{1.1}O_{3+\delta}$  ( $A: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}$ ) were studied by the X-ray method. It is shown that the change in the lattice parameter  $a$  and rhombohedral distortion, depending on the type of the  $A$  ion, correlates with their size and structure defect, including oxygen non-stoichiometry. It is established that the real perovskite structure contains anionic, cationic (in  $A$  positions) vacancies and mesoscopic nanostructural defects of cluster type. The parameter of the perovskite structure  $a$  correlates with the ionic radius of the doping ion. Molar formulas of a real perovskite structure containing cationic, anionic and nanostructural defects of cluster type are determined.*

**Key words:** magnanite-lanthanum perovskites, structure defect, anion and cation vacancies.

**Сильчева Анна Геннадьевна** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Титов Дмитрий Андреевич** студент 1 курса магистратуры направления подготовки «Физика» Института физики, математики и информационных технологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** Rtk4ft17p@gmail.com

**Вербенко Илья Александрович** доктор физико-математических наук, директор Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Павелко Алексей Александрович** кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Silcheva Anna Gennad'evna** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.

**E-mail:** annasilcheva@list.ru

**Titov Dmitriy Andreevich** first-year student of Master program «Physics» of the Institute of physics, mathematics and Infor-mation technologies of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**E-mail:** Rtk4ft17p@gmail.com

**Ilya A. Verbenko** Doctor in Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Alexey A. Pavelko** PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Рецензент: ГутькоЮ.И.,** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 22.03.2017



УДК 538.9

**АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$** **Таланов М.В., Таланов В.М., Широков В.Б.****ATOMIC ORDERING IN THE STRUCTURE OF  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$** **Talanov M.V., Talanov V.M., Shirokov V.B.**

*В работе представлены результаты теоретико-группового анализа ромбоэдрической тиошпинели  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$ . Обнаружено существование атомных кластеров  $[\text{Cu}(1)\text{-Zr}(3)]$ , которые получили название «гроздь» димеров.*

**Ключевые слова:** теоретико-групповой анализ, атомное упорядочение, кластеры.

Медные тиошпинели с химической формулой  $\text{CuB}_2\text{S}_4$  (где В переходной металл) привлекают внимание ученых в связи с многообразием важных физических свойств. Среди этих шпинелей есть сверхпроводники ( $\text{CuRh}_2\text{S}_4$  [1, 2],  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$   $0.25 \leq x \leq 0.8$  [3-6]), вещества с волнами зарядовой плотности  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  [7, 8] и экзотическими типами орбитального упорядочения (орбитальные октамеры в  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  [9]), а также

другими уникальными физическими свойствами [10-12].

Во многих случаях эти свойства обусловлены существованием трехмерной сети тетраэдров, образованных В-катионами. Сеть тетраэдров называется пирохлорной подрешеткой, поскольку в структуре минерала пирохлора имеется точно такая же сеть тетраэдров (Рис. 1а). Ф. Андерсон первым показал, что пирохлорная подрешетка обуславливает сильные фрустрационные эффекты, вызывающие необычные свойства шпинелей [13]. Пирохлорная подрешетка шпинелей может быть представлена двумя типами плоскостей – чередующимися триангулярными и кагоме плоскостями (Рис.1б, с). Атомы меди образуют в шпинели алмазную подрешетку.

Рис. 1. Пирохлорная В-подрешетка шпинелей. Трехмерная сеть тетраэдров (а), В- шпинельная подрешетка как упаковка кагоме-слоев (б), вид на кагоме-плоскость перпендикулярно  $[111]$ -направлению в шпинели (с)

Одним из соединений, в котором ожидается уникальная атомная организация и необычные физические свойства, является  $\text{CuZr}_2\text{S}_4$ . Кубическая фаза  $\text{CuZr}_2\text{S}_4$  кристаллизуется в шпинельной структуре (пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) с параметром кубической элементарной ячейки  $a_c=10.378(3)$  Å и анионным параметром  $u=0.375$  [14]. Ромбоэдрическая модификация Cu-Zr тиошпинели с нестехиометрическим составом  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  была синтезирована путем непосредственного

взаимодействия простых веществ при особых условиях и охарактеризована с помощью рентгеноструктурного анализа [15]. Оказалось, что ромбоэдрическая структура этого вещества имеет пространственную группу  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  [15].

Соединение  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  изоструктурно ромбоэдрической модификации  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  (только позиция Zr(2) имеет частичную заселенность [15]). Мы предположили существование необычных металлических кластеров в структуре  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$ . В

основе нашего предположения лежит экспериментальный факт близкого атомного распределения по вайковым позициям в  $R\bar{3}m$ -модификациях  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  [15] и  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  [16, 17].

Для того, чтобы теоретически вывести структуру ромбоэдрической тиошпинели мы предположили, что структурой прафазы является структура шпинели. В результате теоретико-группового анализа найден критический параметр порядка  $k_9(\tau_4)$ , индуцирующий гипотетический фазовый переход из кубической шпинели в  $R\bar{3}m$ -модификацию  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  (нумерация волновых векторов  $\mathbf{k}$  и неприводимых представлений (НП)  $\tau_i$  дана в соответствии со справочником Ковалева [18]).

Четырехмерное критическое НП  $k_9(\tau_4)$  входит в механическое и перестановочное представления шпинели на всех вайковых позициях ее структуры, т.е. на позициях 8a, 16d и 32e [19-28]. Это означает, что образование структуры ромбоэдрической фазы связано с исключительно сложным механизмом, включающим смещения и упорядочения всех типов атомов кубической шпинели. Теоретико-групповой анализ позволил установить следующие типы атомных упорядочений:

- бинарное упорядочение тетраэдрических катионов (тип порядка 1:1);
- тройное упорядочение октаэдрических катионов (тип порядка 1:1:6);
- четверное упорядочение анионов (тип порядка 1:1:3:3).

Отметим, что при образовании ромбоэдрической модификации не происходит вращения тетраэдров и октаэдров.

В результате теоретико-группового анализа получена структурная формула низкосимметричной ромбоэдрической модификации

$A^{2c}_{1/2}A^{2c}_{1/2}B^{1a}_{1/4}B^{1b}_{1/4}B^{6h}_{3/2}X^{2c}_{1/2}X^{2c}_{1/2}X^{6h}_{3/2}X^{6h}_{3/2}$  (в ромбоэдрическом представлении) или  $A^{6c}_{1/2}A^{6c}_{1/2}B^{3a}_{1/4}B^{3b}_{1/4}B^{18h}_{3/2}X^{6c}_{1/2}X^{6c}_{1/2}X^{18h}_{3/2}X^{18h}_{3/2}$  (в гексагональном представлении). Применительно к  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  последняя структурная формула имеет вид  $\text{Cu}(1)^{6c}_{1/2}\text{Cu}(2)^{6c}_{1/2}\text{Zr}(1)^{3a}_{1/4}\text{Zr}(2)^{3b}_{1/4}\text{Zr}(3)^{18h}_{3/2}\text{S}(1)^{6c}_{1/2}\text{S}(2)^{6c}_{1/2}\text{S}(3)^{18h}_{3/2}\text{S}(4)^{18h}_{3/2}$ . Наша теоретическая формула согласуется с экспериментальными данными [15]. Таким образом, имеются две структурно независимые позиции для атома меди, три для атома циркония (причем два атома Zr(1) и Zr(2) расположены в треугольной подрешетке, а один атом Zr(3) находится в кагеме подрешетке) и четыре позиции для атомов серы. Полученная теоретическая формула позволила проанализировать особенности структуры  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  и дать ее новую интерпретацию.

Важнейшей особенностью рассматриваемой ромбоэдрической структуры является существование кластеров. Атомы Cu(1) и Zr(3) образуют «гроздь» димеров (Рис.2). Каждая гроздь состоит из трех [Cu(1)-Zr(3)]-димеров, которые соединены общим атомом Cu(1). Каждый атом Cu(1) окружен тремя атомами Zr(3), образуя три Cu(1)-Zr(3) связи с межатомными расстояниями 2.937 Å. Наикратчайшее Cu-Zr расстояние в кубической шпинели значительно больше и равно 4.304 Å. Это расстояние очень большое для сильных межатомных взаимодействий, в то время как межатомное расстояние Cu(1)-Zr(3) в ромбоэдрической модификации  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  является кратчайшим среди всех длин связей «металл-металл». Отметим, что Zr(1)- и Zr(3)-атомы также образуют [Zr(1)-Zr(3)] – димеры, но со значительно большим межатомным расстоянием 3.787 Å.

Рис. 2. «Гроздь» [Cu(1)-Zr(3)]-димеров

Образование «гроздьев» [Cu(1)-Zr(3)]-димеров, которые являются молекулоподобными кластерами (металлическими «молекулами»), в  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$  может быть рассмотрено как новый тип самоорганизации атомов в кристаллах. Мы также установили, что имеется всего два вещества среди всех шпинелей, а именно  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuZr}_{1.86(1)}\text{S}_4$ , образующих металлические кластеры, атомы которых входят одновременно в две фрустрирующие подрешетки структуры кристалла. Дальнейшие исследования физических свойств твердых растворов на основе этих веществ, а также изучение их под давлением могут привести к открытию у них необычных физических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-32-60025 мол\_а\_дк

#### Л и т е р а т у р а

1. T. Bitoh, T. Hagino, Y. Seki, S. Chikazawa and S. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1992, 61, 3011.
2. T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, Ki Kumagai and S. Nagata, *Phys Rev B*, 1995, 51(18), 12673.
3. H. Suzuki, T. Furubayashi, G. Cao et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1999, 68, 2495.
4. G. Cao, H. Kitazawa, H. Suzuki, T. Furubayashi, K. Hirata and T. Matsumoto, *Physica C*, 2000, 341–348, 735.
5. G. Cao, T. Furubayashi, H. Suzuki, H. Kitazawa and T. Matsumoto, *Phys. Rev. B*, 64, 214514.
6. M. Itoh, J. Hori, H. Kurisaki et al., *Phys Rev Lett.* 2003. 91, 077001.
7. T. Sekine, K. Uchinokura, H. Iimura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura, *Solid State Commun.* 1984, 51, 187.
8. J. Mahy, D. Colatis, D. Van Dyck, and S. Amelinck, *J. Solid State Chem.*, 1987, 68, 320.
9. P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. Gutmann et al., *Nature*, 2002, 416, 155.
10. T. Furubayashi, H. Suzuki, N. Kobayashi and S. Nagata. *Solid State Communications*, 2004, 131, 505.
11. R. Plumier, M. Sougi and M. Lecomte, *Phys.Lett.* 1977, 60A, 341.
12. M. Isoda and S. Mori, *Magnetic J. Phys. Soc. Jpn.*, 2000, 69, 1509.
13. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1956, 102, 1008.
14. L. Trighet and J. Rouxel, C.R. Acad. Sc. Ser. C, Sci. Chim., 1968, 267, 1322.
15. Dong Y, McGuir M. A., Yun H. and DiSalvo F.J. *J. Solid State Chem.*, 2010, 183, 606.
16. N. Soheilnia, K. M. Kleinke, E. Dashjav, H. L. Cuthbert, J. E. Greedan and H. Kleinke, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 6473.
17. M.V. Talanov, V.B. Shirokov and V.M. Talanov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 10600-6
18. О.В. Ковалев Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 155 с.
19. V.M. Talanov and V. B. Shirokov, *Acta Crystallogr.*, 2012, A68, 595.
20. V. M. Talanov and V. B. Shirokov, *Acta Crystallogr.*, 2014, A70, 49.
21. V. M. Talanov, V. B. Shirokov and M. V. Talanov, *Acta Crystallogr.*, 2015, A71, 301.
22. В. М. Таланов, М. В. Таланов, В. Б. Широков, *Кристаллография*, 2014, 59, 718.
23. V. M. Talanov and, A. A. Mukovnin, *Eur. Phys. J.*, 2013, 86, 448.
24. A. A. Mukovnin and V. M. Talanov, *Eur. Phys. J.*, 2014, 87, 34.
25. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, Г. М. Чечин, *Физ. Мет. Металловед.*, 1986, 62, 847.
26. В. М. Таланов, В. Б. Широков, *Кристаллография*, 2013, 58, 296.
27. V. M. Talanov and V. B. Shirokov, M. V. Talanov. *Acta Cryst.* 2015. A71. 301-318.
28. M. V. Talanov, V. B. Shirokov and V. M. Talanov. *Acta Cryst.* (2016). A72. 222–235

#### References

1. T. Bitoh, T. Hagino, Y. Seki, S. Chikazawa and S. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1992, 61, 3011.
2. T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, Ki Kumagai and S. Nagata, *Phys Rev B*, 1995, 51(18), 12673.
3. H. Suzuki, T. Furubayashi, G. Cao et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1999, 68, 2495.
4. G. Cao, H. Kitazawa, H. Suzuki, T. Furubayashi, K. Hirata and T. Matsumoto, *Physica C*, 2000, 341–348, 735.
5. G. Cao, T. Furubayashi, H. Suzuki, H. Kitazawa and T. Matsumoto, *Phys. Rev. B*, 64, 214514.
6. M. Itoh, J. Hori, H. Kurisaki et al., *Phys Rev Lett.* 2003. 91, 077001.
7. T. Sekine, K. Uchinokura, H. Iimura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura, *Solid State Commun.* 1984, 51, 187.
8. J. Mahy, D. Colatis, D. Van Dyck, and S. Amelinck, *J. Solid State Chem.*, 1987, 68, 320.
9. P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. Gutmann et al., *Nature*, 2002, 416, 155.
10. T. Furubayashi, H. Suzuki, N. Kobayashi and S. Nagata. *Solid State Communications*, 2004, 131, 505.
11. R. Plumier, M. Sougi and M. Lecomte, *Phys.Lett.* 1977, 60A, 341.
12. M. Isoda and S. Mori, *Magnetic J. Phys. Soc. Jpn.*, 2000, 69, 1509.
13. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1956, 102, 1008.
14. L. Trighet and J. Rouxel, C.R. Acad. Sc. Ser. C, Sci. Chim., 1968, 267, 1322.
15. Dong Y, McGuir M. A., Yun H. and DiSalvo F.J. *J. Solid State Chem.*, 2010, 183, 606.
16. N. Soheilnia, K. M. Kleinke, E. Dashjav, H. L. Cuthbert, J. E. Greedan and H. Kleinke, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 6473.
17. M.V. Talanov, V.B. Shirokov and V.M. Talanov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 10600-6
18. O.V. Kovalev. Irreducible representations of space groups. Kiev: AS Pub. USSR, 1961. 155 p.
19. V.M. Talanov and V. B. Shirokov, *Acta Crystallogr.*, 2012, A68, 595.
20. V. M. Talanov and V. B. Shirokov, *Acta Crystallogr.*, 2014, A70, 49.
21. V. M. Talanov, V. B. Shirokov and M. V. Talanov, *Acta Crystallogr.*, 2015, A71, 301.
22. V. M. Talanov, M. V. Talanov and, V. B. Shirokov, *Crystallogr. Rep.*, 2014, 59, 650.
23. V. M. Talanov and, A. A. Mukovnin, *Eur. Phys. J.*, 2013, 86, 448.
24. A. A. Mukovnin and V. M. Talanov, *Eur. Phys. J.*, 2014, 87, 34.
25. V. P. Sahnenko, V. M. Talanov and G. M. Chechin, *Fiz. Met. Metalloved.*, 1986, 62, 847.

26. V. M. Talanov and V. B. Shirokov, *Crystallogr. Rep.*, 2013, 58, 314.

27. V. M. Talanov and V. B. Shirokov, M. V. Talanov. *Acta Cryst.* 2015. A71. 301-318.

28. M. V. Talanov, V. B. Shirokov and V. M. Talanov. *Acta Cryst.* (2016). A72. 222–235

**Talanov M.V., Talanov V.M., Shirokov V.B.**  
**ATOMIC ORDERING IN THE STRUCTURE OF**  
**CuZr<sub>1.86(1)</sub>S<sub>4</sub>**

*The results of the group-theoretical analysis of the rhombohedral thiospinel CuZr<sub>1.86(1)</sub>S<sub>4</sub> are presented. The existence of atomic clusters [Cu (1) -Zr (3)], which have been termed "cluster" dimers, has been observed.*

**Keywords:** *group-theoretical analysis, atomic ordering, clusters.*

**Таланов Михаил Валерьевич**, к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** tmikle-man@mail.ru

**Таланов Валерий Михайлович**, д.х.н., профессор кафедры общей химии и технологии силикатов Южно-Российского государственного университета им. А.М. Платова.

**E-mail:** valtalanov@mail.ru

**Широков Владимир Борисович**, д.ф.-м.н., профессор кафедры нанотехнологий физического факультета Южного федерального университета.  
**E-mail:** shirokov-vb@rambler.ru

**Talanov Mikhail Valerevich**, Ph.D., scientific employee of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies, Research Institute of Physics, Southern Federal University.

**E-mail:** tmikle-man@mail.ru

**Talanov Valery Mikhailovich**, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of General Chemistry and Technology of Silicates of the South Russian State University. A.M. Platova.

**E-mail:** valtalanov@mail.ru

**Shirokov Vladimir Borisovich**, Doctor of Physics and Mathematics, Professor of the Department of Nanotechnology, Faculty of Physics, Southern Federal University.

**E-mail:** shirokov-vb@rambler.ru

**Рецензент: ГутькоЮ.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 27.03.2017*

УДК 539.4, 539.3

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДВОЙНИКОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИ В ПРИБЛИЖЕНИИ РОЙССА

Токий Н.В., Токий В.В.

## THE ACTIVATION ENERGY OF TWINNING FOR COPPER BY REUSS APPROXIMATION

Tokiy N.V., Tokiy V.V.

*The formation of twins can significantly affect the plasticity and strength of materials. The possibility of applying the two-component model of single-phase hybrid materials to explain anomalous temperature dependence of elasticity moduli of copper with a submicrocrystalline structure has been discussed. An analysis has been performed based on previously existing experimental data. A twinning mechanism of changing the crystallite orientation has been proposed. Master Twinning Curve (MTC) was proposed to obtain the twinning activation energy. The apparent activation energy for the MTC of densification are determined by minimising mean residual squares (MRS) method. The curves for different heating rates are not converging. Now a new value of activation energy is chosen and the calculation is repeated. The MRS gives for the various values of activation energy. The activation energy for twinning for the copper with an ultrafine-grained (nano- and submicroscopic) structure was found to be 0,127 eV in the Reuss approximations.*

**Keywords:** Twinning; Kinetics; Activation Energy, Master Twinning Curve, ultrafine-grained Copper, hybrid material, anomalous temperature dependence of elasticity

**1. Introduction.** The change in the elastic properties of copper with temperature continuously attracts the attention of researchers. First, the interest has a purely fundamental quantum-mechanics character and was concentrated on high-quality single crystals at temperatures below room temperature approaching a liquid-helium temperature [1]. Then, along with the fundamental interest, applied interest appears, and this fact led to the necessity of measurements on such single crystals but at temperatures higher than room temperature [2].

The observed decrease in the elastic modulus with increasing temperature agreed with the physical concepts on weakening the interatomic interaction. However, the transition to studies of copper with an ultrafine-grained (nano- and submicroscopic) structure provided by its unusual mechanical and physical properties revealed the regions of anomalous temperature dependence of the elastic properties, namely, an increase in the elasticity modulus with temperature [3]. Three possible mechanisms (internal stresses, lattice deformations and boundary elastic modulus) were considered in [3] and an analysis of the estimations performed based on these mechanisms led to

conclusion that further experimental and theoretical studies of this effect are necessary. As noted in [4], a specific mechanism of this phenomenon is not yet completely understood, although there are significant numbers of reports devoted to these studies.

In the approach of hybrid materials research [5] in [6-8], we proposed:

1) a single-phase two-component hybrid model for the examination of the temperature dependence of the elastic properties of materials and HCC, particularly copper;

2) a twinning mechanism responsible for the anomalous temperature dependence of the shear modulus of ultra fine copper.

However, the activation energy of the process responsible for the anomalous temperature dependence of the shear modulus in [6-8] has not been evaluated. Therefore, the aim of this study was to determine the activation energy of this process, using the experimental data from [4] on the effect of the heating rate to changes in shear modulus.

**2. Theory.** In terms of the proposed model, we will distinguish the components with different crystallographic orientations along the axis of the sample. The first component goes out on the cross section of the sample by plane 111, and the second component goes out by plane 100. The values of Yong's modulus  $E$  and shear modulus  $G$  denoted here as  $M$  are within known Voigt and Reuss limits [6-9].

The composed modulus can be estimated more correctly (e.g., [9]), but, for simplicity, we will restrict here by the foregoing consideration in the Reuss approximation.

When obtaining the upper limits of the moduli, it is postulated that both hybrid components have the same stress under load, and the deformation is calculated by averaging local deformations over the volume; then, the composed modulus is determined by relationship

$$M_L(T) = \frac{M_{100}(T)M_{111}(T)}{M_{111}(T)f^R(T) + M_{100}(T)(1 - f^R(T))} \quad (1)$$

where  $f^R(T)$  is the volume fraction of the component with orientation 100;  $1 - f^R(T)$  is the volume fraction of the component with orientation 111;  $M_{100}(T)$  and  $M_{111}(T)$  are the temperature dependences of the elastic moduli of a single crystal in directions 100 and 111, respectively.

Therefore, the volume fraction  $f$  the hybrid component with orientation 100 can be found in the Reuss approximation from Eq. (1)

$$f^R(T) = \frac{M_{100}(T)(M_{111}(T) - M(T))}{M(T)(M_{111}(T) - M_{100}(T))} \quad (2)$$

where  $M(T)$  is the experimental temperature dependence of corresponding elastic modulus of the hybrid.

The volume fraction of the hybrid component with orientation 111 can be found in the Reuss approximation as  $1 - f^R(T)$ .

The described temperature changes in the volume fractions of the components of a single phase hybrid material can be physically explained by the formation of annealing twins [10] with the transformation matrix [11]

$$Q = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

transforming indices of the family of planes ( $hkl$ ) the "old" crystallite to indices of the family ( $h'k'l'$ ) of "new" crystallite, which are represented in matrix form

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

**3. Experimental** from [4]. The influence of temperature on shear modulus and internal friction in ultrafine-grained copper processed by equal channel angular pressing (ECAP) was investigated in the temperature range from 150 to 520 K. Acoustic measurements were performed on the inverted torsion pendulum at the frequencies of 18 and 45 Hz. An irreversible shear modulus increase and a concurrent decrease in sound attenuation were observed in the temperature region from 350 to 450 K on the first heating of specimens.

The temperature dependence of the shear modulus of the samples at two heating rates are shown in Fig. 1. from [4] ( temperature rate 0.5 K/min) and Fig. 3. from [4] ( temperature rate 1.05 K/min).

**4. Results and analysis.** The changes in the volume fractions of the components calculated by Eqs. (2) are shown in Fig. 1. In these calculations, we used experimental data for the shear modulus of copper  $G(T)$  from [4]. The temperature dependence of the shear modulus of the copper single crystal in direction 100  $G_{100}(T)$  identical to the temperature dependence of the elasticity constant  $c_{44}(T)$  was taken from [2]. The temperature dependence of the shear modulus of the copper single crystal in direction 111  $G_{111}(T)$  was calculated by formula

$$G_{111}(T) = \frac{3G_{100}(T)[c_{11}(T) - c_{12}(T)]}{[c_{11}(T) - c_{12}(T) + 4G_{100}(T)]}$$

where  $c_{11}(T)$  and  $c_{12}(T)$  are the elasticity constants from [2].

Fig. 1. Changes in the volume fractions of high-modulus components of pure copper during the first heating [4] calculated in the Reuss approximations by Eq. (2)

The curves have the familiar sigmoidal shape and generally shifted to higher temperatures with increasing heating rate.

We assume that relationship between  $f^R$  and  $\log[\Theta(t, T(t))]$ , i.e. an S-shape curve, is the Master Twinning Curve (MTC), acting by analogy with [12-16].

For the Master Twinning Curve approach, the measured volume fraction of the component is plotted as a function of the right-hand side, denoted by  $\Theta$ .

$$\Theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (3)$$

where  $Q$  is the apparent activation energy for twinning,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the absolute temperature,  $t$  is the time.

For the construction of MTC, the integral of Eq. (3) and the experimental volume fraction of the component should be known.

The apparent activation energy for the MTC of densification are determined by minimising mean residual method. The mean residual used is defined as follows [13]:

$$MRS = \sqrt{\frac{1}{N(f_f - f_i)} \int_{f_i}^{f_f} \sum_{m=1}^N \left[ \frac{\Theta_m}{\Theta_{avg}} - 1 \right]^2 df},$$

where  $m$  is the dummy variable for summation,  $N$  is the number of experimental data,  $\Theta_{avg}$  is the average value

of work of twinning at volume fraction of the component for  $m_{th}$  experiment,  $\Theta_m$  is the work of twinning for  $m_{th}$  experiment, and  $f_i$  is the initial volume fraction of the component, and  $f_f$  is the final volume fraction of the component, respectively.

The standard statistical approach to evaluating the scatter of experimental data is the minimization of MRS.

It can be seen that the curves for different heating rates are not converging. Now a new value of activation energy is chosen and the calculation is repeated. Convergence occurs the best at around 0,127 eV. Fig. 2 gives the mean residual squares (MRS) for the various values of activation energy and the minimum has been found to be for 0.127 eV.

Fig. 2. MTC was used to obtain the twinning activation energy: mean of residual squares versus activation energy. Minimum occurs at ~0,127 eV

**5. Conclusions.** We proposed a possible mechanism of changing the elastic properties explaining anomalous temperature dependence of elastic shear moduli of copper by the formation of annealing twins.

The densification behavior and kinetics of twinning of the above was evaluated using internal friction in ultrafine-grained copper processed by equal channel angular pressing (ECAP) with constant heating rate experiments. To evaluate the activation energy of twinning, a MTC approach has been used. The activation energy for twinning for the above material was found to be 0.127eV.

#### References

- Overton W. C., Gaffney Jr. and J. *Phys. Rev.* **98**, 969. (1955) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.98.969>
- Chang Y. A. and Himmel L. *J. Appl. Phys.* **37**, 3567. (1966) <http://dx.doi.org/10.1063/1.1708903>
- Akhmadeev N. A., Kobelev N. P., Mulyukov R. R., Soifer Y. M. and Valiev R. Z. *Acta metall. mater.*, **41** (4), 1041-1046. (1993) doi: 10.1016 / 0956-7151 (93) 90153-J
- Kobelev N., Kolyvanov E., and Y. Estrin, Y. *Acta Mater.* **56**, 1473. (2008). doi:10.1016/j.actamat.2007.11.034
- Ashby M. F. *Materials Selection in Mechanical Design*, 4th ed. (Elsevier, Amsterdam). (2011)
- Tokiy N.V., Tokiy V.V., Pilipenko A. N., Pismenova N. E. *Physics of the Solid State*, **56**, No. 5, pp.

1002–1005. (2014)

- Tokiy N.V., Tokiy V.V., Pilipenko A. N., Pismenova N. E. *Fiz. Tverd. Tela*, **56**, No. 5, pp. 966–969. (2014)
- N. V. Tokiy, A. N. Pylypenko, and V. V. Tokiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 8: 1129—1143 (2014)
- Hill R. W., *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A* **65**, 349. (1952).
- Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison–Wesley, New York). (1959)
- Kelly A. and Grows G., *Crystallography and Defects in Crystals* (Longman, London). (1970)
- Su H., Johnson D.L. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 3211–3217. (1996)
- Park S.J., German R.M. *Int. J. Materials and Structural Integrity*, 1 128. (2007)
- Chu M.-Y., Rahaman M.N., De Jonghe L.C., Brook R.J. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, N 6, pp. 1217-1225. (1991)
- Shao W.Q., Chen S.O., Li D, Cao H.S., Zhang Y.C., Zhang S.S. *Science of Sintering*, **40**, pp. 251-261(2008)
- Pouchly V., Maca K., *Science of Sintering*, **42**, pp. 25-32(2010)

#### Литература

- Overton W. C., Gaffney Jr. and J. Temperature Variation of the Elastic Constants of Cubic Elements. I. Copper. *Phys. Rev.* **98**, 969. (1955) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.98.969>
- Chang Y. A. and Himmel L. Temperature

Dependence of the Elastic Constants of Cu, Ag, and Au above Room Temperature. *J. Appl. Phys.* **37**, 3567. (1966) <http://dx.doi.org/10.1063/1.1708903>

3. Akhmadeev N. A., Kobelev N. P., Mulyukov R. R., Soifer Y. M. and Valiev R. Z., The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure. *Acta metall. mater.*, **41** (4), 1041-1046. (1993) doi: 10.1016/0956-7151(93)90153-J

4. Kobelev N., Kolyvanov E., and Y. Estrin, Y. (2008) Temperature dependence of sound attenuation and shear modulus of ultra fine grained copper produced by equal channel angular pressing. *Acta Mater.* **56**, 1473. doi:10.1016/j.actamat.2007.11.034

5. Ashby M. F. *Materials Selection in Mechanical Design*, 4th ed. (Elsevier, Amsterdam). (2011)

6. Tokiy N.V., Tokiy V.V., Pilipenko A. N., Pismenova N. E. *Physics of the Solid State*, **56**, No. 5, pp. 1002–1005. (2014)

7. Н. В. Токий, В. В. Токий, А. Н. Пилипенко, Письменова Н.Е. ФТТ, **56**, No. 5, pp. 966–969. (2014)

8. Н. В. Токий, А. Н. Пилипенко, В. В. Токий. *Металлофизика и новейшие технологии*, т. 36, N8, с. 1129-1143 (2014)

9. Hill R. W., *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A* **65**, 349. (1952).

10. Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison–Wesley, New York). (1959)

11. Kelly A. and Grows G., *Crystallography and Defects in Crystals* (Longman, London). (1970)

12. Su H., Johnson D.L., Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 3211–3217. (1996)

13. Park S.J., German R.M. Master Curves Based on Time Integration of Thermal Work in Particulate Materials. *Int. J. Materials and Structural Integrity*, **1** 128. (2007)

14. Chu M.-Y., Rahaman M.N., De Jonghe L.C., Brook R.J. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, N 6, pp. 1217-1225. (1991)

15. Shao W.Q., Chen S.O., Li D, Cao H.S., Zhang Y.C., Zhang S.S. *Science of Sintering*, **40**, pp. 251-261(2008)

16. Pouchly V., Maca K., *Science of Sintering*, **42**, pp. 25-32(2010)

**Токий Н.В., Токий В.В.**  
**ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДВОЙНИКОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИ В ПРИБЛИЖЕНИИ РОЙССА**

*Образование двойников может существенно влиять на пластичность и прочность материалов. Обсуждается*

*возможность применения двухкомпонентной модели однофазных гибридных материалов для объяснения аномальной температурной зависимости модулей упругости меди с субмикроструктурной структурой. Анализ был выполнен на основе ранее существовавших экспериментальных данных. Предложен механизм двойникования изменения ориентации кристаллитов. Для получения энергии активации двойникования была предложена Master Twinning Curve (MTC). Кажущуюся энергию активации для MTC определяют путем минимизации методом наименьших квадратов (MRS). Кривые для разных скоростей нагрева не сходятся. Потом выбирается новое значение энергии активации, и вычисление повторяется. MRS дает различные значения энергии активации. В приближении Ройсса энергия активации двойникования для меди со сверхмелкозернистой (нано- и субмикроскопической) структурой составила 0,127 эВ.*

**Ключевые слова.** *Двойникование, Кинетика; Энергия активации, Master Twinning Curve, ультрамелкозернистая медь, гибридный материал, аномальная температурная зависимость упругости.*

**Токий Наталья Валентиновна** к.ф.-м.н., научный сотрудник, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк  
**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Токий Валентин Владимирович** д.ф.-м.н., профессор, старший научный сотрудник, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк  
**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Natalya Tokiy** PhD, Researcher, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, Donetsk  
**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Valentine Tokiy** Doctor of Science, Professor, Senior Researcher, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, Donetsk  
**E-mail:** nvt1976@mail.ru

**Рецензент: Гутько Ю.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 27.03.2017*



УДК 535.126.4

## ЦЕНТРЫ ЭПР ИОНОВ Ni В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )

Харченко Е.И., Чаленко А.В.

## CENTERS EPR OF IONS Ni IN SYNTHETIC CRYSTALS OF BERYL ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )

Kharchenko E.I., Chalenko A.V.

*Методом ЭПР изучены центры ионов Ni в синтетических кристаллах берилла, появляющиеся после  $\gamma$ -облучения. Определены параметры спинового гамильтониана этих центров, определено число эквивалентных комплексов для каждого центра, установлены валентности и координация ионов никеля, указаны возможные схемы замещения.*

**Ключевые слова:** спиновый гамильтониан, g-фактор, ромбическая симметрия, крамерсов дублет.

**Постановка проблемы.** Интерес к исследованию кристаллов берилла обусловлен следующими причинами. Во-первых, хорошие механические и оптические свойства, химическая стабильность и определенные спектроскопические характеристики выдвигают их как перспективные материалы для квантовой электроники. Во-вторых, окрашенные разновидности берилла являются драгоценными камнями и используются в ювелирной промышленности. В связи с этим стоит задача получения кристаллов берилла с заданными свойствами. Для этого необходимо иметь детальную информацию о форме вхождения примесных ионов в структуру кристалла, их валентность, координацию, иметь данные об энергетических спектрах.

**Цель статьи.** Предлагаемая работа посвящена изучению методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) синтетических кристаллов берилла, активированных никелем с целью выяснения валентного состояния и координации примесных ионов Ni.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Химический состав берилла ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа

$R6/mcc=D_{6h}^2$ ; параметры ячейки  $a_0=9,2088 \text{ \AA}$ ,  $c_0=2.1987 \text{ \AA}$  [1]. В структуре выделяются гексагональные кольца образованные шестью кремнекислородными тетраэдрами. Каждый атом алюминия окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими шести кремний-кислородным тетраэдрам. Атомы берилла находятся в кислородных тетраэдрах, располагающихся в слоях между кольцами и стягивают их.

Методом ЭПР ранее в берилле изучены центры ионов группы железа как в природных, так и в искусственных образцах. Изучены центры  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}_2^+$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , определены параметры спектров ЭПР этих центров, валентность, координация [2,3,4].

Показано, что эти ионы в основном замещают  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрическом окружении, но могут находиться в других валентных состояниях и замещать  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , а также располагаться в структурных каналах, характерных для структуру берилла.

**Материалы и результаты исследования.** Методом ЭПР было проведено исследование искусственных кристаллов берилла с примесью Ni, выращенных из раствора в расплаве при 900-1150<sup>0</sup>С. В необлученных кристаллах спектров ЭПР ионов никеля не обнаружено. После облучения кристаллов  $\gamma$ -лучами ( $\text{Co}^{60}$ ,  $10^7$  рад, 300 К) в спектре ЭПР ( $\nu=9,3$  ГГц,  $T=77$  К) наблюдается ряд новых линий различной интенсивности.

При ориентации кристалла в магнитном поле  $H \parallel$  С наблюдалось три линии, одна из которых на порядок более интенсивна по сравнению с другими (рис. 1), g – факторы имеют значения:

$A - g = 2,103 \pm 0,001$ ,  $B - g = 2,198 \pm 0,001$ ;  $C - g = 2,542 \pm 0,001$ .

Рис. 1. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного синтетического берилла с примесью Ni (H || C, T = 77 K,  $\nu = 9,3$  ГГц)

**Центр А.** В произвольной ориентации кристалла относительно магнитного поля линия А распадается на три, что свидетельствует о существовании трех сопряженных систем АЦ ( $K_M=3$ ), развернутых относительно друг друга в плоскости (0001) на  $120^\circ$ , т.е. центр имел три эквивалентных комплекса осями z, y, x, совпадающими с осями  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$  и  $[0001]$  кристалла соответственно.

Спектр ЭПР центра описывался спиновым гамильтонианом ромбической симметрии

$$\hat{H} = \beta(g_z H_z \hat{S}_z + g_y H_y \hat{S}_y + g_x H_x \hat{S}_x) \quad (1)$$

с  $S = \frac{1}{2}$  и g – факторами, приведенными ниже

$$g_z = 2,103 \pm 0,001, \quad g_y = 2,116 \pm 0,001; \quad g_x = 2,463 \pm 0,001.$$

Угловая зависимость линий ЭПР (рис.2) аналогично угловой зависимости линий ЭПР иона  $Cu^{2+} \rightarrow Ve^{2+}$  [5].

а)

б)

Рис. 2: а) угловая зависимость линий ЭПР центра А ( $Ni^+, 3d^9$ ) в плоскости  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ ; б) угловая зависимость линий ЭПР центра А ( $Ni^+, 3d^9$ ) в плоскости  $(01\bar{1}0)$ .

Единственной позицией в структуре берилла, отвечающей такой симметрии, является позиция  $Ve^{2+}$ . Таким образом, анализ параметров спектра ЭПР и угловой зависимости линий этого центра показывает, что спектр центра является характерным для иона  $3d^9$  в тетраэдрическом окружении и обусловлен ионом  $Ni^+ (3d^9)$  в позиции  $Ve^{2+}$ .

**Центр В.** Малоинтенсивный центр  $sg_C=2,196$  имел шесть эквивалентных, но различно ориентированных в элементарной ячейке комплексов и описывался спиновым гамильтонианом ромбической симметрии (1) с эффективным спином  $S = \frac{1}{2}$ . Одна из трех осей центра «у» была общей и совпадала с осью кристалла  $[01\bar{1}0]$ , остальные находились в плоскости  $(01\bar{1}0)$ . Параметры спектра

$$g_z = 2,287 \pm 0,001, \quad g_y = 2,196 \pm 0,001; \quad g_x = 2,124 \pm 0,001.$$

В плоскости  $(01\bar{1}0)$  спектр центра В состоит из четырех линий с кратностью вырождения 1:2:2:1, в плоскости  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  – из трех линий с кратностями вырождения 2:2:2. По осям  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[01\bar{1}0]$  наблюдается по две линии с соотношением кратностей соответственно 2:4 и 4:2. Подобные угловые зависимости характерны для АЦ с симметрией  $C_2$  и осью  $C_2 \parallel [01\bar{1}0]$ .

На рис.3 показана угловая зависимость линий ЭПР этого центра в плоскостях  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  и  $(01\bar{1}0)$ . Сплошные линии получены теоретически. Единственно возможной позицией с такой симметрией является междуузельная позиция «к». Таким образом, изучение угловой зависимости линий ЭПР центра В (рис. 3.) и параметров спектра ЭПР позволяет сделать вывод, что наблюдаемый центр обусловлен ионом  $Ni^+$  в междуузельной позиции «к».

Поскольку позиция «к» находится в плоскости Al – Ve – Al (координаты позиции «к» – x, 2x, 1/4) и

выделенной осью является ось  $y[01\bar{1}]$  (т.е. направление  $Be$ ), можно сделать вывод, что примесный ион, ответственный за спектр «В»,

находится на линии  $Al - Be$ . Возможные схемы компенсации:

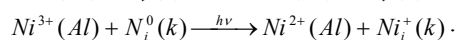
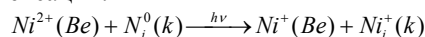


Рис. 3. Угловая зависимость линий ЭПР центра В ( $Ni_{10}^+$ ) в плоскостях  $(01\bar{1}0)$  и  $(2\bar{1}\bar{1}0)$

**Центр С.** Угловая зависимость центра С ( $g_c=2,542$ ) свидетельствует о существовании трех эквивалентных комплексов ( $K_M=3$ ).

Спектр этого центра также описывался спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с  $S = \frac{1}{2}$ . Из-за малой интенсивности центра и большой ширины линий определить истинный спин центра не удалось. Наличие трех сопряженных систем АЦ ( $K_M=3$ ) и совпадение направлений осей центра с кристаллографическими позволяет предположить, что спектр центра обусловлен ионом  $Ni^{3+}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) в позиции  $Be^{2+}$ .

Основным орбитальным состоянием иона с конфигурацией  $3d^7$  в поле тригональной симметрии является орбитальный спиглет  $\Gamma_2$ , но остается четырехкратное вырождение по спину ( $S = \frac{3}{2}$ ). Основной спиновый квартет аналогичен квартету иона  $Cr^{3+}$  в поле октаэдрической симметрии, но  $g$ -фактором большим, чем  $g_s$ .

В кристаллических полях симметрии ниже, чем октаэдрическая (тригональная, тетрагональная, ромбическая), спиновый квартет расщепляется на два крамеровских дублета, расщепление между которыми может достигать значительной величины.

Таким образом, основным состоянием является крамеров дублет. В магнитном поле он расщепляется и наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен переходами между нижними его уровнями ( $D \gg h\nu$ ).

Другим возможным вариантом может быть  $Ni^+$  в позиции «g».

**Выводы.** Таким образом, изучены спектры ЭПР ионов  $Ni$  в берилле, появляющиеся после  $\gamma$ -облучения. Установлено три типа центра: наиболее интенсивный  $Ni_4^+$ , обусловленный ионом  $Ni^+$  в позиции  $Be^{2+}$ , мало интенсивный центр  $g_c=2,198$ , обусловленный ионом  $Ni^+$  ( $K_M=6$ ) в междоузельной позиции «к», и малоинтенсивный центр  $g_c=2,542$  ( $K_M=3$ ), обусловленный предположительно, ионом

$Ni^{3+}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) в позиции  $Be^{2+}$  либо  $Ni^+$  в позиции «g» ( $K_M=6$ ) между двумя  $BeO_4$ -тетраэдрами.

Оценка концентрации наблюдаемых ионов  $Ni$  по спектрам ЭПР (~10-15% от общего содержания  $Ni$ ) позволяет считать, что в основном никель замещает в берилле октаэдрические ( $Ni^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) и тетраэдрические ( $Ni^{2+}$ ) позиции.

#### Литература

1. Morosin B. Structure and Therman Expansion of Beryl. - Acta Cryst., 1972, B.28, p. 1899 -1903.
2. Geusic I. E., Peter M., Schulz - du - Bois O. E. Paramagnetic resonance spectrum of  $Cr^{3+}$  in emerald. Bell. System. // Technical J., 1959, v. 38, p. 291-296.
3. Солнцев В.П., Харченко Е.И., Букин Г.В. и др. Исследование микроизоморфных замещений в природных и синтезированных бериллах. / В кн.: Исследование по экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 39 – 57.
4. Солнцев В. П., Харченко Е. И., Лебедев А. С., Кляхин В. А., Ильин А. Г., Природа центров окраски и ЭПР берилла, активированного марганцем. // Журн. прил. спектр., 1981. т. 34, вып. 1. – С. 144-149.
5. Солнцев В.П., Лебедев А.С., Павлюченко В.С., Кляхин В.А. Центры меди в искусственном берилле. – Физ.твёрдого тела, 1976. – С. 1396-1398.

#### References

1. Morosin B. Structure and Therman Expansion of Beryl. - Acta Cryst., 1972, B.28, p. 1899 -1903.
2. Geusic I. E., Peter M., Schulz - du - Bois O. E. Paramagnetic resonance spectrum of  $Cr^{3+}$  in emerald. Bell. System. // Technical J., 1959, v. 38, p. 291-296.
3. Solntsev V. P., Kharchenko E. I., Bukin G. V. et al. Study mikrosomalna substitutions in natural and synthetic beryls. / In kN.: A study on experimental Mineralogy. – Novosibirsk: Nauka, 1978. – S. 39 – 57.
4. Solntsev V.P., Kharchenko E.I., Lebedev A.S., Klyachin V.A., Ilyin A.G., Nature of color centers and EPR of beryl, activated by manganese. // Sib. ADJ. range., 1981. vol. 34, issue. 1. – Pp. 144-149.
5. Solntsev V.P., Lebedev A.S., Pavlyuchenko, V.S., Klyachin V.A. Centres of copper in the artificial beryl. – NAT. solids, 1976. – P. 1396-1398.

**Kharchenko E.I., Chalenko A.V.**  
**CENTERS EPR of IONS Ni IN SYNTHETIC CRYSTALS of BERYL ( $A_{12}B_{e3}Si_6O_{18}$ )**

*By the EPR method studied ions Ni centers in synthetic beryl crystals appearing after  $\gamma$ -irradiation. The parameters of the spin Hamiltonian of these centres, determined by the number of equivalent units for each centre, with valence and coordination ions of Nickel and the possible equivalent circuits.*

**Key words:** spin Hamiltonian, the g-factor of orthorhombic symmetry, doublet of Kramers.

**Харченко Евгений Иванович** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии

Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Evgeniy Kharchenko** candidate of physical and mathematical Sciences, associate Professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University.

**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Anzhelika Chalenko** candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University.

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.,** д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 22.03.2017*

УДК 538.956

**ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ЧАСТЬ 1.  $\text{BiFeO}_3$  С КРУПНОРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd**

**Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Гринь П.Г.**

**BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 1.  $\text{BiFeO}_3$  WITH LARGE-SIZED REES La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd**

**Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Grin P.G.**

*Исследованы кристаллическая структура, а также диэлектрические свойства магнитоэлектрических твердых растворов вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd;  $x = 0.05-0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ). Проведено уточнение симметрии объектов, концентрационных и температурных интервалов, в которых наблюдаются фазовые переходы, построены концентрационные фазовые диаграммы для всех исследованных объектов. Установлены закономерности формирования изученных свойств объектов.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, мультиферроики, феррит висмута, фазовый состав, диэлектрические свойства

**Введение.** К сегнетомагнетикам на основе феррита висмута приковано много внимания как со стороны исследователей, так и со стороны индустрии в связи с сочетанием в них как магнитного ( $T_N \sim 643$  К), так и сегнетоэлектрического ( $T_C \sim 1083$  К) упорядочений [1]. Обзор публикаций, связанных с исследованием мультиферроиков вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ , показал значительный разброс данных, касающихся как симметрии объектов, так и концентрационных и температурных интервалов, в которых наблюдаются фазовые переходы (ФП). При этом анализ существующих данных позволил выявить следующие корреляционные связи. В ряду La-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd в ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ , изготовленных твердофазным синтезом, четко прослеживается связь между величиной ионного радиуса и концентрацией РЗЭ, при которой ромбоэдрическая (Рэ) фаза становится неустойчивой, уменьшение ионного радиуса сдвигает область сосуществования Рэ и ромбической (Р) фаз в сторону меньших концентраций РЗЭ. Ионные радиусы  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$  равны, соответственно, 1.04, 1.00, 0.99, 0.97, 0.97, 0.94 Å по Белову-Бокию. В [2] установлено, что в твердых растворах (ТР)  $\text{Bi}_x$

$\text{La}_x\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  первая морфотропная область (МО), в которой сосуществуют Рэ и Р<sub>1</sub> фазы расположена, соответственно, в интервалах  $0.16 < x < 0.18$  и  $0.14 < x < 0.16$ , последний интервал совпадает с данными [3]. При замещении  $\text{Nd}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+3}$  Рэ и Р<sub>1</sub> фазы сосуществуют в ТР с  $x=0.15$ , [4], при замещении  $\text{Sm}^{+3}$  и  $\text{Eu}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+3}$  смесь Рэ и Р<sub>1</sub> фаз расположена в интервале  $0.10 < x < 0.15$  [5 и наши данные]. При замещении  $\text{Gd}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+3}$  по данным [6] Рэ и Р<sub>2</sub> сосуществуют в ТР с  $x=0.1$ , по нашим данным ТР с  $x=0.09$  уже двухфазный, причем в отличие от [6], где исследовали наночастицы, ромбическая фаза – Р<sub>1</sub> (типа  $\text{PbZrO}_3$ ). Сдвиг устойчивости Рэ фазы к меньшим концентрациям РЗЭ в системах объясняется тем, что в А-подрешетке находятся элементы, которые согласно [7] не образуют ТР замещения или образуют их в очень узком концентрационном интервале. Для образования ТР замещения необходимо, чтобы разность электроотрицательностей ( $\Delta\text{ЭО}$ ) элементов, образующих ТР замещения, не превышала 0.4, а ионные радиусы отличались не больше, чем на 15 %. В системах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$   $\Delta\text{ЭО}$  между Bi и Ln составляет  $\approx 0.8$  по Поллингу и  $\approx 0.6$  по Оллреду [8], а  $\Delta R = 13$  % для  $\text{La}^{+3}$ , 17 % для Pr и Nd, 19 % Sm и Eu, 22 % для  $\text{Gd}^{+3}$ . Таким образом, с уменьшением радиуса редкоземельного иона увеличивается отклонение от условий, необходимых для образования ТР замещения.

Целью настоящей работы является систематизация данных о фазовом составе и диэлектрических свойствах твердых растворов вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) в широком диапазоне концентраций РЗЭ.

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектом выступили керамики состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  РЗЭ- La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd;  $x = 0.05-0.50$ ,  $\Delta x = 0.05 \div 0.10$ . Образцы

получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах синтеза из интервала  $(1000\div 1050)\text{K}$  (в зависимости от состава), и последующее спекание без приложения давления при температурах из интервала  $(1140\div 1240)\text{K}$  (в зависимости от состава).

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Высокотемпературные исследования проводились на автоматическом дифрактометре АДП-1 с гониометром фирмы VEB Freiburger Präzisionsmechanik. Шаг по температуре – переменный: 10–20 град., изотермическая выдержка 10 минут. Экспериментальную ( $\rho_{\text{эксп.}}$ ) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ( $\rho_{\text{рентг.}}$ ) производили по формуле:  $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M/V$ , где  $M$  – вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ( $\rho_{\text{отн.}}$ ) рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{эксп.}}/\rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$ . Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ ) на частотах  $(20\div 2 \cdot 10^6)$  Гц исследовались на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур  $(300\div 900)\text{K}$ .

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Оптимизация режимов синтеза и спекания позволила минимизировать содержание основных балластных примесей  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , образующихся в процессе приготовления как чистого  $\text{BiFeO}_3$ , так и твердых растворов на его основе, до значений менее 5% при сохранении свойственной для  $\text{BiFeO}_3$  ромбоэдрической структуры в довольно широком концентрационном интервале вводимых модификаторов и появлении в случае с Nd, Sm, Eu, Gd моноклинной фазы. Относительная плотность образцов составляла более 90%.

Анализ кристаллической структуры ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  (рис. 1) показал, что практически во всем интервале концентраций La зависимость  $V_{\text{эксп.}}(x)$  не соответствует зависимости  $V_{\text{теор.}}(x)$ , рассчитанной для ТР замещения в А-позиции и имеет три области постоянства (инвариный эффект – ИФ): I –  $0.025 \leq x \leq 0.05$ , II –  $0.075 \leq x \leq 0.20$ , III –  $0.3 \leq x \leq 0.5$  и лишь при  $0.2 < x < 0.3$   $V_{\text{эксп.}}(x)$  соответствует  $V_{\text{теор.}}(x)$ . В области ИЭ I процесс образования ТР замещения тормозится структурной нестехиометрией (дефицитом А-позиций), которая по нашим расчетам составляет не менее 4 % [9-12], здесь существует Рэ фаза. В областях ИЭ II и III расположены МО, в первой сосуществуют Рэ фаза и  $\text{P}_1$  фаза типа  $\text{PbZrO}_3$ , во второй – ромбические фазы  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$  типа  $\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Очевидно, что между МО должна существовать однофазная область  $\text{P}_1$ . Таким образом, фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.50$  имеет следующий вид: Рэ фаза расположена в интервале  $0 \leq x < 0.30$ , фаза  $\text{P}_1$  существует при  $0.05 < x \leq 0.50$ , фаза  $\text{P}_2$  – в интервале  $0.20 < x \leq 0.50$ , две МО – Рэ+ $\text{P}_1$  и  $\text{P}_1$ + $\text{P}_2$  расположены в интервалах  $0.05 < x \leq 0.2$  и  $0.2 < x \leq 0.5$ , соответственно.

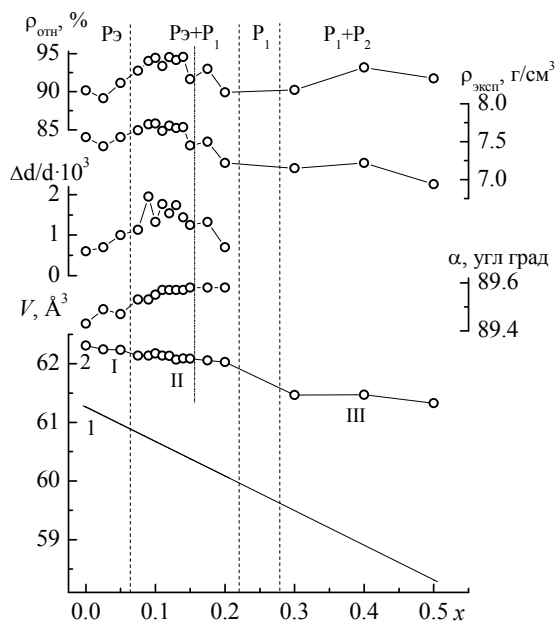


Рис. 1. Зависимости углового параметра  $\alpha$ , теоретического (1) и экспериментального (2) объемов,  $V$ , перовскитовой ячейки, микродеформаций,  $\Delta d/d$ , экспериментальной и относительной плотностей,  $\rho$ , керамик ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  от  $x$ . Пунктирными линиями показана фазовая диаграмма системы

Анализ дифракционных отражений ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  выявил 5 концентрационных областей (см. рис. 2), отличающихся фазовым составом: в интервале  $0 \leq x \leq 0.05$  существует только Рэ фаза, свойственная  $\text{BiFeO}_3$ , в интервале  $0.05 < x \leq 0.075$  расположена область сосуществования Рэ и двух ромбических фаз –  $\text{P}_1$  типа  $\text{PbZrO}_3$  и  $\text{P}_2$  типа  $\text{GdFeO}_3$ , содержание которых не превышает 10-15 %. При  $0.075 < x \leq 0.10$  вновь появляется чистая Рэ фаза, а в интервале  $0.10 < x \leq 0.20$  опять сосуществуют 3 фазы

Рэ,  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$  с явным преобладанием Рэ фазы. В интервале  $0.20 < x \leq 0.30$  Рэ фаза исчезает и вплоть до  $x=0.5$  сосуществуют две  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$  фазы. О появлении с ростом  $x$  Рэ фазы внутри области сосуществования фаз Рэ,  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$  при комнатной температуре до сих пор не сообщалось.

Представленная нами фазовая диаграмма (ФД) системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  существенно отличается от ФД, приведенных в [2, 3].

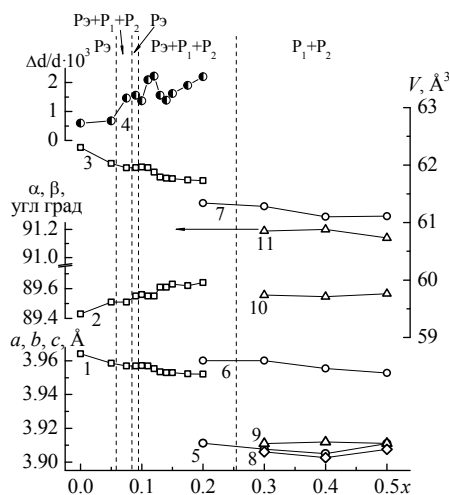


Рис. 2. Зависимости параметров, объема перовскитовой ячейки и микродеформации,  $\Delta d/d$ , твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  от  $x$ : 1, 2, 3- $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  ромбоэдрической ячейки, 5, 6, 7- $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  псевдотетрагональной ячейки (фаза  $\text{P}_1$ ), 8, 9, 10, 11- $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  моноклинной ячейки (фаза  $\text{P}_2$ ), соответственно, 4- $\Delta d/d$ . Пунктирными линиями показана фазовая диаграмма системы

Рентгенофазовый анализ ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  показал (рис. 3) присутствие в образцах с  $x=0.30$  следов фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , остальные ТР представляют собой чистую перовскитную фазу.

Таким образом, в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  в интервале  $0.0 < x < 0.5$  имеют место два фазовых перехода –  $\text{P}_3 \rightarrow \text{P}_1$  и  $\text{P}_1 \rightarrow \text{P}_2$ , локализация фаз:  $\text{P}_3 - 0.00 \leq x < 0.15$ ,  $\text{P}_3 + \text{P}_1 - 0.15 \leq x < 0.20$ ,  $\text{P}_1 - 0.15 < x \leq 0.20$ ,  $\text{P}_1 + \text{P}_2 - 0.20 < x \leq 0.30$ ,  $\text{P}_2 - 0.30 < x \leq 0.50$ .

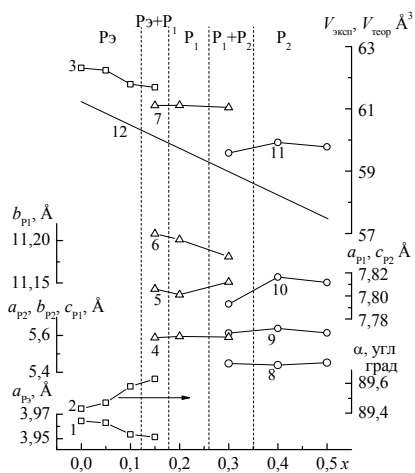


Рис. 3. Зависимости структурных характеристик твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  от  $x$ : 1, 2, 3 – параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , и экспериментальный объем,  $V_{\text{эксп}}$ , перовскитной ячейки Рэ фазы; 4, 5, 6, - параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , элементарной ячейки, 7 -  $V_{\text{эксп}}$  перовскитной ячейки фазы  $\text{P}_1$ ; 8, 9, 10- параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , элементарной ячейки, 11 - объем  $V_{\text{эксп}}$  перовскитной ячейки фазы  $\text{P}_2$ , соответственно, 12 -  $V_{\text{теор}}$  перовскитной ячейки

Рентгенофазовый анализ образцов системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  показал (рис. 4), что беспримесные ТР образуются при  $0.1 < x \leq 0.4$ . Примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  образуются вблизи  $\text{BiFeO}_3$ , относительная интенсивность их сильных линий,  $I_{\text{отн}}=4-8$ , в ТР с  $x=0.5$  появляется соединение со структурой граната  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , ( $I_{\text{отн}}=15$ ). Фазовая диаграмма системы выглядит следующим образом:

Рэ фаза, свойственная  $\text{BiFeO}_3$ , существует в интервале  $0 \leq x < 0.15$ , Р фаза типа  $\text{PbZrO}_3$  (фаза  $\text{P}_1$ ) существует в интервале  $0.05 < x \leq 0.20$ , Р фаза типа  $\text{LnFeO}_3$  (фаза  $\text{P}_2$ ) расположена в интервале  $0.15 < x \leq 0.50$ . Области сосуществования фаз находятся в интервалах:  $0.05 < x \leq 0.10$  – Рэ+ $\text{P}_1$  и  $0.15 < x \leq 0.20$  –  $\text{P}_1$ + $\text{P}_2$ .

Рис. 4. Зависимости параметров, экспериментального и теоретического (прямая линия) объемов перовскитовой ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  от  $x$  и фазовая диаграмма системы: 1, 2, 3-а, а, V ромбоэдрической ячейки, 4, 5, 6 - с, а, V псевдотетрагональной ячейки (фаза  $\text{P}_1$ ), 7, 8, 9, 10-б, а, β, V моноклинной ячейки (фаза  $\text{P}_2$ )

Рентгенофазовый анализ ТР системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  показал (рис. 5), что соединения  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  [13] и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [14], практически всегда присутствующие в феррите висмута и ТР на его основе с малой концентрацией второго компонента, сохраняются до  $x=0.1$ , но интенсивность их сильных линий не превышает 5 %. Беспримесные ТР образуются в интервале  $0.10 < x < 0.30$ , при  $x=0.30-0.50$  на рентгенограммах появляются слабые линии соединения со структурой граната, причем его количество с ростом  $x$  не увеличивается. Это, вероятно, связано с повышением температур синтеза и спекания, способствующим образованию ТР заданного состава. Таким образом, в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

при изготовлении ТР по обычной керамической технологии с указанными технологическими условиями переход из полярной фазы  $\text{R3c BiFeO}_3$  в неполярную  $\text{Pbnm EuFeO}_3$  происходит через промежуточную фазу типа  $\text{PbZrO}_3$ . Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  в интервале  $0.00 \leq x \leq 0.50$  имеет следующий вид: при  $0 \leq x \leq 0.10$  существует Рэ фаза, в интервале  $0.10 < x < 0.15$  расположены области Рэ+ $\text{P}_1$  и  $\text{P}_1$ , в интервале  $0.15 \leq x < 0.20$  сосуществуют две ромбические фазы  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$ , причем первая фаза значительно преобладает, при  $0.20 \leq x \leq 0.50$  расположена фаза  $\text{P}_2$ .

Рис. 5. Зависимости параметров, экспериментального и теоретического (прямая линия) объемов перовскитовой ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  от  $x$ : 1, 2, 3-а, а, V ромбоэдрической, 4, 5, 6 - с, а, V псевдотетрагональной (фаза  $\text{P}_1$ ), 7, 8, 9, 10-б, а, β, V моноклинной (фаза  $\text{P}_2$ ), соответственно



Анализ дифракционных отражений образцов с Gd показал, что в интервале  $0.00 \leq x < 0.09$  ТР имеют Рэ симметрию, характерную для  $\text{BiFeO}_3$ , в интервале  $0.09 \leq x < 0.30$  расположена широкая МО, состав которой непрерывно меняется: при  $0.09 \leq x < 0.12$

сосуществуют Рэ и ромбическая типа  $\text{PbZrO}_3$  ( $P_1$ ) фазы, в интервале  $0.12 \leq x < 0.15$  сосуществуют Рэ,  $P_1$  и ромбическая типа  $\text{GdFeO}_3$  ( $P_2$ ) фазы, при  $0.15 \leq x < 0.30$  сосуществуют фазы  $P_1$  и  $P_2$ , в интервале  $0.30 \leq x \leq 0.5$  остается только фаза  $P_2$  (см. рис. 6).

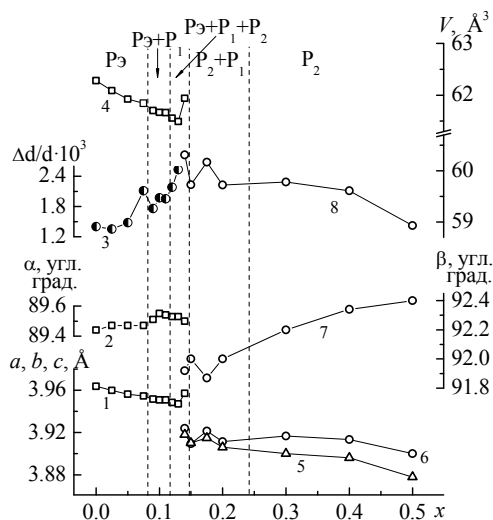


Рис. 6. Зависимости структурных параметров перовскитовой ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  и микродеформаций от  $x$ : 1, 2, 4-параметр  $a$ , угол  $\alpha$ ,  $V$  ромбоэдрической ячейки, соответственно, 5, 6, 7, 8-параметры  $b$ ,  $a$ , угол  $\beta$ ,  $V$  ромбической  $P_1$  ячейки, соответственно, 3-микродеформации

Результаты исследования зависимостей  $\epsilon/\epsilon_0$  образцов керамик от температуры при разных частотах измерительного переменного электрического поля показали общую для всех ТР картину: в областях 400–500 К формируются дисперсионные максимумы  $\epsilon/\epsilon_0$ , особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием Максвелл-Вагнеровской релаксации, связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

**Выводы.**

Выполнена оптимизация режимов синтеза и спекания ТР систем вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{P}_3\text{Z}_x\text{FeO}_3$ , позволившая минимизировать содержание основных балластных примесей  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  до значений менее 5% при сохранении свойственной для  $\text{BiFeO}_3$  ромбоэдрической структуры в довольно широком концентрационном интервале вводимых модификаторов и появлении в случае с Nd, Sm, Eu, Gd моноклинной фазы.

Проведено уточнение симметрии объектов, концентрационных и температурных интервалов, в которых наблюдаются ФП, построены концентрационные фазовые диаграммы для всех исследованных ТР.

Полученные в данной работе результаты необходимо учитывать при создании нового

поколения мультифункциональных (сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства) материалов, способных найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, обработка и хранение информации и многих других.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито)упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36). Исследования диэлектрических свойств выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Л и т е р а т у р а**

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. N 3. С. 415 – 448.

2. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaya, V.A. Khomchenko, A.L. Kholkin/ Structural stability and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x(\text{Pr})_x\text{FeO}_3$  solid solutions. //Solid State Communications 2011. **151**. PP. 1686–1689.
3. J. Zhang, Yu-Jie Wu, Xiao-Jia Chen. Structural evolution and enhanced magnetization of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, **382** PP. 1–6.
4. О.С. Мантыцкая, И.О. Троянчук, Карпинский Д.В., \*С.Н. Пастушонко. Кристаллоструктурные и магнитные свойства твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , легированного редкоземельными элементами. [http://www.physics.by/e107\\_files/mono/book2009\\_pdf/1st\\_23.pdf](http://www.physics.by/e107_files/mono/book2009_pdf/1st_23.pdf)
5. V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$ . // Scripta Materialia **62**, 238–241 (2010).
6. Weiwei Hu, Yan Chen, Hongming Yuan, Guanghua Li, Yu Qiao, Yuanyuan Qin, and Shouhua Feng. Structure, Magnetic, and Ferroelectric Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  Nanoparticles. // J. Phys. Chem. C. 2011, **115**, 8869–8875.
7. Урусов В.С. Теория изоморфной смешимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
8. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ, М.: Изд-во «Мир», 1993. –256 с.
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., Козинкина А.В. Кристаллографический сдвиг в ниобиевых оксидах различного состава // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. 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 // Неорганические материалы. 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. № 3. С. 421.
13. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 46, card 416.
14. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 25, card 90.
4. Mantyskaya O.S., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Pastushonok S.N. Crystal structure and magnetic properties of solid solutions based on  $\text{BiFeO}_3$ , doped with rare earth elements. [http://www.physics.by/e107\\_files/mono/book2009\\_pdf/1st\\_23.pdf](http://www.physics.by/e107_files/mono/book2009_pdf/1st_23.pdf)
5. Khomchenko V.A., Paixão J.A., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Karpinsky D.V., Kholkin A.L. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  // Scripta Materialia. 2010. V.62, pp. 238–241.
6. Hu W., Chen Y., Yuan H., Li G., Qiao Y., Qin Y., and Feng S. Structure, Magnetic, and Ferroelectric Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115, pp. 8869–8875.
7. Urusov V.S. Theory of isomorphic mixing // M.: Science, 1977. 251 p.
8. Emsley, J. The Elements. 2nd edition // Clarendon Press, Oxford. 1991.
9. Petrenko A.P., Prisedsky V.V. Defect structure in ferroelectrics // Kiev: Publishing house of the educational-methodical cabinet on higher education under the Ministry of Higher Education of the Ukrainian SSR, 1989. –102 p.
10. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S., Yuzyuk Yu.I., Razumovskaya O.N., Kozinkina A.V. Crystallographic shear in niobium oxides of different compositions // Crystallography Reports. 2004. V. 49. № 5, pp. 820-827.
11. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Titov S.V., Razumovskaya O.N., Titov V.V., Shevtsov S.I. Defect structure of alkaline-earth, cadmium, and lead titanates // Inorganic Materials. 2005. T. 41. № 5. С. 492-502.
12. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Titov S.V., Razumovskaya O.N. Magneli Phases in Ti-containing Oxides and Their Solid Solutions // Crystallography Reports. 2003. V. 48. № 3, pp. 421.
13. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 46, card 416.
14. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948- Set 25, card 90.

## References

1. Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // Sov. Phys. Usp. 1982. V. 25. P. 475–493.
2. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Mantyskaya O.S., Khomchenko V.A., Kholkin A.L. Structural stability and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x(\text{Pr})_x\text{FeO}_3$  solid solutions // Solid State Communications 2011. V. 151. PP. 1686–1689.
3. Zhang J., Wu Yu-Jie, Chen Xiao-Jia. Structural evolution and enhanced magnetization of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 382. PP. 1–6.

## Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Grin P.G. BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 1. $\text{BiFeO}_3$ WITH LARGE-SIZED REEs La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

*The phase structure as well as dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{REE}_x\text{FeO}_3$  (where REE – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd;  $x = 0.05–0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ) magnetoelectric solid solutions were investigated. The regularities of the objects' phase structure, and dielectric properties formation at room temperature were established.*

**Key words:** ferroelectrics, multiferroics, bismuth ferrite, phase composition, dielectric properties

**Хасбулатов Сидек Вахаевич** младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
E-mail: said\_vahaevich@mail.ru

**Павелко Алексей Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и

нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfnedu.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfnedu.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfnedu.ru

**Гринь Павел Григорьевич** младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** vaalyoshin@sfnedu.ru

**Khasbulatov Sidek** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Pavelko Aleksey** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfnedu.ru

**Shilkina Lidia Senior** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfnedu.ru

**Reznichenko Larisa** Head of Department, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** lareznichenko@sfnedu.ru

**Grin Pavel** Junior Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.,** д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*

УДК 538.956

**ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ. ЧАСТЬ 2.  $\text{BiFeO}_3$  СО СРЕДНЕРАЗМЕРНЫМИ РЗЭ Tb, Dy, Ho**

Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А.,

Резниченко Л.А., Алешин В.А.

**BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 2.  $\text{BiFeO}_3$  WITH MEDIUM-SIZED REES Tb, Dy, Ho**

Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A.,

Reznichenko L.A., Alyoshin V.A.

*Исследованы фазовая и поликристаллическая (зеренная) структуры, а также диэлектрические свойства магнитоэлектрических твердых растворов вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Tb, Dy, Ho;  $x = 0.05\text{--}0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ). Установлены закономерности формирования фазовой и зеренной структур, электрических и диэлектрических свойств объектов при комнатной температуре.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, мультиферроики, феррит висмута, фазовый состав, диэлектрические свойства

**Введение.** В последнее время отмечается стремительное возрастание интереса к обширному классу веществ – мультиферроикам на основе феррита висмута, в связи с сочетанием в них как магнитного ( $T_N \sim 643$  К), так и сегнетоэлектрического ( $T_C \sim 1083$  К) упорядочений [1]. Введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в  $\text{BiFeO}_3$  позволяет стабилизировать структуру феррита висмута, оптимизировать его свойства, а также усилить взаимодействие между магнитными и электрическими свойствами за счет подавления пространственно-модулированной магнитной структуры [2]. Целью настоящей работы явились установление закономерностей формирования корреляционных связей: состав ( $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ , РЗЭ – Tb, Dy, Ho) – структура (фазовые диаграммы) – свойства (диэлектрические спектры).

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектами выступили

твердые растворы (ТР) состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Tb, Dy, Ho;  $x = 0.05\text{--}0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах из интервала  $T_{1,2\text{синт}} = (1073\div 1173)$  К,  $\tau_{1,2\text{синт}} = 4\text{--}6$  ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах,  $T_{\text{сп}}$ , равных 1203 К,  $\tau_{\text{сп}} = 1,5$  ч.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопах Neophot 21 и Leica DMI 5000M. Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ ) на частотах ( $20\text{--}2\cdot 10^6$ ) Гц исследовалось на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур (300–900) К.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены результаты рентгеноструктурного исследования ТР ( $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Tb, Dy, Ho).

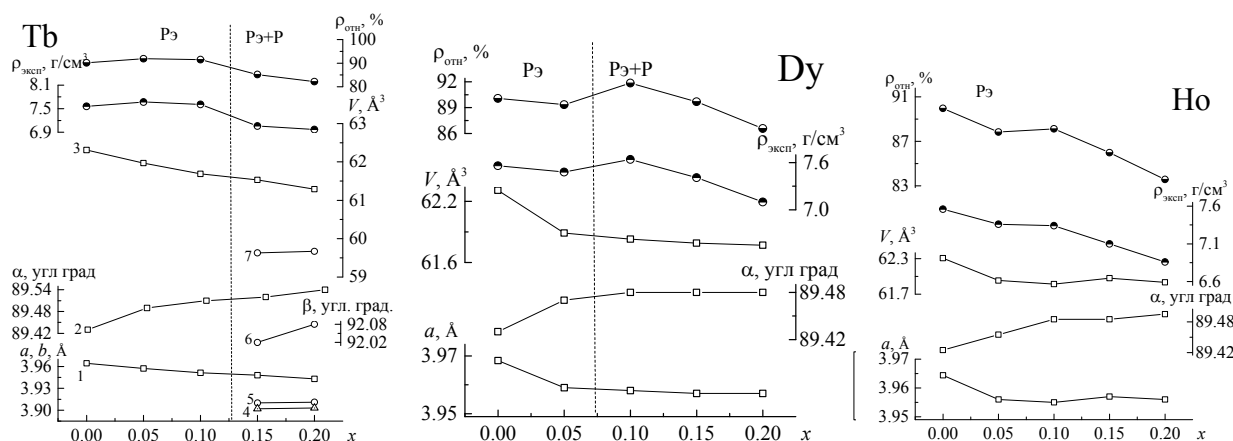


Рис. 1. Зависимости структурных параметров, экспериментальной,  $\rho_{\text{эксп}}$  и относительной,  $\rho_{\text{отн}}$  плотностей от концентрации: Tb(x) – 1, 2, 3-параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , объем  $V$  ромбоэдрической ячейки, 4, 5, 6, 7- параметры  $b$ ,  $a$ , угол  $\beta$ ,  $V$  ромбической ячейки; Dy(x) – параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , объем  $V$  ромбоэдрической ячейки и ромбической ячейки; Ho(x) – параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , объем  $V$  ромбоэдрической ячейки

Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные объекты содержат примесные фазы  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (1),  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (2), обычно сопутствующие образованию  $\text{ViFeO}_3$  [4], и фазы со структурой типа граната  $\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (3), концентрация которых варьируется в зависимости от вида РЗЭ и их концентрации.

Так, соединение (1), обогащенное висмутом, образуется всегда, а соединение (2), обогащенное железом, – в случаях, когда относительная интенсивность сильной линии примесной, ( $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$ ), фазы (3) менее 10%. Наименьшее количество балластных фаз (1), (2) характерно для ТР с более крупными катионами РЗЭ (Тб).

Также было установлено, что в процессе синтеза ТР  $(\text{Vi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x)\text{FeO}_3$  образуются, по-видимому, ТР вида  $(\text{PЗЭ}_{1-y}\text{Vi}_y)_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , что косвенно подтверждается идентичностью зависимостей параметров кубических ячеек соединений  $\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и ТР указанного вида от ионного радиуса РЗЭ. При этом нарушается стехиометрия заданного состава за счет «ухода» Vi из базовой структуры. Это объясняет факт отсутствия указанной примеси в ТР с РЗЭ, в которых и без того кристаллизуется достаточно большое количество Vi-содержащих примесей (1), (2). Наименьшее количество примеси имеют ТР  $(\text{Vi}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{FeO}_3$ , в которых обнаружен переход из Рэ фазы в морфотропную область, содержащую смесь двух

фаз – Рэ и М. Практически во всех ТР  $V$  ячейки уменьшается с нарастанием количества РЗЭ, что соответствует логике уменьшения среднего радиуса  $A$ -катиона, исключение составляют ТР с Но, в котором  $V$  практически не изменяется. Это, по-видимому, является следствием кристаллохимических особенностей образующихся ТР: при малых и больших  $x$ , скорее всего, формируются ТР внедрения, при средних – ТР замещения или комбинированного типа. Параметры Р-ячеек ( $a = c$ ,  $b$ ,  $\beta$ ) ТР состава  $\text{Vi}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Vi}_{0.80}\text{Tb}_{0.20}\text{FeO}_3$ , и Рэ ячейки ( $a$ ,  $\alpha$ )  $\text{Vi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$  равны, соответственно, 3.910 Å, 3.902 Å, 92.02°; 3.911 Å, 3.903 Å, 92.08°; 3.954 Å, 89.48°.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Было установлено, что наиболее совершенны микроструктуры феррита висмута с более крупными РЗЭ. При уменьшении ионного радиуса РЗЭ [3,4] и возрастании  $x$  увеличивается количество примесной фазы («серые» зерна), структура разрыхляется, межкристаллитные пространства заполняются жидкой фазой, утолщаются границы зерен, трансформируется их габитус.

Рис. 2. Микроструктуры образцов керамики  $\text{Bi}_{0,9}\text{PЗЭ}_{0,1}\text{FeO}_3$  (PЗЭ – Tb, Dy, Ho) при комнатной температуре. PЗЭ указан в левом нижнем углу фотографий

Результаты исследования зависимостей  $\varepsilon/\varepsilon_0$  образцов керамик от температуры приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, в областях 400–500 К формируются два сильно дисперсионных

максимума  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие при увеличении частоты.

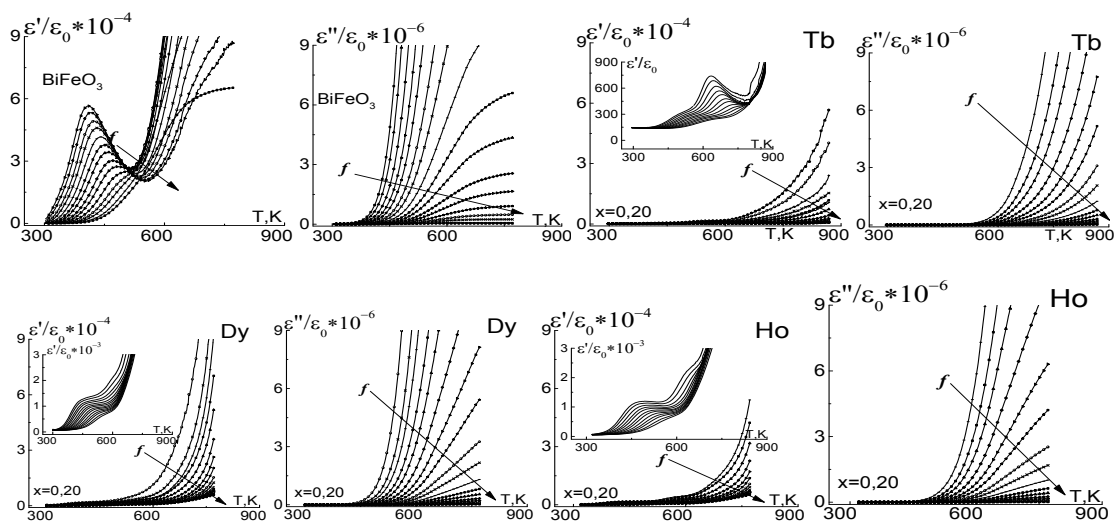


Рис. 3. Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  образцов керамик  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  от температуры и  $f$  при  $x = 0.00$  и  $0.20$ , PЗЭ = Tb, Dy, Ho (концентрации  $x$  и PЗЭ указаны на графиках)

Подобные явления, известные под названием Максвелл-Вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [5] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

#### Выводы.

1. Все исследованные ТР содержат примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , количество которых увеличивается с ростом  $x$ . Наименьшее количество примеси имеют ТР  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{FeO}_3$ .

2. Во всех ТР  $V$  ячейки уменьшается с нарастанием количества  $\text{PЗЭ}$ , что соответствует логике уменьшения среднего радиуса  $A$ -катиона.

3. Особенностью дисперсионных максимумов  $\epsilon/\epsilon_0$  исследованных ТР является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито)упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36). Исследования диэлектрических свойств выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Литература

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. N 3. С. 415 – 448.
2. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.
3. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию // Изд-во МГУ, Москва, 1954.
4. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрушин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твердых растворов с ферритами редкоземельных элементов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. № 1. С. 126-131.
5. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А. и др. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры

сегнетомагнетики  $\text{BiFeO}_3$  // Экология промышленного производства. 2012. № 2. С. 65–74

#### References

1. Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // Sov. Phys. Usp. 1982. V. 25. P. 475–493.
2. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics // Sov. Phys. Usp. 2004. V. 47, pp. 416–421.
3. Bokii, G.B., 1954 Vvedenie v Kristalokhimiyu [Introduction to Crystal Chemistry] // Moscow: MSU Publ., pp. 491.
4. Razumovskaya O.N., Verbenko I.A., Andryushin K.P., Pavelko A.A., Reznichenko L.A. Optimizacija processov sinteza i spekanija ferrita vismuta i ego tvjordyh rastvorov s ferritami redkozemel'nyh jelementov aramagnetizm segodnja: magnity-karliki na puti v mir kvantov [Optimization of processes of synthesis and sintering of bismuth ferrite and its solid solutions with rare earth elements] // Fundamental'nye problemy radiojelektronnogo priborostroenija. 2009. V. 9. No. 1, pp. 126–131.
5. Miller A.I., Gusev A.A., Verbenko I.A. et al Vlijanie mehanoaktivacii na dijelektricheskie spektry segnetomagnetika  $\text{BiFeO}_3$  [Influence of mechanical activation on the dielectric spectra of ferroelectromagnet  $\text{BiFeO}_3$ ] // Ecology of industrial production. 2012. No. 2, pp. 65–74.

**Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A.**  
**BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 2.  $\text{BiFeO}_3$  WITH MEDIUM-SIZED REEs Tb, Dy, Ho**

*The phase and polycrystalline (grain) structures as well as dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{REE}_x\text{FeO}_3$  (where REE – Tb, Dy, Ho;  $x = 0.05-0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ) magnetoelectric solid solutions were investigated. The regularities of the objects' phase and grain structures, electrical and dielectric properties formation at room temperature were established.*

**Key words:** ferroelectrics, multiferroics, bismuth ferrite, phase composition, dielectric properties

**Хасбулатов Сидек Вахаевич** младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Павелко Алексей Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Алешин Владимир Афанасьевич** старший научный сотрудник лаборатории мультиферроиков Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** vaalyoshin@sfedu.ru

**Khasbulatov Sidek** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Pavelko Aleksey** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Shilkina Lidia Senior** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University

**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Reznichenko Larisa** Head of Department, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Alyoshin Vladimir** Senior Research Scientist, Laboratory of multiferroics, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** vaalyoshin@sfedu.ru

**Рецензент: Ерошин С.С., д.т.н.** ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*



УДК 538.956

**ФЕРРИТ ВИСМУТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.  
Часть 3.  $\text{BiFeO}_3$  с мелкогазмерными РЗЭ Er, Tu, Yb, Lu**

Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А.,

Резниченко Л.А., Алешин В.А.

**BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS:  
PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA.  
Part 3.  $\text{BiFeO}_3$  with small-sized REEs Er, Tu, Yb, Lu**

Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A.

*Исследованы фазовая и поликристаллическая (зеренная) структуры, а также диэлектрические свойства магнитоэлектрических твердых растворов вида  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Er, Tu, Yb, Lu;  $x = 0.05-0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ). Установлены закономерности формирования фазовой и зеренной структур, электрических и диэлектрических свойств объектов при комнатной температуре.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, мультиферроики, феррит висмута, фазовый состав, диэлектрические свойства.

**Введение.** Исследованиям мультиферроиков на основе феррита висмута уделяется большое внимание в связи с сочетанием в них как магнитного ( $T_N \sim 643$  К), так и сегнетоэлектрического ( $T_C \sim 1083$  К) упорядочений [1]. Однако синтез термически устойчивых порошковых продуктов, пригодных для получения керамик, затруднен. Введение РЗЭ позволяет стабилизировать структуру феррита висмута, оптимизировать его свойства, а также усилить взаимодействие между магнитными и электрическими свойствами за счет подавления пространственно-модулированной магнитной структуры [2]. Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования корреляционных связей состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Er, Tm, Yb, Lu), структура свойств (фазовая диаграмма, диэлектрические свойства).

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектами выступили керамики состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Er, Tm, Yb, Lu,  $x = 0.05-0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ). Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах из интервала  $T_{1,2\text{синт}} = (1073 \div 1123)$  К,  $\tau_{1,2\text{синт}} = 5-6$  ч. (в зависимости от состава) с последующим спеканием по обычной

керамической технологии при температурах,  $T_{\text{сп}}$ , равных  $(1143 \div 1183)$  К,  $\tau_{\text{сп}} = 1,5$  ч.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу – Brentano). Экспериментальную ( $\rho_{\text{экс}}$ ) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ( $\rho_{\text{рентг}}$ ) производили по формуле:  $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \cdot M/V$ , где M – вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ( $\rho_{\text{отн}}$ ) рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{экс}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100\%$ . Исследование поликристаллического (зёрненного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M. Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ ) на частотах  $(20-2 \cdot 10^6)$  Гц исследовались на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервалах температур  $(300-900)$  К.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного исследования твёрдых растворов (ТР)  $(\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x)\text{FeO}_3$  (РЗЭ – Er, Tm, Yb, Lu). Все исследованные ТР содержат примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , количество которых увеличивается с ростом  $x$ . При больших концентрациях РЗЭ появляются дополнительные линии, которые не идентифицируются и, вероятно, принадлежат фазам, содержащим РЗЭ с не перовскитной структурой.

В ТР  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)\text{FeO}_3$  обнаружен переход из ромбоэдрической Рэ фазы в морфотропную область (МО), содержащую смесь двух фаз – Рэ и ромбическую Р. В остальных ТР изменение симметрии не обнаружено. Можно сделать вывод, что растворение используемых в данной работе РЗ элементов в  $\text{BiFeO}_3$  происходит до  $x = 0.05$  и уменьшается по мере уменьшения их ионного радиуса.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры изученных ТР при  $x = 0.10$  и  $x =$

0.20. Видны поры – темные области округлой и неправильной формы. Они распределены по поверхности неоднородно. Четко прослеживаются границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Наиболее совершенны микроструктуры феррита висмута с более крупными РЗЭ. При уменьшении ионного радиуса и возрастании  $x$  структура разрыхляется, межкристаллитные пространства заполняются жидкой фазой, утолщаются границы зерен.

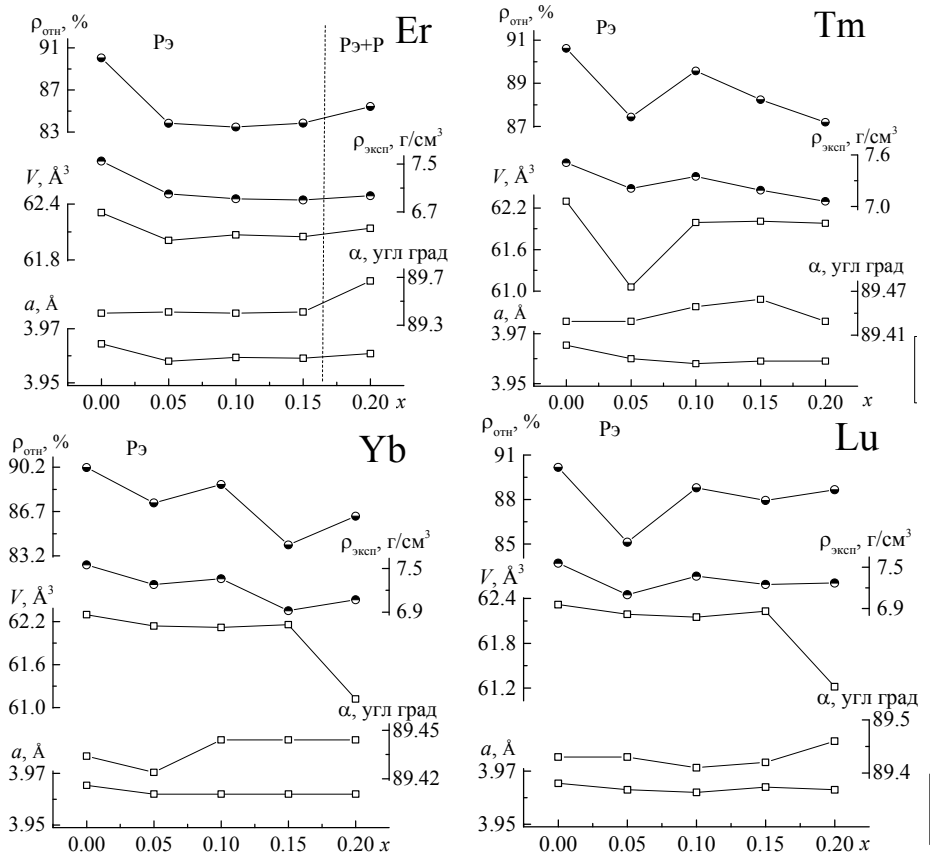


Рис. 1. Зависимости структурных параметров, экспериментальной,  $\rho_{\text{эксп}}$  и относительной,  $\rho_{\text{отн}}$  плотностей от концентрации: Er(x) – параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , объем  $V$  ромбоэдрической и ромбической ячейек; Yb(x), Tm(x), Lu(x) – параметр  $a$ , угол  $\alpha$ , объем  $V$  ромбоэдрической ячейки

Рис. 2. Микроструктуры образцов керамики  $\text{Bi}_{0.9}\text{PZ}_{0.1}\text{FeO}_3$  (PЗЭ – Er, Tm, Yb) при комнатной температуре. PЗЭ указан в левом нижнем углу фотографий

На рис. 3 приведены результаты исследования зависимостей  $\epsilon/\epsilon_0$  образцов керамик от температуры при разных частотах измерительного переменного электрического поля. Как видно из рисунка, в областях 400–500 К формируются дисперсионные

максимумы  $\epsilon/\epsilon_0$ , особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты.

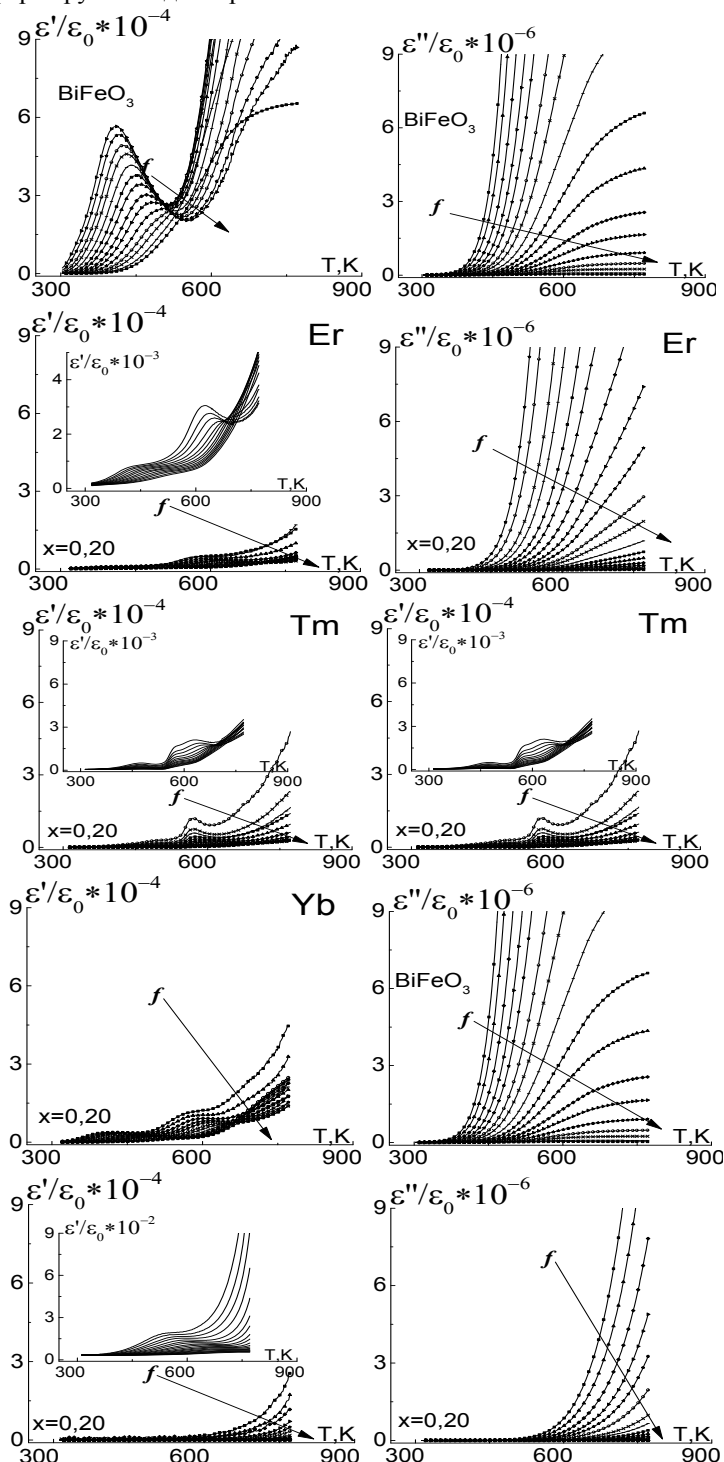


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon/\epsilon_0$  образцов керамик  $Bi_{1-x}P3_xFeO_3$  от температуры и  $f$  при  $x=0.00$  и  $0.20$ , P3Э = Er, Tm, Yb, Lu (концентрации  $x$  и P3 элементы указаны на графиках)

Подобные явления, известные под названием Максвелл-Вагнеровской релаксации, связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях

раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

**Выводы.**

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе синтеза всех исследованных ТР образуются примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , количество которых увеличивается с ростом  $x$ .

Полученные в данной работе результаты необходимо учитывать при создании нового поколения мультифункциональных (сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства) материалов, способных найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, обработка и хранение информации и многих других.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36). Исследования диэлектрических свойств выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Л и т е р а т у р а**

- 1 Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. N 3. С. 415 – 448.
- 2 Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  по данным ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 134-138.

**R e f e r e n c e s**

1. Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // Sov. Phys. Usp. 1982. V. 25. P. 475–493.
2. Zaleskii A.V., Frolov A.A., Khimich T.A., Bush A.A. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  system studied using  $^{57}\text{Fe}$  NMR // Physics of the Solid State. 2003. V. 45. № 1, pp. 141-145

**Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Alyoshin V.A. BISMUTH FERRITE, MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS: PHASE STATES, GRAIN STRUCTURE, AND DIELECTRIC SPECTRA. PART 2.  $\text{BiFeO}_3$  WITH MEDIUM-SIZED REEs Tb, Dy, Ho**

*The phase and polycrystalline (grain) structures as well as dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{REE}_x\text{FeO}_3$  (where REE – Er, Tu, Yb, Lu;  $x = 0.05-0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ) magnetoelectric solid solutions were investigated. The regularities of the objects' phase and grain structures, electrical and dielectric properties formation at room temperature were established.*

**Key words:** ferroelectrics, multiferroics, bismuth ferrite, phase composition, dielectric properties

**Хасбулатов Сидек Вахаевич** младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Павелко Алексей Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Алешин Владимир Афанасьевич** старший научный сотрудник лаборатории мультиферроиков Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** vaalyoshin@sfedu.ru

**Khasbulatov Sidek** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Pavelko Aleksey** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Shilkina Lidia** Senior Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Reznichenko Larisa** Head of Department, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Alyoshin Vladimir** Senior Research Scientist, Laboratory of multiferroics, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** vaalyoshin@sfedu.ru

**Рецензент:** Гутько Ю.И., д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 26.03.2017

УДК: 536.7, 536.71, 513.73+53, 517.1, 517.2, 536.7

## АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИСЧИСЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Шелест В.В., Червинский Д.А.

## ASPECTS OF DIFFERENTIAL FORM CALCULUS APPLICATION IN THERMODYNAMICS

Shelest V.V., Chervinskii D.A.

*На частном примере метода характеристических функций (потенциалов) продемонстрированы фундаментальные принципы и эффективность приемов исчисления дифференциальных форм. В рамках термодинамики показана перспектива использования данного математического аппарата, язык которого занимает базовое место среди других методов математической физики.*

*Основой решения ряда стандартных задач термодинамики в новой интерпретации явилось полученное соотношение между 2-формами фундаментального характера. Оно демонстрирует математическую компактность и физическую взаимозависимость термодинамических переменных, описывающих тепловые, механические и иные свойства моно- и поливариантных систем в общем случае.*

**Ключевые слова:** внешние дифференциальные формы, термодинамический потенциал, внешнее умножение, термодинамические коэффициенты.

**Введение.** Исчисление дифференциальных форм было создано в начале XX века Э.Картаном [1-3]. Данный аппарат является одним из наиболее фундаментальных математических методов. Универсальность понятий и методологическая простота являются факторами, подтверждающими фундаментальность теории дифференциальных форм. Всеобъемлющий характер форм, а также внешнего умножения и дифференцирования обусловлен абстрактностью понятия линейного пространства [1-5]. Исчисление дифференциальных форм может быть применено в самых разных областях математики и физики [1-5].

Многие тепловые, механические, магнитные и электрические свойства веществ, имеющих моно- или поливариантную структуру, могут быть удовлетворительно описаны на языке термодинамики. Этим путем были объяснены многие макроскопические свойства вещества [6-8]. Термодинамический подход оказался успешен как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

В то же время многие фундаментальные проблемы не проявляются из-за ограничений,

заложенных в традиционном математическом аппарате [1-5]. По нашему мнению, применение исчисления дифференциальных форм позволит расширить возможности термодинамического языка и других физических дисциплин, сделает возможным новый взгляд на стандартные соотношения и рассмотрение их на более глубоком уровне.

В представленной работе на примере термодинамических принципов продемонстрирована универсальность и простота аппарата исчисления дифференциальных форм. Наряду с получением другим способом уже известных результатов описаны концептуальные схемы получения новых.

### Методология термодинамических потенциалов на языке дифференциальных форм.

Основываясь на комплексном подходе, запишем выражение дифференциала внутренней энергии для многокомпонентных систем, находящихся под действием электрического или магнитного поля [6-8]:

$$dU = TdS - PdV + X_i dx_i + \mu_j dN_j \quad (1)$$

$$X = \{\vec{E}, \vec{H}\}, x = \{\vec{P}, \vec{M}\}$$

Здесь наряду с традиционными тепловыми и механическими термодинамическими переменными в качестве обобщенных сил введены напряженности внешних электрического и магнитного полей и сопряженные последним поляризации в качестве обобщенных координат. В случае рассмотрения многокомпонентной системы с переменным числом частиц также могут быть введены химические потенциалы ( $\mu_j$ ) и числа частиц компонент вещества ( $N_j$ ).

Условие полноты дифференциала позволяет получить соответствующие соотношения Максвелла. В частном случае, в отдельности для диэлектрика или магнетика при постоянстве чисел

частиц компонент вещества ( $N_j = \text{const}$ ), при изохорических ( $V = \text{const}$ ) или адиабатических ( $S = \text{const}$ ) процессах такие соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{(N_j, V), S} &= \left( \frac{\partial X_i}{\partial S} \right)_{(N_j, V), x_i}; \\ - \left( \frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{(N_j, S), V} &= \left( \frac{\partial X_i}{\partial V} \right)_{(N_j, V), x_i} \end{aligned} \quad (2)$$

В случае  $x_i = \text{const}$ , когда состояние системы описывается независимыми переменными ( $S, V$ ), соотношения Максвелла приобретают традиционный вид [6, 8].

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{(N_j, x_i), S} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{(N_j, x_i), V} \quad (3)$$

Применяя методологию якобианов (замену переменных), эти соотношения можно записать в виде калибровки [6, 7]:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(x_i, X_i)} = 1; \quad \frac{\partial(P, V)}{\partial(x_i, X_i)} = -1; \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (4)$$

Основываясь на исчислении дифференциальных форм [1-5], заменим оператор внутреннего (обычного) дифференцирования на оператор внешнего дифференцирования  $\tilde{d}$ . Выражение (1) примет вид 1-формы типа

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V + X_i\tilde{d}x_i + \mu_j\tilde{d}N_j \quad (5)$$

Используя свойство замкнутости (полноты внутреннего дифференциала) пфафовой формы, подействуем оператором  $\tilde{d}$  слева на соотношение (5), то есть выполним операцию внешнего дифференцирования. Учитывая, что  $\tilde{d}(\tilde{d}U) = 0$ , в терминологии исчисления внешних дифференциальных форм получим универсальное уравнение, инвариантное к замене термодинамических переменных:

$$0 = \tilde{d}T\tilde{d}S - \tilde{d}P\tilde{d}V + \tilde{d}X_i\tilde{d}x_i + \tilde{d}\mu_j\tilde{d}N_j, \quad (6)$$

что продемонстрировано в [5]. Здесь, в отличие от стандартных методов, внешние дифференциалы (1-формы) всех термодинамических переменных связываются одним уравнением. Соотношение (6) представляет собой линейную комбинацию 2-форм, каждая из которых является произведением 1-форм

сопряженных переменных (обобщенных сил и координат).

В качестве простейшего примера использования данного соотношения рассмотрим стандартную ситуацию, когда в (6) отсутствуют два последних члена. Тогда это уравнение приводится к равенству двух 2-форм:

$$\tilde{d}T\tilde{d}S = \tilde{d}P\tilde{d}V \quad (7)$$

Рассмотрим частный случай. Выберем независимые переменные ( $T, V$ ). В стандартном подходе этот выбор соответствует свободной энергии  $F = F(T, V)$ . Соответственно, рассмотрим функции  $S = S(T, V)$ ;  $P = P(T, V)$ , которые в исчислении дифференциальных форм являются 0-формами. Применяя к этим функциям (0-формам) операцию внешнего дифференцирования [1-3, 5], получим 1-формы вида

$$\begin{aligned} \tilde{d}S &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V \\ \tilde{d}P &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V \end{aligned} \quad (8)$$

Подставим внешние дифференциалы (8) в уравнение (7). Учитывая антикоммутативность внешнего умножения

$\tilde{d}T\tilde{d}V = -\tilde{d}V\tilde{d}T$ ;  $\tilde{d}T\tilde{d}T = \tilde{d}V\tilde{d}V = 0$ , приведем подобные члены и приравняем коэффициенты при 2-форме  $\tilde{d}T\tilde{d}V$  в правой и левой частях равенства. Получим соотношение  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ . Это – не что иное как

соотношение Максвелла, обычно получаемое из условия полноты дифференциала свободной энергии Гельмгольца. Данное равенство легко преобразуется в калибровочное соотношение [7]

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (9)$$

Аналогично можно поступить и в случае выбора таких пар независимых переменных, как ( $S, V$ ), ( $S, P$ ), ( $T, P$ ). Данные пары в стандартном подходе отвечают термодинамическим потенциалам: соответственно внутренней энергии  $U = U(S, V)$ , энтальпии  $W = W(S, P)$ , потенциалу Гиббса  $G = G(T, P)$  [6-8].

Если следовать вышеуказанной схеме, то мы должны последовательно рассмотреть следующие варианты. В случае выбора переменных ( $S, V$ ) зависящими от этих переменных являются функции  $T = T(S, V)$  и  $P = P(S, V)$ ; в случае переменных ( $S, P$ )

такими функциями будут  $T=T(S,P)$  и  $V=V(S,P)$ , а в случае выбора переменных  $(T,P)$  преобразованиям подвергаются функции  $S(T,P)$  и  $V(T,P)$ . Как уже было отмечено выше, все эти функции являются 0-формами. Действие оператора внешнего дифференцирования на 0-форму дает 1-форму [1-5]. Таким образом, мы должны подействовать на упомянутые функции оператором внешнего дифференцирования. В результате по аналогии с (8) получаем соответствующие разложения, или 1-формы: при  $(S,V)$  это  $\tilde{d}T(S,V)$  и  $\tilde{d}P(S,V)$ , при  $(S,P)$  это  $\tilde{d}T(S,P)$  и  $\tilde{d}V(S,P)$ , а при  $(T,P)$  -  $\tilde{d}S(T,P)$  и  $\tilde{d}V(T,P)$ . В дальнейшем, подставляя найденные разложения 1-форм по 1-формам в уравнение (7) и производя соответствующие действия, которые диктуются правилами исчисления дифференциальных форм (они наглядно продемонстрированы выше на примере переменных  $(T,V)$ ), получим последовательно соотношения

Максвелла: для  $(S,V)$  это  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ ; для

$(S,P)$  это  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ ; в случае  $(T,P)$  это

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Очевидно, методом якобианов данные соотношения Максвелла можно свести к одному – полученной ранее калибровке (9).

По сути, калибровочные соотношения (4), отвечающие тому или иному выбору переменных, аккумулируют в себе определенные соотношения между термодинамическими коэффициентами, описывающими свойства системы, как показано на примере многообразия переменных  $(T,S,P,V)$ . Из 12 таких коэффициентов независимыми являются 3. Соотношения между ними, полученные методом якобианов, приведены в [7].

Формализуя данный подход, можно из общего фундаментального уравнения (6) выделять различные пары 2-форм, тем самым сужая базис. Далее можно следовать вышеуказанной схеме. Упростить вычисления можно, если ввести мнемоническое правило, условно рассматривая равенства 2-форм как соотношения между числами и элементарно приводя их к виду дроби.

Поясним на примере. Рассмотрим систему, подчиняющуюся уравнению  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = -\tilde{d}X_i \wedge \tilde{d}x_i$ .

Согласно этому правилу, мы сразу можем записать калибровочное соотношение в виде  $\frac{\partial(T,S)}{\partial(X_i,x_i)} = -1$

. Это можно доказать как стандартным подходом, так и вышеизложенным методом.

Если рассмотрим соотношение  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \tilde{d}X_i \wedge \tilde{d}x_i$ , то согласно мнемоническому

правилу калибровка будет такой:  $\frac{\partial(P,V)}{\partial(X_i,x_i)} = 1$ , что

согласуется с (4).

Подобное мнемоническое правило позволяет легко получать из одних калибровок другие. Например, вставим в калибровочное соотношение равный единице множитель:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(X_i,x_i)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,V)} = -1 \quad (10)$$

Формально оперируя левой частью (якобианами) как дробями, перепишем (10) в виде

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(X_i,x_i)} = -1 \quad (11)$$

Видно, что (11) - это произведение двух калибровок.

В изложенном правиле отражено одно из основных свойств якобианов [6-7].

Очевидно, в вышеизложенную схему получения связей между термодинамическими коэффициентами, описывающими связь только тепловых и механических свойств системы, базирующуюся на исчислении дифференциальных форм, можно включить системы с переменным числом частиц, диэлектрики и магнетики [5].

**Выводы.** Показано, что применение формализма исчисления дифференциальных форм позволяет подойти к описанию физической реальности на более глубоком, фундаментальном уровне, поскольку этот формализм основан на базовых физико-математических принципах, которые затрагивают фундаментальную связь алгебры, геометрии и абстрактного линейного векторного пространства. Наряду с получением другим способом уже известных результатов в термодинамике намечены концептуальные схемы получения новых. Продемонстрирована перспектива применения используемого математического аппарата в других физических дисциплинах.

### Л и т е р а т у р а

1. Г.Грауэрт, И.Либ, В.Фишер. Дифференциальное и интегральное исчисление. М.: Мир, 1971.
2. Б.Шутц. Геометрические методы математической физики. М.: Мир, 1984.
3. В.А.Ильин, Э.Г.Позняк. Основы математического анализа. Т.2. М.: Наука. 1973.
4. Ф.Клейн. Элементарная математика с точки зрения высшей. Т.2. Геометрия. М.: Наука. 1987.
5. V.V.Shelest, A.V.Hristov, D.A.Chervinskii Thermodynamic potentials theory aspects in differential forms

calculus representation. Journal of Photonic Materials and Technology (JPMT), 2017 (в печати).

6. И.П.Базаров. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.

7. Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972.

8. В.К.Семенченко. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.

#### References

1. H.Grauert, I.Lieb, W.Fisher Differential and integralrechnung Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967-68.

2. Bernard F. Schutz Geometrical methods of mathematical physics. Cambridge London New York New Rochelle Melbourne Sydney 1982.

3. V.A.Ilyin and E.G. Poznyak Fundamentals of mathematical analysis. V.2 M.: Science, 1973.

4. F.Klein Elementary Mathematics from a Higher Standpoint - Volume II. Geometry. M.: Science, 1987.

5. V.V.Shelest, A.V.Hristov, D.A.Chervinskii Thermodynamic potentials theory aspects in differential forms calculus representation. Journal of Photonic Materials and Technology (JPMT), 2017 (printing).

6. I. P.Bazarov Thermodynamics. M.: Higher School, 1991.

7. Iu.B.Rumer, M.S.Ryvkin Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics M.: Science, 1972.

8. V. K. Semenchenko Selected Topics in Theoretical Physics. M.: Prosvshenie, 1966.

**Shelest V.V., Chervinskii D.A.**

#### ASPECTS OF DIFFERENTIAL FORM CALCULUS APPLICATION IN THERMODYNAMICS

*Fundamental principles and effectiveness of differential forms calculus method have been demonstrated using thermodynamic potentials example. Perspective of using this mathematical apparatus, which is basic for other methods of mathematical physics, has shown.*

*Obtained relation between 2-forms, which has a fundamental nature, is a foundation of new solutions of usual thermodynamics problems. It demonstrates mathematical conciseness and interdependence of describing different matter properties variables.*

**Keywords:** exterior differential forms, thermodynamic potential, exterior application, thermodynamic coefficients

**Шелест Валерий Викторович**, к.ф.-м.н., н.с., ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина.  
**E-mail:** efbji@list.ru.

**Червинский Дмитрий Александрович**, вед. инженер, ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина.

**E-mail:** chervin@teor.fti.ac.donetsk.ua

**Рецензент: Гутько Ю.И.**, д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 27.03.2017



УДК 535.4

## НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СТРУКТУРЕ КУММЕРОВСКОГО ПУЧКА С ЗАРЯДОМ ТРИ

Черных А.В., Каменев С.А.

## THE INSTABILITY IN THE STRUCTURE OF A KUMMER BEAM WITH A CHARGE OF THREE

Chernykh A.V., Kamenev S.A.

*Оптические вихри высших порядков по своей природе являются неустойчивыми – расщепляются на вихри с единичным зарядом. Моды Лагерра-Гаусса являются базисными и используются для описания поперечной модовой структуры лазерного излучения содержащего фазовые дислокации. Оптические вихри образованные с помощью дифракционных решеток с топологическим дефектом в виде вилки представлены аналитически модами Куммера. Объектом исследования является несогласованность между теоретическим представлением и экспериментальными результатами. В особенности это важно при проведении сверхчувствительных измерений. Для теоретического описания расщепления многозарядового вихря был добавлен гауссов пучок в куммеровский пучок. В работе проведено численное моделирование поведения оптических вихрей в пучке, полученном путем сложения куммеровского пучка с зарядом три и гауссова пучка с общими центрами. Проанализирована миграция оптических дислокаций в зависимости от соотношения интенсивностей суммируемых пучков и расстояния наблюдения. В теоретическую модель представления сингулярного пучка были внесены параметры реальных оптических пучков: геометрические размеры, длина волны и расстояния между распавшимися оптическими вихрями.*

*Ключевые слова:* оптический вихрь, Куммеровские моды высших порядков, дифракция.

**Введение.** Оптические вихри (ОВ) — это особые точки (дислокации) оптического поля, в которых фаза не определена, а интенсивность равна нулю. При обходе вокруг такой точки фаза меняется от  $0$  до  $2\pi l$ , где  $l$  определяется как топологический заряд вихря. Одной из основных особенностей ОВ является геликоидальный волновой фронт. Присутствие ОВ в световом пучке повышает информативность оптического поля, что вызывает интерес не только со стороны фундаментальной науки, но и находит прикладное применение в метрологических измерениях.

К оптическим вихрям высших порядков относятся дислокации, у которых топологический заряд больше единицы. В реальных условиях сингулярности высших порядков проявляют нестабильность, т.е. происходит расщепление на группу ОВ с единичными зарядами [1-3]. Присутствие такого расщепления может повлиять на результаты измерений [4-5], т.к. изначальное использование «распавшегося» ОВ приводит к уменьшению его чувствительности и изменению реакции при фазовой модуляции или дифракции пучка.

Одним из широко применимых способов синтеза ОВ являются использование дифракционных решеток с топологическим дефектом «вилка» и пространственных фазовых модуляторов со спиральной фазовой маской (СФМ). Получаемые ОВ таким образом имеют не соответствие с их теоретическим представлением – ядро пучка включает в себя несколько однозарядовых вихрей. Пример профиля интенсивности сингулярного пучка с топологическим зарядом три показан на рис.1, этот куммеровский пучок был образован с помощью дифракции гауссова пучка на голографической решетке с «вилкой». На рис.1а представлено распределение интенсивности с установленным перед камерой оптическим фильтром НС-11, а распределение на рис.1б получено при использовании более слабого оптического фильтра НС-10.

На рис.1б становится явной тонкая структура поля, в которой уже возможно определить положение оптических вихрей (отмечены белыми кругами). Такой «распавшийся» ОВ проявляет подобные дифракционные свойства, как и теоретический многозарядовый куммеровский пучок, но устойчив к слабому дифракционному возмущению поля [5].

Рис. 1. Распределение интенсивности поперечного профиля куммеровского пучка полученное с использованием разных по поглощению оптических фильтров. Белыми кругами отмечены распавшиеся ОВ

**Теоретическое представление.** В работе анализируется численным методом сумма пучков Гаусса и Куммера с общей главной оптической осью.

Выражение комплексной амплитуды куммеровского пучка (оптического вихря, образованного проходящим гауссовым пучком через дифракционную решетку с «вилкой» или СФМ) в цилиндрических координатах  $(\rho, \varphi, z)$  имеет вид:

$$U_K(\rho, \varphi, z, z_0) = \frac{w_0}{w(z_0)} \cdot (-i)^{|m|+1} \cdot \frac{k^2 \rho \sqrt{\pi}}{8z^2 \cdot q^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{k^2 \rho}{8z^2 \cdot q}\right) \cdot \exp\left(i \cdot \left(kz + m\varphi + \frac{k\rho^2}{2z}\right)\right) \cdot \left[ I_{\frac{|m|-1}{2}}\left(\frac{k^2 \rho}{8z^2 \cdot q}\right) - I_{\frac{|m|+1}{2}}\left(\frac{k^2 \rho}{8z^2 \cdot q}\right) \right] \quad (1)$$

где  $q = \frac{1}{w(z_0)^2} - \frac{ik}{2} \left( \frac{1}{z_0} + \frac{1}{R(z_0)} \right)$  – вспомогательный параметр,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число,  $w_0$  – поперечный размер пучка в перетяжке,  $z_0$  – расстояние от перетяжки до дифракционной решетки,  $z$  – расстояние от решетки до плоскости наблюдения,  $z_R = kw_0^2/2$  – длина Релея,  $w(z_0) = w_0 \sqrt{1 + z_0^2/z_R^2}$  – поперечный размер пучка на расстоянии  $z_0$  от перетяжки,  $R(z_0) = z_0(1 + z_R^2/z_0^2)$  – радиус кривизны волнового фронта на расстоянии  $z_0$  от перетяжки в сечении пучка, проходящего через его оптическую ось,  $I$  – модифицированная функция Бесселя первого рода,  $m$  – топологический заряд вихря, в данной работе  $m=3$ .

Гауссова волна является частным случаем моды Лагерра-Гаусса (азимутальный и радиальный индексы равны нулю), определяется с помощью выражения:

$$U_G(\rho, z) = \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{\rho^2}{w(z)^2}\right) \cdot \exp\left(i \cdot \left(kz + \frac{k\rho^2}{2R(z)} - \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right)\right)\right) \quad (2)$$

В формуле (2) внутренние функции и коэффициенты определяются также, как и для представленного выше выражения (1).

Параметры пучков: длина волны  $\lambda = 633$  нм, длина Релея  $z_R = 27$  см.

**Сложение оптических пучков.** В проведенных расчетах куммеровский и гауссов пучки имеют одинаковый поперечный размер пучка  $w_0$ . Расстояние от перетяжки до дифракционной решетки в формуле (1) для куммеровского пучка было установлено равным одной длине Рэлея  $z_0 = z_R$ . Гауссов пучок начинает участвовать в суммировании на том же расстоянии  $z_0 = z_R$  от своей перетяжки.

Сумма двух пучков рассчитывалась по формуле:

$$U(\rho, \varphi, z, z_0) = \sqrt{k_I} \cdot n_G \cdot U_G(\rho, z + z_0) + n_K \cdot U_K(\rho, \varphi, z, z_0) \quad (3)$$

где  $n_G$  и  $n_K$  – нормировочные коэффициенты (амплитуда нормировалась к единице для расстояния  $z = z_R$ , т.к. куммеровский пучок не является самоподобным на различных дистанциях, была выбрано одно фиксированное расстояние на котором  $\max(n_G \cdot U_G(\rho, z_R + z_0)) = 1$  и  $\max(n_K \cdot U_K(\rho, \varphi, z_R, z_0)) = 1$ ),  $k_I$  – соотношение максимальных интенсивностей для указанных выше расстояний.

Результатом представленного сложения является сингулярный пучок содержащий в сердцевине три ОВ единичного заряда. Интенсивность пучка полученного распределения по формуле (3) показана на рис.2 слева (максимум равен 1.055), а фаза – справа. Добавление гауссова пучка к куммеровскому вызывает нарушение его симметрии. Профиль интенсивности этого сингулярного пучка имеет три отдельных минимума – на рис.2а видно, что ядро пучка образует треугольник с закругленными углами. Фазовые линии, которые выходили из центра до добавления гауссова пучка, расщепляются и становятся удалены друг от друга на одинаковое расстояние.

Симметричный распад ОВ обусловлен центральным сложением пучков. Образованные вихри единичного заряда симметрично расходятся и поворачиваются относительно центра пучка.

Рис. 2. Теоретические распределения интенсивности (а) и фазы (б) суммы двух оптических пучков

Введен параметр  $d$  – расстояние ОВ до центра пучка делённое на радиус куммеровского пучка для соответствующего расстояния наблюдения, т.е. значение  $d$  показывает насколько далеко смещаются оптические вихри относительно линейных размеров пучка. На рис.3 показаны зависимости позиций ОВ для дистанции  $z=z_R$  в полярных координатах, радиальная компонента  $d$  и изменение азимутального угла  $\Delta\phi$ , от значения коэффициента  $k_I$ , который менялся в пределах от 0.00005 до 0.025. Для  $k_I=0$  получаем многозарядовый сингулярный пучок, значения  $d$  и  $\Delta\phi$  равны нулю.

Рис. 3. Зависимости расстояний ОВ до центра пучка (а) и угла смещения от соотношений интенсивности (б) для  $z=z_R$

График на рис.3 слева демонстрирует сверхчувствительность, т.к. уже при  $k_I=0.00005$  ОВ отдалены от центра на расстояние  $d=0.132$ . Колебания  $\Delta\phi$  графике справа обусловлены недостаточной точностью численного расчета и слишком малыми изменениями значений этого угла. Общий поворот для заданных параметров примерно равен 3,5 градусам.

На приведенном выше рис.1б расстояние ОВ до центра пучка составляет около 30% радиуса пучка. Исходя из полученных данных для  $d=0.3$  коэффициент  $k_I = 0.0073$  – для этих параметров исследована зависимость положения вихрей в полярных координатах от расстояния наблюдения (рис.4).

Рис. 4. Зависимости расстояний ОВ до центра пучка (а) и угла смещения (б) от дистанции наблюдения  $z$

Дистанция наблюдения  $z$  варьировалась от  $0.1z_R$  до  $20z_R$ . Дрожание на графике слева рис.4 вызвано погрешностью расчетов и незначительным изменением параметра  $d$  после  $5z_R$ , результирующий пучок расширяется также, как распавшиеся вихри внутри него. Расстояние  $d(z)$  зависит от соотношений амплитуд пучков Гаусса и Куммера, которое меняется от дистанции наблюдения. Куммеровский пучок меняет форму своего амплитудного профиля при дифракционном распространении в пространстве. Если вместо куммеровского пучка будет участвовать в сложении Лагерр-Гауссовая мода с топологическим зарядом три, то  $d(z)$  будет постоянной из-за того, что эти пучки самоподобны.

Из графика справа рис.4 видно, что для выбранных параметров анализа поворот системы ОВ будет составлять примерно 20 градусов. Поворот системы из трех однозарядовых вихрей объясняется различиями в фазе Гуи между двумя рассматриваемыми пучками.

**Выводы.** Проведенные расчеты показали, что при добавлении гауссова пучка малой интенсивности, в куммеровском пучке происходит расщепление многозарядового оптического вихря на отдельные ОВ единичного заряда, находящихся на существенном расстоянии. Для параметров поля когда, максимум интенсивности гауссова пучка составляет 0.01% от максимума куммеровского, однозарядовые вихри отдалены от центра симметрии пучка на расстояние равное около 15% радиуса пучка. Проанализированы траектории миграции ОВ в распавшемся оптическом пучке для соотношения максимумов интенсивностей  $k_I=0.73\%$  в зависимости от расстояния наблюдения. Полученные зависимости выявляют особенности поведения ОВ: поворот системы образовавшихся трех вихрей и ее расширение относительно радиуса пучка. Последний факт проявляется из-за отсутствия свойства самоподобности у куммеровских пучков.

Представленные в работе результаты демонстрируют сверхчувствительность сингулярных пучков с топологическим зарядом больше единицы. Появление в модовом составе многозарядового сингулярного пучка даже относительно малого по интенсивности гауссова пучка приводит к коренному преобразованию волнового фронта трехзарядового геликоида в систему трех приосевых геликоида с единичным зарядом.

#### Л и т е р а т у р а

1. J. F. Nye and M. V. Berry, "Dislocations in wave trains," Proc. R. Soc. Lond. A 336, 165–190 (1974).
2. I. V. Basistiy, V. Yu. Bazhenov, M. S. Soskin, and M. V. Vasnetsov, "Optics of light beams with screw dislocations", Opt. Commun. 103, 422–428 (1993).

3. M. V. Berry and M. R. Dennis, "Knotted and linked phase singularities in monochromatic waves", Proc. R. Soc. Lond. A 457, 2251–2263 (2001).

4. A. Chernykh, A. Bekshaev, A. Khoroshun, L. Mikhaylovskaya, A. Akhmerov, and K.A. Mohammed, "Edge diffraction of optical-vortex beams formed by means of the "fork" hologram," Proc. SPIE, vol. 9809, 980902, 2015.

5. A. Bekshaev, A. Chernykh, A. Khoroshun, and L. Mikhaylovskaya, "Localization and migration of phase singularities in the edge-diffracted optical-vortex beams", J. Opt., vol. 18, 024011, 2016.

**Chernykh A.V., Kamenev S.A.**

#### THE INSTABILITY IN THE STRUCTURE OF A KUMMER BEAM WITH A CHARGE OF THREE

*Optical vortices of higher order are inherently unstable, that they split into vortices with a single charge. Laguerre-Gauss modes are basic and are used to describe the transverse mode structure of laser radiation containing phase dislocations. In this work, optical vortices formed by diffraction gratings with a topological defect in the form of a fork are represented analytically by the Kummer modes. The object of the study is the inconsistency between the theoretical representation and the experimental results. This is especially important during the ultra-sensitive measurements. For a theoretical description of the splitting of a multicharged vortex, a Gaussian beam was added to the Kummer beam. The numerical simulation of the optical vortices behavior in a beam obtained by combining a Kummer beam with a charge of three and a Gaussian beam with mutual centers is performed. The migration of optical dislocations as a function of the intensity ratio of the summable beams and the observation distance is analyzed. The parameters of real optical beams were introduced into the theoretical model of the representation of a singular beam: the geometric dimensions, the wavelength, and the distance between the splitting optical vortices.*

**Key words:** optical vortex, higher-order Kummer modes, diffraction.

**Черных Алексей Викторович** ассистент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** chernikh.a@gmail.com

**Каменев Степан Александрович** старший преподаватель кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** neiroxxx@mail.ru

**Chernykh Aleksey Viktorovich** assistant of department of physics and chemistry Lugansk National University named Volodymyr Dahl.

**Kamenev Stepan Aleksandrovich** senior lecturer of department of physics and chemistry Lugansk National University named Volodymyr Dahl.

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.,** д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 25.03.2017

УДК 536 : 539.21 : 538.911

## АНГАРМОНИЗМ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Шелест В.В., Христов А.В.

## ANHARMONICITY AT THE THERMODYNAMIC STABILITY

Shelest V.V., Khristov A.V.

*Получено представление детерминанта устойчивости системы в зависимости от параметров, характеризующих ее ангармонические свойства. Продемонстрирована основополагающая роль ангармонизма в условиях, определяющих устойчивость равновесного состояния вещества.*

**Ключевые слова:** термодинамическое равновесие, детерминант устойчивости, ангармонизм, якобиан.

**Введение.** При описании макроскопических свойств вещества термодинамика использует термодинамические коэффициенты [1-5], которые характеризуют устойчивость термодинамического равновесия. Комбинация некоторых термодинамических коэффициентов (ТК) определяет детерминант устойчивости ( $D_y$ ), который сублимирует все особенности системы [1,2]. Неаддитивный характер определения  $D_y$  через ТК, которые выделяются из ТК как коэффициенты устойчивости (КУ), подчеркивает особенности взаимодействий в системе, проявляющих себя на макроуровне.

Знание поведения вещества в зависимости от возмущающих ее факторов является весомым аргументом в пользу исследования свойств  $D_y$  и составляющих его КУ.

Информация о  $D_y$  позволяет судить о способности системы находиться в равновесном состоянии, стабильность которого определяется как величиной  $D_y$ , так и особенностями поведения КУ.

**Варианты формы детерминанта устойчивости.** Исходным пунктом для вывода  $D_y$  является вариационный принцип. Следуя ему, необходимо определить вторую вариацию внутренней энергии  $\delta^2 U(S, V)$ , выраженную посредством квадратичной формы переменных  $(S, V)$ . Фазовое состояние системы будет устойчиво в случае положительности вариации  $\delta^2 U > 0$ . Последнее возможно только в случае, когда детерминант, составленный из коэффициентов данной квадратичной формы (а именно,  $D_y$ ) будет

положительной величиной, как впрочем, и все его главные миноры (то есть, КУ). В результате имеем

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} > 0, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0.$$

Для качественного анализа устойчивости равновесного состояния системы необходимо исследовать вопрос о зависимости  $D_y$  и КУ от разных возмущающих систему факторов, и более детально рассмотреть эту проблему с точки зрения ангармонизма. Для этого приведем  $D_y$  к диагональному виду. Опираясь на метод якобианов, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= \left(\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}\right) = \left(\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}\right) \cdot \left(\frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}\right) = \\ &= 1 \cdot \left(-\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \end{aligned}$$

Здесь учтено термодинамическое тождество (калибровочное соотношение  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$ ),

являющееся следствием полноты дифференциала внутренней энергии [2, 4].

Таким образом  $D_y$  приобретает «зеркально» антисимметричную форму относительно перестановок строк (столбцов)

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \quad (2)$$

Преобразуем  $D_y$  к диагональной форме, принимающей вид произведения соответствующих КУ. В одном случае получаем

$$D_y = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, -P)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, -P)} \cdot \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, V)} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{T}{C_p} \right) \cdot \left( \frac{K_s}{V} \right) \quad (3)$$

Аналогично получается форма  $D_y$  вида

$$D_y = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \cdot \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{T}{C_v} \right) \cdot \left( \frac{K_T}{V} \right) \quad (4)$$

Коэффициент Грюнайзена для вещества [3, 5] определяется по формуле

$$\gamma_G = \left( \frac{V}{C_v} \right) \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Данную формулу можно преобразовать в чаще применяемое выражение, связанное с фоновым газом [3, 5]

$$\gamma_G = \left( \frac{V}{C_v} \right) \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left( \frac{V}{C_v} \right) \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = \left( \frac{V}{C_v} \right) \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{V}{C_v} \right) \cdot \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \left( \frac{V}{C_v} \right) \cdot \alpha_p \cdot K_T \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_p$  – коэффициент теплового расширения,  $K_T$  – коэффициент упругости. Опираясь на (4) и (6) получаем соотношение, определяющее  $D_y$  в зависимости от параметров, характеризующих ангармонизм вещества

$$D_y = \frac{T \gamma_G}{V^2 \alpha_p} \quad (7)$$

Соотношение (7) можно преобразовать к другой форме, вводя, наряду с  $\gamma_G$ ,  $\alpha_p$  новый параметр, характеризующий ангармонизм [2, 5],

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{K_s}{K_T} \quad (8)$$

Используя связь [3],

$$C_p - C_v = C_v \gamma_G \alpha_p T, \quad (9)$$

получаем

$$D_y = \frac{T}{V^2} \frac{\gamma_G}{\alpha_p} = \frac{T}{V^2} \frac{(\gamma - 1)}{\alpha_p^2 T} = \frac{(\gamma - 1)}{V^2 \alpha_p^2} \quad (10)$$

Очевидно, параметры в (8), (9) в общем случае зависят от температуры:  $\gamma = \gamma(T)$ ,  $V = V(T)$ ,  $\alpha_p = \alpha_p(T)$ ,  $\gamma_G = \gamma_G(T)$ . Таким образом, соотношения (7), (10) демонстрируют нелинейную температурную зависимость детерминанта устойчивости, что подтверждается работами [1, 7–10].

**Выводы.** В работе продемонстрирована фундаментальная макроскопическая связь между ангармонизмом вещества и его физическими свойствами, проявляющимися через принципы термодинамической устойчивости. Качественный вывод зависимостей, их форма дает глубокое представление о сущности данной связи.

Как показывает теория, которая в данном случае ограничена рамками упругой среды или длинноволновым приближением в динамике твердого тела [3], ангармонизм вещества должен проявлять доминирующую роль (как контролирующий фактор взаимодействия между различными степенями свободы) не только в условиях термодинамического равновесия простых веществ, но и в особых случаях аномального, нестандартного поведения вещества, в частности в фазовых превращениях [6–10].

Насколько глубока связь между макросвойствами вещества, его структурой, с ангармонизмом всех уровней (начиная с бинарных связей) демонстрируют высокомолекулярные комплексные соединения, и, в частности, содержащие координированные ионы металла [6–10]. Подобного рода сложные соединения показывают реальную взаимосвязь между подсистемами многокомпонентного поливариантного соединения. В данных системах ангармонизм может играть роль как катализатора, так и регулятора межструктурных, начиная с атомных, связей – межблоковых, межкластерных, – и заканчивая сплошной средой, оказывая непосредственное влияние на свойства системы, включая фазовые превращения и другие специфические особенности поведения системы.

Соотношения (7), (10) говорят о сложности термической зависимости величины, характеризующей устойчивость системы  $D_y = D_y(T)$ , что является следствием его ангармонических свойств.

В заключение отметим, что в некоторых случаях удается качественно оценить  $D_y$  и представить его графически [1].

#### Л и т е р а т у р а

1. В.К. Семенченко. Избранные главы теоретической физики. М., «Просвещение», 1966.
2. И.П. Базаров. Термодинамика. М., «Высшая школа», 1991.
3. Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. М., «Мир», 1975.

4. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., «Наука», 1972.

5. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. М., «Мир», 1974.

6. ГГ. Левченко, А.В. Христов. Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин. Донецк, «Ноулидж», 2010.

7. А.В. Христов Шелест. ФТВД, т. 21, с. 39 (2011).

8. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest. J. Phys. Chem. Solids, vol. 75, p. 966 (2014).

9. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii. JPMT, vol. 1, p. 40 (2015).

10. В.В. Шелест, А.В. Христов, ГГ. Левченко. ФНТ, т. 42, с. 644 (2016).

#### References

1. V.K. Semenchenko. Izbrannyye glavyyi teoreticheskoy fiziki. М., «Prosveschenie», 1966.

2. I.P. Bazarov. Termodinamika. М., «Vysshaya shkola», 1991.

3. L. Zhirifalko. Statisticheskaya fizika tverdogo tela. М., «Mir», 1975.

4. Yu.B. Rumer, M.Sh. Ryivkin. Termodinamika, statisticheskaya fizika i kinetika. М., «Nauka», 1972.

5. Zadachi po termodinamike i statisticheskoy fizike. Pod red. P. Landsberga. М., «Mir», 1974.

6. GG. Levchenko, A.V. Hristov. Molekulyarnyy magnetizm: fazovyye perehody vyisokiy spin–nizkiy spin. Donetsk, «Noulidzh», 2010.

7. A.V. Hristov Shelest. FTVD, t. 21, s. 39 (2011).

8. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest. J. Phys. Chem. Solids, vol. 75, p. 966 (2014).

9. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii. JPMT, vol. 1, p. 40 (2015).

10. V.V. Shelest, A.V. Hristov, GG. Levchenko. FNT, t. 42, с. 644 (2016).

**Shelest V.V., Khristov A.V.**

#### ANHARMONICITY AT THE THERMODYNAMIC STABILITY

*An impression of the stability determinant of system depending on the parameters characterizing its properties is gained. The fundamental role of the anharmonicity in the conditions defining stability of an equilibrium state of the substance is shown.*

**Key words:** *thermodynamic stability, stability determinant, anharmonicity, Jacobian.*

**Шелест Валерий Викторович** н. с. Физико-технического института имени Галкина.

**E-mail:** efbji@list.ru

**Христов Александр Вячеславович** н.с. Физико-технического института имени Галкина.

**E-mail:** efbji@list.ru

**Valery Shelest** fellow of Galkin Institute for Physics and Engineering.

**E-mail:** efbji@list.ru

**Alexander Khristov** fellow of Galkin Institute for Physics and Engineering.

**E-mail:** efbji@list.ru

**Рецензент: Ерошин С.С.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

## СЕКЦИЯ 2

## ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.956

РАЗВИТИЕ НАПРАВЛЕНИЯ «НЕТОКСИЧНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»  
В ЮЖНОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕАбубакаров А.Г., Павелко А.А., Грицких А.В.,  
Вербенко И.А., Резниченко Л.А.DEVELOPMENT OF THE DIRECTION "NON-TOXIC MATERIAL  
SCIENCE" AT THE SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY

Abubakarov A.G., Pavelko A.A., Hrytskykh A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Представлен обзор научно-исследовательских работ и результатов патентной деятельности в области создания, изучения и применения в микро-, наноэлектронике, пьезотехнике и других отраслях реального сектора экономики экологически чистых сегнетоактивных и родственных функциональных (интеллектуальных) материалов. Показаны актуальность, перспективность и востребованность таких исследований. Выявлена динамика публикационной активности по указанной тематике. Осуществлен анализ компетенций Южного федерального университета и их соответствие выбранному направлению исследований в рамках данного обзора.*

**Ключевые слова:** бессвинцовые сегнетопьезоматериалы, экологически чистые технологии, электрофизические свойства, пьезотехника, микро-, наноэлектроника.

**Введение.** Основу подавляющего большинства современных сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ), серийно освоенных мировой практикой и использующихся в твердотельной электронике, составляют свинецсодержащие оксиды, на основе PZT (Pb (Ti,Zr) O<sub>3</sub>) – составов, наиболее распространенная технология которых включает твердофазный синтез и спекание при высоких температурах. Все операции технологического процесса неизбежно связаны с загрязнением окружающей среды и вредным воздействием на живые организмы. Свинец относится к числу чрезвычайно токсичных элементов и возглавляет перечень приоритетных особо вредных веществ 1

класса опасности (яды с кумулятивным действием, накапливающиеся и практически не выводимые из организма человека). Его антропогенная эмиссия в наши дни превысила природную, а технофильность составила  $2 \cdot 10^9$ . В связи с этим, актуальным становится исключение агрессивных элементов из состава химических композиций СПКМ, что и было сделано в ряде отраслей, в том числе, в Европе – в пьезотехнической промышленности. В последнем случае в 2003 г. Европарламентом и Советом ЕС была разработана и принята Директива [1] об ограничении использования определенных опасных веществ (прежде всего, свинца) в электрическом и электронном оборудовании, обновленная в 2011 г [2] (с существенными изменениями предшествующей Директивы).

В настоящей статье представлен обзор за 50 лет научно-исследовательских работ и результатов патентной деятельности в области создания, изучения и применения в микро-наноэлектронике, пьезотехнике и других отраслях реального сектора экономики экологически чистых сегнетоактивных и родственных функциональных (интеллектуальных) материалов в Южном федеральном университете.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Заметим, что задолго (примерно с 1972 г.) до выхода в свет Директивы ЕС и вышеуказанных российских правительственных документов, декларирующих как одну из важнейших задач национальной безопасности страны экологизацию промышленных производств,



в Южном федеральном университете (ЮФУ), (в те годы Ростовском государственном университете), Научно-исследовательском институте физики под руководством доктора физико-математических наук, профессора, Лауреата Государственной премии СССР, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, известного учёного – физика, кристаллофизика, кристаллохимика, материаловеда - Фесенко Евгения Григорьевича были начаты работы по поиску, созданию и комплексному исследованию бессвинцовых композиций и экологически чистых технологий их получения с востребованными практикой свойствами.

Практически единственными конкурентами используемым традиционным объектам являются многокомпонентные твердые растворы (ТР) ниобатов щелочных металлов (НЩМ). От известных Рb-содержащих композиций их отличает сложная фазовая картина как в бинарных, так и в n-компонентных системах, в которых последовательно возникающие фазы формируются в кристаллической среде, структурированной не только на микроскопическом, но и на мезо- и макроскопическом уровнях в результате всей совокупности предшествующих фазовых переходов (ФП) и термодинамической предыстории. Особенно заметно ее влияние в пространственно-неоднородных средах (поликристаллические, керамические образцы, композиты) при наличии в них нескольких ФП. В этих случаях последовательная конденсация параметров порядка или компонент многокомпонентного параметра порядка происходит в объектах, сочетающих различные типы несовершенств. Последние формируются как в процессе образования объектов и усложнения их химического состава, так и во время предшествующих ФП, порождающих сложное распределение упругих и электрических сил. Такая ситуация развивается в системах с участием НЩМ, в которых «каскад» переходов может способствовать возникновению морфотропных границ, на которых соприкасаются структуры со сложными искажениями, что находит отражение в своеобразии макроскопических свойств. Несмотря на имеющийся обширный библиографический материал, природа структурных неустойчивостей, особенности фазовых состояний и многие детали превращений в указанных соединениях и твердых растворах до конца не поняты. Во многом такая ситуация связана с их чрезвычайной чувствительностью к термодинамической предыстории (внешним воздействием, в частности, выступающим в роли технологических факторов), обусловленной богатством полиморфизмом, критической зависимостью свойств от состояния исходных веществ, гидролизом в процессе термической обработки, повышенной летучестью ЩМ, узким интервалом температур синтеза и спекания, трудностью достижения высокой плотности, прочности и

однородности, что является причиной нестабильности и невоспроизводимости свойств подобных материалов. Кроме того, большинству ФП в НЩМ и их ТР соответствуют очень малые искажения структуры, осложняющие идентификацию фазового состава и способствующие небольшим изменениям электрофизических характеристик. Все это обуславливает известные несоответствия между результатами различных наблюдений по числу фаз в этих объектах, их симметрии, температурам превращений. Последнее обстоятельство, стимулированное требованием замены всех промышленно применяемых Рb-содержащих материалов, побудило исследователей ЮФУ к тщательной проверке различными методами на более совершенной аппаратуре экспериментальных результатов, касающихся основных физических свойств бессвинцовых керамик.

Результаты этих изысканий нашли своё отражение более чем в полутора тысячах статей, монографий, справочников, 81 охранном документе, 25 кандидатских и докторских диссертаций, в которых установлены фундаментальные закономерности фазообразования и формирования макрооткликов в подобных средах (см. например, [3, 4] и ссылки в них). В ходе выполнения работ были изучены роль термодинамической предыстории, включающей и кристаллохимические аспекты, в формировании фазовых состояний объектов и закономерности изменения структуры объектов, их диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик при вариации условий получения, в том числе, полиморфного, катион-анионного, гранулометрического и реологического состояния пентаоксида ниобия – основного исходного компонента, участвующего в образовании ТР; разработаны постадийная оптимизация процессов изготовления НЩМ и научно-обоснованные способы и технологические регламенты их получения; раскрыты механизмы возникновения структурных неустойчивостей в ТР при некоторых полиморфных и "концентрационных" ФП; уточнены фазовые картины систем ТР на основе НЩМ и построены диаграммы состав ( $x$ ) – температура ( $T$ ); дано описание особенностей физических свойств в окрестности особых точек и морфотропных границ; выявлена специфика фазовых состояний, достигаемых различными "термодинамическими" путями при последовательных ФП; определены особенности структуры (на микро- и мезоскопическом уровнях) промежуточных фаз, возникающих при различных изменениях температуры – давления – электрического поля; установлены закономерности изменения фазовых состояний, тепловых и электроупругих свойств при взаимодействии различных типов пространственных неоднородностей, как имеющихся в предшествующих фазах, так и возникающих в процессе усложнения химического состава (за счет

изоморфных замещений ионов при модифицировании и конструировании многокомпонентных систем) и осуществления последовательных ФП; выявлена взаимосвязь макросвойств объектов с параметрами кристаллической структуры, мезоскопическими неоднородностями, доменным и кристаллитным строением и установлена возможность управления электрофизическими характеристиками путем изменения упомянутых выше несовершенств структуры и их соотношений; детально изучен генезис дефектной ситуации, связанной с аниондефицитной нестехиометричностью объектов и установлена возможность целенаправленного ее изменения; разработаны научно-обоснованные критерии целенаправленного моделирования и управления свойствами НЦМ, методология поиска и "атомарного" конструирования перспективных композиций и способов их получения в различных твердотельных состояниях (моно- и поликристаллы, керамика, стеклокерамика, пористая керамика, композиты, пленки) с требуемыми функциональными характеристиками; создано на этой основе новое поколение высокоэффективных экологически чистых материалов для различных применений [5 – 16].

Разработанные нетоксичные функциональные материалы «перекрыли» практически все известные пьезотехнические приложения. Это материалы для: 1) устройств дефектоскопической диагностики оборудования атомных реакторов, работающих при высоких температурах; 2) высоковольтных актюаторов лазерных адаптивных систем, компенсаторов вибрации оборудования, приборов точного позиционирования объектов, топливно-распределительных систем бензиновых и дизельных двигателей; 3) низкочастотных приемных устройств: гидрофонов, микрофонов, сейсмоприемников, сонаров и приборов медицинской диагностики; 4) ультразвуковых линий задержки и высокочувствительных моночастотных резонаторов, работающих на толщинных колебаниях; 5) среднечастотных радиоэлектронных устройств, работающих в режиме приема, в том числе, трансдукторов ультразвуковых передатчиков; 6) высокочастотных акустоэлектрических преобразователей, систем ультразвуковой сварки, устройств неразрушающего контроля и дефектоскопии; 7) высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний, работающих в высокочастотном диапазоне, ультразвуковых дефектоскопов; 8) датчиковой

аппаратуры, эксплуатируемой в условиях постоянных внешних высокотемпературных воздействий; 9) силовых и высокочастотных ультразвуковых устройств, ультразвуковых пьезодвигателей и промышленных измельчителей; 10) магнитоэлектрических преобразователей в спинтронике, сенсорной технике, устройствах обработки и хранения информации и др. [17-19].

Основной «достопримечательностью» таких объектов является наличие у многих из них уникального набора параметров: экстремально низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низкого удельного веса. Но, несмотря на очевидные достоинства, эта группа бессвинцовых материалов заняла лишь очень узкий сегмент пьезотехнических приложений и не смогла заменить известные промышленные Pb-содержащие аналоги, так как их пьезоэлектрические параметры не достигли уровня соответствующих свойств PZT-материалов. Появившиеся в последние годы зарубежные (Китай, Япония) работы стараются восполнить этот пробел, предлагая довольно экзотические методы получения (топхимическое текстурирование, синтез в плазменном разряде и пр.), которые могут рассматриваться только как лабораторные. До сегодняшнего дня ни одна из стран не преуспела в этом направлении (в России такие исследования, кроме НИИ физики ЮФУ, не ведутся).

Датой становления направления «нетоксичное (экологически чистое) материаловедение» («НМ») в ЮФУ можно считать 1972 год, когда были начаты работы по синтезу, построению фазовой диаграммы состояний и комплексному изучению диэлектрических, сегнетоэластических и пьезоэлектрических свойств ТР бинарной системы  $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ , ставшей основой серии функциональных материалов, защищенных охранными документами и нашедших своё применение на практике. Именно на этом I-м этапе (1972-1992 г.г.) были разработаны 14 комплектов технологической документации (ТД) и технических условий (ТУ) на ниобатные материалы для высокочастотной и высокотемпературной пьезотехники [3]. В 1992 г. материаловедческое направление выделилось и оформилось в самостоятельное структурное подразделение ЮФУ – отдел активных материалов (с 2014 г. – отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий) Научно-исследовательского института физики.

Рис. 1. Распределение количества публикаций и периоды становления, Ростовской школы физического материаловедения

В последующие годы (вплоть примерно до 2008 г.) (II-й этап) это направление развивается, осуществляется переход от дорогостоящего метода горячего прессования (ГП), с помощью которого получали бессвинцовые материалы на I этапе, к доступной, массовой обычной керамической технологии (ОКТ). Оба эти этапа характеризуются единообразием объектов исследования, в роли которых выступают ниобаты щелочных металлов, в том числе, модифицированные различными добавками.

Стремление к универсальности и удешевлению научно-технической продукции привело к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных функций, что, в силу различных фундаментальных физических ограничений, затруднило реализацию принципов действия многих устройств. Кроме того, стало очевидным, что возможности создания новых электрически активных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения, а разнообразия опций невозможно достигнуть в рамках монообъектов. Это заставило переходить к гетерогенным структурам – мультифункциональным, мультиферроидным, композитам, сочетающим принципиально разные макросвойства (электрические, магнитные, тепловые, упругие). Начиная с 2008-2009 г.г. в ЮФУ разворачиваются работы по созданию интеллектуальных материалов на основе высокотемпературного сегнетомагнетика – феррита висмута, ознаменовавшие переход на III-й этап указанного направления, характеризующийся также

резким притоком молодежи в эту материаловедческую область. Заметим, что, если в период с 1990 по 2001 г.г. было защищено 5 кандидатских диссертаций, посвящённых проблемам создания и характеристики ниобатных материалов, и только один из молодых кандидатов наук остался в институте продолжать эту тематику, в последующее десятилетие защищено 14 кандидатских диссертаций (то есть почти в 3 раза больше), и продолжили свои исследования (многие – в ранге докторантов) в стенах ЮФУ уже 10 человек.

IV-й этап, который можно считать начавшимся в 2014 г. (переходом России на грантовую систему в науке), – это период стремительного нарастания публикационной активности, расширения ассортимента разрабатываемых композиций (керамики и плёнки на основе барий – стронциевых титанатов (BST) и ниобатов (BSN), композиты с участием перовскитовых и шпинелеподобных структур, материалы со сверхвысокими рабочими температурами на базе пирониобатов щелочноземельных металлов и др.).

Все этапы развития «НМ» представлены на рис. 1, на котором показана экспоненциальная зависимость ежегодного количества публикаций (с учётом всех их видов) от фиксированного года за период с 1972 г. по 2016 г. Анализ рис. 1 показал, что каждый последующий этап эволюционного развития направления экологически чистого материаловедения «зарождается» в недрах предыдущего, вырастая из формирующихся там кластеров – зародышей новой ступени развития этой области функционального материаловедения, что

приводит к размыванию границ каждой стадии. Характерным является и сжатие публикационных циклов, и резкое увеличение объема научно-технологической информации на последних этапах, и «омоложение» творческого коллектива, занимающегося материаловедческими проблемами. Всё это отражает общие глобальные изменения в научной сфере [20] и приводит к необходимости разработки принципиально новых способов организации труда и повышения квалификации исследователей.

**Вывод.** Совершенно очевидно, что экологизация всех сфер деятельности человека становится человека основным трендом современных промышленных производств, в связи с чем можно ожидать только наращивание темпов перехода к созданию экологически чистой научно-технической продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36).

#### Л и т е р а т у р а

1. 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 electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 37. 2003. V. 46. P. 19-23.
2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54. P. 88-110.
3. Резниченко Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно – неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предисторией. // Дисс..... д.ф.-м.н. Ростов – на – Дону. 2002. – 461 с.
4. Вербенко И.А. Фазовые диаграммы состояния и макротклики многокомпонентных мезоскопически неоднородных сред с особыми электрическими и магнитными состояниями. // Дисс. .... д.ф.-м.н. Ростов – на – Дону. 2016. – 504 с.
5. Коваленко М.И. Особенности структурообразования и деструкционные явления в поликристаллических сегнетоматериалах на основе ниобата натрия. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2001. – 28 с.
6. Кузнецова Е.М. Фазовые x-T диаграммы бинарных твердых растворов на основе ниобата натрия и роль дефектной подсистемы в формировании их свойств. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2001. – 25 с.
7. Титов С.В. Зфффекты модифицирования в ниобатах щелочных металлов, титанате свинца, цирконате свинца и их твердых растворов. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2001. – 26 с.
8. Бородин А.В. Пирозлектрический эффект в окрестности фазовых переходов в системах твердых растворов на основе ниобата натрия. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2001. – 23 с.
9. Титов В.В. Особенности формирования микроструктуры в поликристаллических сегнетоактивных средах на основе ниобатов щелочных металлов (мультифрактальный анализ). // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2003. – 26 с.
10. Турик С.А. доменные и релаксационные процессы в гетерогенных сегнетоактивных системах. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2005. – 27 с.
11. Раевская С.И. Диэлектрические свойства монокристаллов и керамики твердых растворов на основе ниобата натрия. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2006. – 21 с.
12. Кравченко О.Ю. Диэлектрические и теплофизические свойства керамики нестехеометрических ниобатов натрия, серебра и Nb-содержащих твердых растворов. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2010. – 26 с.
13. Андришин К.П. Фазовые превращения и магнитодиэлектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титаната свинца. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2011. – 25 с.
14. Павелко А.А. Фазовые состояния, диэлектрическая дисперсия и пирозлектрическая активность перовскитовых твердых растворов с различным характером проявления сегнетоэлектрических свойств. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2011. – 25 с.
15. Садыков Х.А. Фазообразование и связи состав – структура – свойства в сегнетоактивных материалах на основе ниобатов натрия и феррита висмута. // Автореф.....к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. 2014. – 23 с.
16. Миллер А.И. Технологии получения функциональных материалов с участием сегнетоэлектриков, релаксоров и мультиферроиков, электрофизические свойства и механоактивационные явления в них. // Автореф.....к.ф.-м.н. Новочеркасск. 2015 – 23 с.
17. Данцигер А.Я., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону: Изд-во АО «Книга». 1994. -32 с.
18. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Изд-во «Поиск». 1995. -94 с.
19. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 2001-2002. Т. 1, 2. - 800 с.
20. О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. // Указ Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 года № 642.

21. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 2001-2002. Т. 1, 2. - 800 с.

22. Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Развитие бесвинцового сегнетоэлектроматериаловедения на рубеже тысячелетия. // Сб-к трудов Первого Международного междисциплинарного симпозиума «Бесвинцовая сегнетоэлектроматериаловедения и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы)» («LFFC - 2012»). Ростов-на-Дону – пос. Лоо. 2012. С. 9-19.

23. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. Пер. с англ. М.: Изд-во «Мир». 1974. – 288 с.

24. Cross E. Lead-free et last. // Nature. 2004. V. 432. № 7013. P. 24-25.

25. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Negaya T., Nakamura M., Lead-free piezoceramics. // Nature. 2004. V. 432. № 7013. P. 84-87.

26. Fuyuno I. Japan's university shake-up wins faint praise after first year. // Nature. 2005. V. 435. № 7046. P. 1144.

27. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Бесвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. // Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFFM-2013»). Ростов-на-Дону-Туапсе. 2013 Вып. 2. Т. 1 С. 52-64.

28. Вербенко И.А. Бесвинцовая керамика. Развитие направления в 2013 – 2014 годах. // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума "Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)" ("LFFM – 2014"). Ростов-на-Дону – Туапсе. 2014. Вып. 3. Т. 1. С. 1-12.

### References

1. 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 electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 37. 2003. V. 46. P. 19-23.

2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54. P. 88-110.

3. Reznichenko L.A. Phase states and properties of spatially inhomogeneous ferroelectric media with different thermodynamic prehistory. // Diss ... .. Dr. Sc. Rostov - on - Don. 2002. - 461 p.

4. Verbenko I.A. Phase diagrams of the state and macro responses of multicomponent mesoscopically inhomogeneous media with special electric and magnetic states. // Diss. .... Dr. Sc. Rostov - on - Don. 2016. - 504 p.

5. Kovalenko M.I. Features of structure formation and destructive phenomena in polycrystalline ferroelectric materials based on sodium niobate. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2001. – 28 p.

6. Kuznetsova E.M. Phase x-T diagrams of binary solid solutions based on sodium niobate and the role of the

defective subsystem in the formation of their properties. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2001. - 25 p.

7. Titov S.V. Modification effects in niobates of alkali metals, lead titanate, lead zirconate and their solid solutions. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2001. – 26 p.

8. Borodin A.V. Pyroelectric effect in the vicinity of phase transitions in systems of solid solutions based on sodium niobate. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2001. – 23 p.

9. Titov V.V. Features of microstructure formation in polycrystalline ferroelectric media based on alkali metal niobates (multifractal analysis). // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2003. – 26 p.

10. Turik S.A. Domain and relaxation processes in heterogeneous ferroelectric systems. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2005. – 27 p.

11. Rayevskaya S.I. Dielectric properties of single crystals and ceramics of solid solutions based on sodium niobate. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2006. – 21 p.

12. Kravchenko O.Yu. Dielectric and thermophysical properties of ceramics of nonstoichiometric niobates of sodium, silver and Nb-containing solid solutions. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2010. – 26 p.

13. Andryushin K.P. Phase transformations and magnetodielectric effect in binary and ternary systems based on sodium niobate, bismuth ferrite and lead titanate. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2011. – 25 p.

14. Pavelko A.A. Phase states, dielectric dispersion and pyroelectric activity of perovskite solid solutions with different manifestation of ferroelectric properties. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2011. – 25 p.

15. Sadykov H.A. Phase formation and composition-structure-properties relationships in ferro-active materials based on sodium niobate and bismuth ferrite. // Autoref ... ..k.fm. Rostov-on-Don. 2014. – 23 p.

16. Miller A.I. Technologies for obtaining functional materials involving ferroelectrics, relaxors and multiferroics, electrophysical properties and mechanoactivation phenomena in them. // Autoref ... ..k.fm. Novocherkassk. 2015 – 23 p.

17. Danziger A.Y., Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., etc. Highly effective piezoceramic materials. Directory. Rostov-on-Don: Publishing house of JSC Book. 1994. -32 p.

18. Danziger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Dudkina S.I. Highly efficient piezoceramic materials. Search optimization. Rostov-on-Don: Publishing house "Nauka". 1995. -94 p.

19. Danziger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A. Multicomponent systems of ferroelectric complex oxides: physics, crystal chemistry, technology. Aspects of the design of ferroelectric materials. Rostov-on-Don: Publishing house of the Russian State University. 2001-2002. V. 1, 2. - 800 p.

20. On the strategy of scientific and technological development of the Russian Federation. // Decree of the President of the Russian Federation of 1 December 2016 No. 642.

21. Danziger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A. Multicomponent systems of ferroelectric complex oxides: physics, crystal chemistry, technology. Aspects of the design of ferroelectric materials. Rostov-on-Don: Publishing house of the Russian State University. 2001-2002. V. 1, 2. - 800 p.

22. Reznichenko L.A., Verbenko I.A. Development of lead-free ferroelectric materials at the turn of the millennium. // Sat-works to the First International Interdisciplinary Symposium "Lead-free ferroelectric ceramics and related

materials: preparation, properties, and applications (retrospective - Present - forecasts)» («LFFC - 2012»). Rostov-on-Don - pos. Loo. 2012. P. 9-19.

23. Jaffe B., Cook U., Jaffe G. Piezoelectric ceramics. Trans. With the English. Moscow: Publishing «Mir». 1974. - 288 p.

24. Cross E. Lead-free et last. // Nature. 2004. V. 432. № 7013. P. 24-25.

25. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Negaya T., Nakamura M., Lead-free piezoceramics. // Nature. 2004. V. 432. № 7013. P. 84-87.

26. Fuyuno I. Japan's university shake-up wins faint praise after first year. // Nature. 2005. V. 435. № 7046. P. 1144.

27. Verbenko IA, Reznichenko LA Lead-free ferroelectric ceramics niobate based on alkali metals: history, technology and prospects. // Proceedings of the Second International Youth Symposium "Physics and related besssvintsovyh piezo-active materials. (Analysis of current state and prospects of development)» (« LFFC-2013 "). Rostov-on-Don, Tuapse. 2013 Issue. 2. V. 1 P. 52-64.

28. Verbenko I.A. Lead-free ceramic. Development trends in 2013 - 2014 years. // Sat-works to the Third International Youth Symposium "Physics of lead-free piezo-active and related materials (analysis of the current state and prospects of development)." ("LFFC - 2014"). Rostov-on-Don - Tuapse. 2014. Issue. 3. V. 1. P. 1-12.

**Abubakarov A.G., Pavelko A.A., Hrytskykh A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.**

#### **DEVELOPMENT OF THE DIRECTION "NON-TOXIC MATERIAL SCIENCE" AT THE SOUTHERN FEDERAL UNIVERSITY**

*Presents an overview of the research work and the results of patenting activities in the field of creation, study and application in micro - nanoelectronics, piezotechnology and other industries of the real sector of the economy environmentally friendly magnetoactive and related functional (intelligent) materials. Shows the relevance, prospects and the relevance of such studies. The dynamics of publication activity on this topic. The analysis of the competencies of the Southern Federal University and their conformity with the chosen direction of research in the framework of this review.*

**Key words:** *ferropiezoelectric lead-free materials, environmentally friendly technologies, electrical properties, piezoelectronics, microelectronics, nanoelectronics*

**Абубакаров Абу Геланиевич** научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Павелко Алексей Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfnu.ru

**Грицких Алексей Владимирович** старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Вербенко Илья Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Abubakarov Abu Gelanievich** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Pavelko Aleksey Alexandrovich** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfnu.ru

**Hrytskykh Oleksii** the senior lecturer of department of physics and nanotechnologies Luhansk Taras Shevchenko National University  
e-mail: aleksiig@gmail.com

**Verbenko Ilya Alexandrovich** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna** Head of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies of the Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Рецензент: Авершин А.А.,** к.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 669.018

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТЕКЛЯННОЙ ЛЕНТЫ

Баздырева Ю.А., Белоусов В.В., Бодряга В.В.,  
Бондаренко В.И., Недопекин Ф.В.

## MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESSES OF FORMING A THIN METALLIC GLASS TAPE

Bazdyreva Yu. A., Belousov V.V., Bodryaga V.V.,  
Bondarenko V.I., Nedopekin F.V.

*Разработана математическая модель гидродинамических и теплообменных процессов в системе, вращающейся диск, лента, окружающая среда. Подтверждена адекватность математической модели и вычислительного алгоритма путем сравнения результатов вычислительного и лабораторного экспериментов. Показано, что увеличение скорости вращения диска приводит к уменьшению толщины затвердевшей ленты.*

**Ключевые слова:** *стеклянная металлическая лента, математическая модель, коэффициент теплообмена*

**Введение.** Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 10 К/с. Известны методы катапультирования капли на холодную пластину, распыления струи газом или жидкостью, центрифугирования капли или струи, расплавления тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла, сверхбыстрого охлаждения из газовой среды и др. Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

Наиболее эффективным способом промышленного производства аморфной ленты является охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) поверхности вращающегося барабана. Преимущество этого метода является то, что расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником.

**Физическая и математическая постановки задачи.** На медный вращающийся диск ( $R = 0,3 \text{ м}$ ,

$w_0 = 3000 \text{ об./мин}$ ) подается сплав  $Fe_{80}B_{20}$  ( $m = 25 \text{ г}$ ). Температура на поверхности диска поддерживается постоянной [1]. Система диск-расплав находится в гелиевой атмосфере, поэтому теплоотвод сверху и с боковых границ отсутствует.

Математическая модель процесса описывается уравнениями теплопереноса, движения и неразрывности и краевыми условиями.

Считается, что при таких скоростях охлаждения наблюдается высокая степень переохлаждения расплава, до  $150^\circ\text{C}$  ниже температуры солидус. В связи с этим, положение твердой корочки определяться по изотерме  $T_0 = T_s = 150^\circ\text{C}$  [2].

Основные черты модели, следующие:

- система двумерная;
- учтен теплоперенос;
- температурно-независимые свойства (за исключением вязкости);
- ламинарная теория граничного слоя для описания течения расплава.

Последнее утверждение обосновано тем, что критерий Рейнольдса  $Re = 2100$ , что гораздо ниже порога турбулентности [3].

Теплофизические параметры расплава следующие:  $T_l = 1173 \text{ K}$  – температура плавления;  $\lambda = 71 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$  – коэффициент теплопроводность;  $T_l + 50 \div 100 \text{ K}$  – температура литья;  $a = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент температуропроводности;  $\nu = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент кинематической вязкости. Теплофизические параметры подложки:  $c = 544 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$  – удельная теплоемкость;

$\lambda = 20 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  - коэффициент теплопроводности;  $\rho = 7500 \text{ кг}/\text{м}^3$  - плотность.

Математическую модель для решения задачи можно составить из уравнений, где неизвестными являются скорость и давление. Однако удобнее ввести другие переменные: функцию тока  $\psi$  и вихрь скорости  $\omega$  (переменные Гельмгольца), которые связаны со скоростью векторными соотношениями:

$$V_1 = \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad V_2 = -\frac{\partial \psi}{\partial x}; \quad \vec{\omega} = \nabla \vec{V}; \quad (1)$$

При этом уравнение неразрывности удовлетворяется автоматически и при выборе функции тока допускается некоторый произвол.

В декартовой системе координат уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска, неразрывности и теплопереноса запишутся следующим образом [4]:

$$\frac{\partial V_1}{\partial t} + \frac{\partial V_1^2}{\partial x} + \frac{\partial V_1 V_2}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \nu}{\partial x} \frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial \nu}{\partial y} \frac{\partial V_1}{\partial y}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial t} + \frac{\partial V_1 V_2}{\partial x} + \frac{\partial V_2^2}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \nu}{\partial x} \frac{\partial V_2}{\partial x} + \frac{\partial \nu}{\partial y} \frac{\partial V_2}{\partial y} + g\beta(T - T_0) \quad (3)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial V_2}{\partial y} = 0; \quad (4)$$

$$c\rho \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial V_1 T}{\partial x} + \frac{\partial V_2 T}{\partial y} \right] = \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right); \quad (5)$$

где  $p$  – давление,  $c$  – теплоемкость расплава,  $\rho$  – плотность расплава,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\beta$  – коэффициент объемного расширения,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности среды,  $T_0$  – начальная температура. Оценим с помощью критерия Ричардсона [5] ( $Ri = Gr/Re^2$ ) вклад тепловой конвекции в процесс формирования,  $Ri = 0,000722$ , что говорит о существенном преобладании динамических сил над силами плавучести. Значит объемными силами в уравнении (3) можно пренебречь.

Переходя к переменным вихрь ( $\omega$ ) – функция тока ( $\psi$ ) [4] и записывая уравнения (2), (3) и (5) в критериальном виде, получим:

$$\frac{\partial \omega}{\partial Fo} + \frac{\partial V_1 \omega}{\partial x} + \frac{\partial V_2 \omega}{\partial y} = \frac{\partial Pr(\nu)}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} + \frac{\partial Pr(\nu)}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial y}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\omega; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial Fo} + \frac{\partial V_1 \theta}{\partial x} + \frac{\partial V_2 \theta}{\partial y} = \frac{\partial a}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + a \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right); \quad (8)$$

где  $Fo$ ,  $Pr$ ,  $Gr$  – критерии Фурье, Прандтля, Грасгофа [3],  $\theta = T/T_0$ ,  $T$  – текущая температура,  $a$  – коэффициент температуропроводности.

Начальные условия:

$$Fo = 0: \quad \psi = 0; \quad \omega = 0; \quad \theta = 1.$$

Граничные условия:

$$y = 0: \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0; \quad \psi = 0; \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0;$$

$$y = L_y: \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = V_m; \quad \psi = 0; \quad \theta = \theta_{\text{подложки}};$$

$$x = 0: \quad \psi = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0;$$

$$x = L_x: \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0.$$

Кратковременность процесса ( $0,001 \text{ с}$ ), высокая температура (до  $1600^\circ \text{C}$ ) и агрессивность металла не позволяют решить задачу с помощью эксперимента. Задачи такого класса решаются только с помощью численных методов, в частности, с использованием конечных разностей [4]. Суть этого метода состоит в том, что область непрерывного изменения аргумента заменяется конечным множеством точек (узлов), образующих пространственно-временную конечно-разностную сетку. Для численной реализации математической модели процессов необходимо сформулировать вычислительный алгоритм, представляющий собой логическую последовательность операций, при которых ищется решение задачи. Исходя из требований точности и устойчивости решения, а также экономичности машинного времени выбран метод переменных направлений.

Алгоритм программного продукта следующий: используя входные данные (краевые условия), определяется вихрь скорости и функция тока на основании решения уравнений Навье-Стокса и неразрывности. Знание поля функции тока позволяет рассчитать распределение компонент скорости. С использованием поля скорости определяется распределение температур на поверхности ленты. Процесс повторяется на новом временном шаге. Для удобства анализа полученных данных используется графический вывод полей



функций тока, скорости и температуры в различные моменты времени.

**Результаты исследований.** Известно [6], что напряжения порядка  $10^8$  Па, приводят к отрыву не затвердевшей части объема от затвердевшей. Определяющими параметрами при этом, являются горизонтальная компонента скорости и вязкость. Поскольку напряжение определяется как

$$\tau = \eta \left| \frac{\partial V_1}{\partial y} \right|, \tag{9}$$

то можно сделать предположение, что отрыв будет наблюдаться в точке, где произведение вязкости на производную горизонтальной скорости становится максимальным (рис. 1).

Рис. 1. Схема, показывающая образование граничного слоя на движущейся подложке внутри лужицы. Жидкий слой вытягивается из лужицы, уменьшает свою толщину по мере того, как скорость на свободной поверхности приближается к скорости плавки

Варьирование скорости вращения диска приводит к изменениям толщины ленты. Для подтверждения этого было просчитано несколько вариантов линейной скорости вращения на поверхности диска: 1)  $U = 70,7 \text{ м/с}$ ; 2)  $U = 47,1 \text{ м/с}$ ; 3)  $U = 23,6 \text{ м/с}$ ; 4)  $U = 11,8 \text{ м/с}$ .

Этот результат качественно совпадает с экспериментальными исследованиями, проведенными в Донецком Физико-техническом институте НАН Украины. Погрешность составила 16%. Из рисунка 2 видно, что изменение толщины ленты носит линейный характер до величины скорости  $47,1 \text{ м/с}$ , при более высоких скоростях монотонность кривой нарушается.

Из рисунка (3) видно, что слои ленты, прилегающие к диску, имеют значение горизонтальной компоненты скорости близкие к

линейной скорости вращения диска. В точке отрыва значение скорости резко падает, а в некоторых случаях даже имеет противоположный знак. В этой же точке наблюдается рост напряжений. Именно в точке резкого изменения скорости, как мы предполагаем, и находится граница затвердевания ленты.

Как видно, под действием вязкостных сил скорость по толщине ленты уменьшается, а в наиболее удаленных участках от подложки наблюдается обратное движение. Причем чем больше скорость вращения диска, тем больше скорость обратного движения. В свою очередь, такое распределение скорости влияет на напряжения в ленте, а значит возможность отрыва не затвердевшей части объема ленты. Чем выше скорость вращения диска, тем больше вероятность отрыва.

Рис. 2. Зависимость толщины аморфной ленты от скорости вращения

а)

б)

Рис. 3. Распределение горизонтальной компоненты скорости (а) и напряжений (б) по толщине ленты

Важным фактором, влияющим на качество ленты, является величина теплоотвода от поверхности ленты. Воспользуемся формулой М.А. Михеева при значениях чисел Рейнольдса ниже 4 104 [3].

$$Nu = 0,66 \times Re_g^{0,5} Pr_g^{0,33} (Pr_g / Pr_d)^{0,25},$$

где индексы  $g$  и  $d$  - параметры ленты и диска соответственно. В связи с тем, что зависимость толщины ленты от скорости вращения диска изменяется почти монотонно, а температура диска, находящегося в гелиевой атмосфере и имеющего большую массу постоянна, то величина критерия Нуссельта ( $Nu$ ) на границе диск – нижняя

поверхность ленты постоянна и равна 50. Размерные значения коэффициента теплообмена ( $\alpha = Nu \times \lambda / l$ ) равен  $1000000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ .

Для вычисления коэффициента теплообмена верхней поверхности ленты с атмосферой, также воспользуемся формулой М.А. Михеева

$$Nu = 0,66 \times Re_g^{0,5} Pr_g^{0,33} (Pr_g / Pr_H)^{0,25},$$

где индекс  $H$  – соответствует параметрам гелия. На рис. 4 представлена зависимость коэффициента теплообмена на верхней поверхности ленты от скорости вращения диска.

Рис. 4. Зависимость коэффициента теплообмена на верхней поверхности ленты от скорости вращения диска

Как видно, теплообмен сверху на порядок ниже теплообмена на границе лента-диск и существенно зависит от скорости вращения диска. Таким образом, чем больше скорость вращения диска, тем тоньше лента и быстрее затвердевает. Однако, толщина может достичь той критической толщины, которая приведет к разрыву ленты.

#### Выводы

1. Разработана математическая модель и вычислительный алгоритм расчета гидродинамических и теплообменных процессов при получении аморфной ленты.

2. Разработано программное обеспечение, позволяющее рассчитать поля температур, скоростей и напряжений, а также визуализировать на экране дисплея распределение компонент скорости, функцию тока и напряжения в любой момент времени.

3. Увеличение скорости вращения диска приводит к уменьшению толщины затвердевшей ленты.

4. Сравнение результатов численных экспериментов с лабораторными исследованиями в работе [6] подтверждает адекватность

разработанной математической модели и вычислительного алгоритма.

#### Л и т е р а т у р а

1. Набережных В.П., Ткач В.И. и др. Анализ процесса кристаллизации металлических стекол  $Fe_{80}B_{20}$  и  $Fe_{40}Ni_{40}F_{14}B_6$  в неизотермических условиях - Донецк. Препринт-87-14(134), 1987, 40с.

2. Аморфные металлические сплавы / Немошкालенко В.В., Романова А.В. и др. – Киев: Наукова думка, 1987

3. Белоусов В.В., Болонов Н.И. Основы теплопереноса и теплофизика замкнутых объемов// Учебное пособие Донецк, Юго-Восток 2003. – 135 с.

4. Затвердевание металлов и металлических композиций// Белоусов В.В., Недопекин Ф.В., Хрычиков В.Е., Лейбензон В.А. и др. - Наукова думка, Киев, 2009.- 412 с

5. Обработка железоуглеродистых расплавов высокоактивными реагентами // Белоусов В.В., Бабанин А.Я., Белов Б.Ф., Павлов Я.В - Донецк: Восточный издательский дом 2015 г, - 259 с.

6. Кестер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол//Met. ст. М: Мир,1983, с.325-367.

7. A.R. Yavari, P. Hicter, P. Desre The effect of quenching stresses on the kinetics of crystallization and structure of metallic glasses - Proc. 4<sup>th</sup> Conferences on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), pp. 713-716

#### R e f e r e n c e s

1. Naberezhnye V.P., Tkach V.I., etc. The analysis of metallic glasses of the crystallization process and  $Fe_{80}B_{20}$   $Fe_{40}Ni_{40}F_{14}B_6$  in non-isothermal conditions -. Donetsk. Preprint-87-14 (134) 1987 40с.

2. Amorphous metal alloys / Nemoshkalenko V.V., Romanov A.V., etc. - Kiev. Naukova Dumka 1987

3. V.V. Bilousov, N.I. Bologna Fundamentals of heat and mass transfer and thermal physics of closed volumes // Textbook Donetsk, Southeast, 2003. - 135 p.

4. Solidification of metals and metal compositions // Bilousov V.V., Nedopekin F.V., Hrychikov V.E., Leibenzon V.A., etc.- Naukova Dumka, Kiev, 2009.- 412 p.

5. Processing of iron-carbon melts highly active agents // Bilousov V.V., Babanin A.Y., Belov B.F., Pavlov Y.V. - Donetsk. East Publishing House, 2015 - 259 с.

6. W. Kester, Gerold W. Crystallization of metallic glasses // Met. Art. M: Mir, 1983, pp. 325-367.

7. A.R.Yavari, P.Hicter, P.Desre The effect of quenching stresses on the kinetics of crystallization and structure of metallic glasses - Proc. 4<sup>th</sup> Conferences / on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), pp. 713-716

**Bazdyreva Ju.A., Bilousov V.V., Bodryaga V.V., Bondarenko V.I., Nedopekin F.V.**

#### HYDRODYNAMICS AND HEATTRANSFER AT FORMATION OF THE THIN AMORPHOUS METAL TAPE

*The mathematical model of hydrodynamic and heat transfer processes in system rotating a disk, a metal tape, an environment is developed. Adequacy of a mathematical model*

*and computing algorithm by comparison of results computing and laboratory experiment is confirmed. It has been shown that increasing the rotational speed of the disc reduces the thickness of the amorphous metal tape.*

**Key words:** glass metal tape, mathematical model, heat transfer coefficient

**Баздырева Юлия Александровна** – аспирант кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии Донецкого национального университета  
**E-mail:** yliya\_bazdareva@mail.ru

**Белоусов Вячеслав Владимирович** – заведующий кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии Донецкого национального университета, д.т.н., профессор  
**E-mail:** v.v.bilousov@gmail.com

**Бодряга Виктор Викторович** – старший преподаватель кафедры компьютерных технологий Донецкого национального университета  
**E-mail:** vvbod@yandex.ru

**Бондаренко Виталий Иванович** - старший преподаватель кафедры компьютерных технологий Донецкого национального университета  
**E-mail:** vitbond@gmail.com

**Недопекин Федор Викторович** – профессор кафедры компьютерных технологий Донецкого национального университета, д.т.н.  
**E-mail:** f.nedopekin@gmail.com

**Bazdyreva Julia Alexandrovna** - post-graduate department of physics of nonequilibrium processes, metrology and ecology of Donetsk National University  
**E-mail:** yliya\_bazdareva@mail.ru

**Belousov Vyacheslav Vladimirovich** - head. department of physics of nonequilibrium processes, metrology and ecology of Donetsk National University, professor  
**E-mail:** v.v.bilousov@gmail.com

**Bodryaga Victor Victorovich** - senior lecturer, department of computer technology of Donetsk National University  
**E-mail:** vvbod@yandex.ru

**Bondarenko Vitaly Ivanovich** - senior lecturer, department of computer technology of Donetsk National University  
**E-mail:** vitbond@gmail.com

**Nedopekin Fedor Victorovich** - professor of physics of nonequilibrium processes, metrology and ecology of Donetsk National University, professor  
**E-mail:** f.nedopekin@gmail.com

**Рецензент: Нечаев Г.И.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 23.03.2017

УДК 504.06

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ НУКЛИДОВ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ КАМНЕ

Воробьев С.Г., Чаленко А.В.

## DETERMINATION OF RADIONUCLIDES THE VOLCANIC STONE

Vorobjov S.G., Chalenko A.V.

*Определен с помощью гамма-спектрометра спектральный состав  $\gamma$  – излучения вулканического камня его удельная активность и удельная эффективная активность, установлен класс радиационных параметров вулканического камня.*

**Ключевые слова:** гамма-спектрометр, вулканический камень, удельная эффективная активность.

Считается, что Земля излучает больше тепла, чем могла бы отдавать только в результате остывания [1]. Дополнительное количество тепла в недрах Земли может выделяться при распаде радиоактивных изотопов урана и тория или калия. Но в земной коре их мало. Поэтому с середины 50–х годов принята гипотеза, согласно которой глубоко в недрах Земли находится дополнительное количество радиоактивных элементов. Актиноиды уран и торий предположительно в нижней мантии. Согласно другой гипотезе, в ядре Земли может находиться существенное количество радиоактивного изотопа  $^{40}\text{K}$  [2-3].

При вулканическом извержении происходит выход магмы на поверхность Земли. Остывая и отвердевая, излившаяся магма, или лава, образует вулканические горные породы. По статистике, в течение последних 180 миллионов лет на поверхность Земли ежегодно выносилось в среднем 30 кубических километров вулканического материала. Около 75% вулканических пород

накапливалось на дне океанов, 20% — на островах в зонах перехода от океанов к континентам и только 5% на суше [4]. Вулканические горные породы имеют большое экономическое значение и используются в качестве сырья для стройматериалов.

Цель работы - провести спектрометрическое исследование вулканического камня.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ определить с помощью гамма-спектрометра спектральный состав  $\gamma$  - излучения вулканического камня;
- ✓ его удельную эффективную активность (УЭА);
- ✓ сравнить полученные данные с нормами радиационной безопасности.

Объект исследования - вулканический камень найденный у подножия горы Верблюд республики Крым.

Для решения поставленных задач был использован сцинтилляционный метод регистрации гамма-излучения [5]. Чувствительным элементом детектора был кристалл йодистого натрия размером 63х63мм. Световые вспышки регистрировались фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-82, сигналы с которого подавались на многоканальный амплитудный анализатор с которого в свою очередь передавались на персональный компьютер. (рис. 1).

Установленное на персональном компьютере программное обеспечение «РИТМ-С» производит накопление и обработку энергетических спектров источников излучений, вычисляет активность и удельную активность радионуклидов, а также

удельную эффективную активность по активности естественных радионуклидов (ЕРН  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ) и цезия -137. (рис. 2).

Для уменьшения фона детектор был окружен свинцовой защитой толщиной 2,5 см. (рис. 3).

Рис.2. Спектрометр гамма-излучения «РИТМ-С»

Рис.3. Детектор гамма –спектрометра и его защита

Вулканический камень (рис.4), исследовалась на спектрометрической установке „РИТМ-С”. Полученные значения удельной активности, удельной эффективной активности естественных радионуклидов, можно представить в виде протоколов измерений (отвечают методике измерения для лабораторного метода определения удельной эффективной активности в строительных материалах).

Исследуя вулканический камень спектрометрической установкой «РИТМ-С» на наличие у нее естественных радионуклидов и других источников гамма-излучения, в полученных спектрах был обнаружен пик  $^{226}\text{Ra}$  которому соответствует энергия гамма кванта 1,786 МэВ (рис. 5).

Значение удельной активности и удельной эффективной активности программа определяет в автоматическом режиме, у каждого гамма-кванта есть известное значения пика (например у  $^{226}\text{Ra}$  энергия пика находится в районе 1.786 МэВ). Удельная эффективная активность определялась по площади количество импульсов в канале, а погрешность определялась от формы площади. Полученные значения удельной активности, удельной эффективной активности естественных радионуклидов, представлены в виде протоколов измерений в табл. 1.

Рис.4. Вулканический камень

Таблица 1

**Протокол обработки спектра гамма-излучения вулканического камня**

№ п/п	Нуклид	Активность		Удельная активность		Погрешность активности, %
		Бк	мкКи	Бк/кг	мкКи/кг	
1	$^{232}\text{Th}$	-	-	-	-	-
2	$^{226}\text{Ra}$	97,8	0.0026	120,8	0.0033	9,3
3	$^{40}\text{K}$	-	-	-	-	-
4	$^{137}\text{Cs}$	-	-	-	-	-
Объем пробы, см <sup>3</sup>		Масса пробы, кг		Удельная эффективная активность, Бк/кг		Время измерения (экспозиция), сек
1000		0,810		120,8		1000

Рис. 5. Локализация пика  $^{226}\text{Ra}$  на спектре в виде штрихованной области

Для сравнения результатов эксперимента, было проведено спектрометрическое исследование почвы расположенной возле корпуса №11 Луганского национального университета имени Владимира Даля.

Полученные значения удельных активностей, естественных радионуклидов исследуемой пробы, представлены в виде протоколов измерений в табл. 2.

Таблица 2

Протокол обработки спектра гамма-излучения почвы возле 11 корпуса ЛНУ им. В. Даля»

№ п/п	Нуклид	Активность		Удельная активность		Погрешность активности, %
		Бк	мкКи	Бк/кг	мкКи/кг	
1	$^{232}\text{Th}$	-	-	-	-	-
2	$^{226}\text{Ra}$	169.1	0.0046	169.1	0.0046	10.7
3	$^{40}\text{K}$	817.5	0.0221	817.5	0.0221	11.4
4	$^{137}\text{Cs}$	-	-	-	-	-
Объем пробы, см <sup>3</sup>		Масса пробы, кг		Удельная эффективная активность, Бк/кг		Время измерения (экспозиция), сек
1000		1,0		238.6		1000

### Выводы.

1. Удельная эффективная активность 120,8 Бк/кг вулканического камня не превышает допустимое значение для строительных материалов, используемых в строительстве общественных и жилых объектов (I класс радиационных параметров), составляет 370 Бк/кг. Присутствие изотопа  $^{137}\text{Cs}$  в исследованных образцах не обнаружено. Превышение над гамма - фоном обусловлено содержанием в образцах  $^{226}\text{Ra}$ . Таким образом продукты извержения карадагских вулканов (вулканические камни) можно использовать в строительных материалах.

2. Сравнивая значения удельной эффективной активности вулканического камня и почвы можно сделать вывод, что ЕРН вулканического камня близко к его значениям в земной коре.

### Литература

1. Schewe P.F., Stein B. Uranium prospecting with neutrinos // Physics News Update. The American Institute of Physics Bulletin of Physics News. - 1998. - No. 354.
2. Murthy V.R., Westrenen van W., Fei Y. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores // Nature. - 2003. - V. 423. - P. 163-165.
3. Анисичкин В.Ф., Ершов А.П. Возможные режимы цепных ядерных реакций в ядре земли // Труды Международной конференции VII Забабахинские научные чтения. – Снежинск, Издательство РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. – С. 216-219.
4. Шинкарев Н.Ф. Физико-химическая петрология изверженных пород / Н.Ф. Шинкарев, В.В. Иванников – Л.: Недра, 1983. – 271 с.
5. Лебедев А.П. О чем рассказывают камни / А.П. Лебедев, А.В. Епифанцева – М.: Техничко-теоретическая литература, 1953. – 56 с.

### References

1. Schewe P.F., Stein B. Uranium prospecting with neutrinos // Physics News Update. The American Institute of Physics Bulletin of Physics News. - 1998. - No. 354.

2. Murthy V.R., Westrenen van W., Fei Y. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores // Nature. - 2003. - V. 423. - P. 163-165.

3. Anisichkin V.F., Ershov A.P. Vozmozhnye rezhimy sernykh yadernyx reakcij v yadre zemli // Trudy Mezhdunarodnoj konferencii vii Zababaxinskie nauchnye chteniya. – Snezhinsk, izdatelstvo RFYAC–VNIITF, 2003. – с. 216-219.

4. Shinkarev N.F. Fiziko-ximicheskaya petrologiya izverzhennyx porod / N.F. Shinkarev, V.V. Ivannikov – L.: Nedra, 1983. – 271 s.

5. Lebedev A.P. O chem rasskazyvayut kamni / A.P. Lebedev, A.V. Epifanceva – M.: Tekhniko-teoreticheskaya literatura, 1953. – 56 s.

**Vorobjov S.G., Chalenko A.V.**

### DETERMINATION OF RADIONUCLIDES THE VOLCANIC STONE

*Determined using a gamma spectrometer the spectral composition of  $\gamma$  - volcanic bomb radiation its specific activity and specific effective activity of the class set of radiation parameters of volcanic stone.*

**Key words:** *gamma-spectrometer, volcanic stone, the specific effective activity.*

**Воробьев Сергей Германович** к.т.н. доц. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля

**E-mail:** Kaf\_fizkhim@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валерьевна** к.т.н. доц. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля

**E-mail:** Kaf\_fizkhim@mail.ru

**Sergey Vorobjov** is a Candidate of Technical, Associate Professor of physics and chemistry Department Volodymyr Dahl Lugansk National University

**Anzhelika Chalenko** is a Candidate of Technical, Associate Professor of physics and chemistry Department Volodymyr Dahl Lugansk National University

**Рецензент: Слащев В.А.,** к.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 22.03.2017*

УДК 535.3+681.7

## РАСПРЕДЕЛЕННОЕ ФОКУСИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ЛУЧЕВАЯ ОПТИКА

Галинский М.К.

### DISTRIBUTED FOCUSING OF LASER RADIATION. GEOMETRICAL OPTICS

Halinskyy M.K.

*Рассматривается распределенное фокусирование лазерного излучения. Этот тип фокусирования может оказаться полезным в хирургии, промышленности и информационных технологиях. На данный момент в основном используется только один тип распределенного фокусирования – луч Бесселя. При образовании этого луча поток энергии электромагнитного излучения, падающий на аксиконическую линзу, распределяется на некотором линейном отрезке (лезвии). Была поставлена задача описать структуру линз с распределенным фокусированием для различных типов лезвий, а не только луча Бесселя, в рамках лучевой оптики. Были получены уравнения в дифференциальном и явном виде, описывающие эти линзы при произвольном распределении мощности на лезвии. Показано, что одно и то же распределение мощности на лезвии можно создать, используя различные линзы.*

**Ключевые слова:** *Распределенное фокусирование; линза Френеля; оптическая неоднородность; градиентная линза; асферическая линза; аксикон.*

**Введение.** На текущий момент все существующие лазерные скальпели можно разделить на два вида: контактные и неконтактные. В контактных лазерных скальпелях лазерный луч разогревает конец световода, которым проводится разрез. Т.е. необходим контакт конца световода с разрезаемыми тканями пациента. Неконтактные же лазерные скальпели используют сфокусированный лазерный луч [1]. Поэтому неконтактные лазерные скальпели предпочтительнее, так как уменьшается количество контактов хирургических инструментов с раневой поверхностью. Но для работы с ними необходимо строго выдерживать расстояние между фокусирующей линзой и разрезаемой тканью.

Чтобы облегчить работу с данными скальпелями можно создать фокусирование, при котором разрез будет идти в некотором сегменте длиной несколько сантиметров, как при использовании обычного металлического скальпеля.

В промышленности для лазерной резки также необходимо точно выдерживать расстояние между фокусирующей линзой и разрезаемым материалом [2]. Будет намного проще, если выдерживать строго необходимое расстояние не будет необходимости, так как такой лазерный резак будет резать в некотором диапазоне расстояний, т.е. на некотором отрезке, который немного больше толщины разрезаемого материала. Кроме того, для лазерной резки существенен вопрос влияния поведения удаляемого расплава на качество среза и скорость резки [3]. Линзы с распределенным фокусированием потенциально позволят уменьшить объем выплавляемого при лазерной резке металла. Это означает, что потенциально есть возможность либо уменьшить мощность лазера, либо увеличить скорость резки.

Линзы, фокусирующие свет в точку, сейчас лишь упрощенная модель, хотя очень часто для объективов, лазерных скальпелей, резаков, гравиров, сканеров и т.д. используют линзы, как можно более приближенные к такой модели. Но уже в лазерных пинцетах используются лучи Бесселя. Однако луч Бесселя лишь частный случай распределенного фокусирования. Кроме того, как будет сказано далее, точечное фокусирование можно тоже отнести к частному случаю распределенного фокусирования.



Луч Бесселя образуют пропусканием лазерного луча через аксикон (рис. 1) [4]. Этот луч используется как оптический пинцет [5]. Существует предложение использовать луч Бесселя для создания лазерно-индуцированных плазменных каналов [4].

В этой работе приведено общее описание линз с распределенным фокусированием.

На данное время существуют 3 типа конструкций оптических линз кроме сферических: линза Френеля, оптически неоднородная пластинка (градиентная линза) и асферическая линза. В рамках этой работы рассматриваются линзы с распределенным фокусированием, имеющие аналогичные с вышеописанными линзами принципы действия.

Здесь также показано, что новый тип линз позволяет увеличить эффективность лазерных резаков, и описывается, как создать линзы с распределенным фокусированием. В этой работе рассматривается цилиндрически симметричный ход лучей, как и в случае лучей Бесселя.

Необходимость введения в данной работе термина «распределенное фокусирование» объясняется тем, что на данный момент самым близким по значению к нему, после луча Бесселя, является термин сферическая аберрация, которая не является полезным явлением и не создается специально.

**Целью работы** является описание и расчет линз с распределенным фокусированием. При этом необходимо, чтобы конечные уравнения позволяли получить описание структуры линзы, исходя из требуемых характеристик распределенного фокусирования, например, длина лезвия, распределение мощности и т.д.. Постановка и решение задачи. **В работе описаны три типа строения линз: аналог линз Френеля (фокусирующих на отрезок, а не в точку), асферические линзы и оптически неоднородные пластинки (градиентные линзы).**

В исследуемых линзах с распределенным фокусированием фокусное расстояние каждого радиального сегмента зависит от радиуса этого сегмента.

Рассмотрим ту часть, которая является общей для всех трех типов строения линз с распределенным фокусированием. Пусть  $x_0$  и  $x_1$  – концы отрезка, на котором фокусируется лазерный

луч (вкратце будет называться «лезвие»),  $P_0$  – мощность падающего на линзу луча,  $dP$  – мощность излучения, падающего на участок лезвия  $dx$ ,  $R$  – радиус линзы и падающего на нее луча,  $d$  – толщина линзы (рис. 3).

Пусть  $f(x)$  – функция распределения мощности на отрезке (лезвии).

$$f(x) = \frac{dP}{dx}$$

В этой работе описываются только линзы с как минимум одной плоской стороной. Луч лазера падает нормально на плоскую сторону.

Выберем систему координат с осью  $OX$ , направленной нормально к плоской поверхности линзы и по главной оптической оси, а ось  $OY$  пусть лежит в плоскости плоской поверхности линзы. Выделим на этой линзе кольцевой элемент поверхности с радиусом  $y$  и шириной  $dy$ . Тогда поток энергии, проходящий через этот кольцевой сегмент линзы фокусируется на расстоянии  $x$  на отрезке  $[x, x + dx]$ . Следовательно, имеем:

$$f(x) = \pm 2\pi W(y)y \frac{dy}{dx} \quad (2)$$

где  $W(y)$  – функция распределения плотности потока энергии, падающего на линзу (профиль интенсивности падающего на линзу луча). Предполагается, что профиль интенсивности является радиально симметричным и поэтому является функцией только от  $y$ .

Как было сказано ранее, фокусное расстояние таких линз, фокусирующих свет в лезвие, не одинаково для различных участков этих линз. Рассматриваемые линзы обладают цилиндрической симметрией и разные элементарные кольца имеют разные фокусные расстояния. Знак в уравнении (2) характеризует увеличение или уменьшение фокусного расстояния элементарного кольца линзы при увеличении его радиуса. При увеличении фокусного расстояния элементарного кольца с увеличением его радиуса знак положительный (рис. 2), иначе отрицательный, так как функции  $W(y)$  и  $f(x)$  не могут принимать отрицательных значений.

Рис. 2. Разные типы распределенного фокусирования

Результатом решения уравнения (2) является функция  $x(y) = \Psi(y)$ . Эта функция описывает зависимость фокусного расстояния элементарного кольца от его радиуса.

Стоит упомянуть, что распределенное фокусирование с нулевой длиной лезвия – это точечное фокусирование и его можно описать, записав функцию распределения мощности на лезвии как  $f(x) = P_0 \delta(x-a)$ , где  $\delta$  – дельта-функция Дирака, а  $a$  – фокусное расстояние.

#### 1. Аналог линзы Френеля.

Используя функцию  $\Psi(y)$ , имеем:

$$\beta(y) = \arccos \left( n \sqrt{1 + (\Psi(y)/y)^2} - (\Psi(y)/y) \right) \quad (3)$$

Это уравнение описывает зависимость угла между нормалью к поверхности кольцевого сегмента аналога линзы Френеля и осью ОХ. Для реальной линзы функция  $\beta(y)$  будет не гладкой, а кусочно-гладкой.

Для значений  $x_0$  и  $x_1$  есть ограничения, так как для любого материала существует максимальный угол, на который может быть отклонен луч.

Из рис. 3 видно, что фокусное расстояние кольцевого сегмента линзы с радиусом  $y$  можно рассчитать, используя угол  $\alpha$ . Поэтому минимальное фокусное расстояние кольцевого сегмента с радиусом  $y$  можно определить через  $\max(\alpha)$ , где  $0 \leq \alpha + \beta \leq \pi/2$ . Тогда для знака «+» в уравнении (2) и конечном радиусе линзы существует минимально возможное значение  $x_1$ , а для знака «-» существует минимально возможное значение величины  $x_0$ .

#### 2. Оптически неоднородная пластинка.

Схематическая картина такая же как на рис. 3.

Прежде чем искать параметры такой линзы с распределенным фокусированием, необходимо рассмотреть более простую задачу. Пусть лазерный

Чтобы исключить необходимость рассматривать дифракцию света, проходящего через линзу Френеля, необходимо, чтобы ширина колец этой линзы была намного больше, чем длина волны света, проходящего сквозь линзу. Будем рассматривать аналоги линзы Френеля, подчиняющиеся этому условию.

После выбора соответствующей системы координат, описанной выше, имеем схематически картину, представленную на рис. 3.

Рассмотрим один сегмент линзы в месте выхода из нее луча (рис. 4).

луч падает нормально на пластинку и выходит из неё под углом  $\alpha$  к нормали (рис. 5).

Рис. 5. Схематическое изображение оптически неоднородной пластинки. Здесь  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – фазы световой волны в точках касания соответствующих фазовых поверхностей с поверхностью пластинки в координатах  $y_1$  и  $y_2$  соответственно.  $\lambda$  – длина волны падающего и выходящего света

Необходимо, чтобы толщина пластинки  $d$  была достаточно большой. В этом случае небольшая разность коэффициента преломления, которую можно осуществить на практике, может обеспечить необходимую оптическую разность хода. Следовательно, можно записать:

$$\frac{dn}{dy} = - \frac{\sin(\alpha)}{d}$$

Получив это уравнение, можно вернуться к основной задаче – описанию и расчету линзы с распределенным фокусированием.

Используя функцию  $\Psi(y)$ , имеем соответственно:

$$\frac{dn}{dy} = -yd^{-1} \left( \Psi^2(y) + y^2 \right)^{-1/2} \quad (4)$$

### 3. Асферическая линза.

Схематическое изображение этой линзы нельзя сделать аналогичным предыдущим двум случаям, так как теперь «пластинка» имеет различную толщину при разных радиусах  $y$  (рис. 6).

Рис. 6. Схематическое изображение асферической линзы с распределенным фокусированием

Для асферической линзы необходимо найти функцию, описывающую форму её поверхности – функцию  $y(x_L)$ . Для обоих типов распределенного фокусирования при заданной функции  $f(x)$  существует по одной такой функции, так как в этой работе асферические линзы рассматриваются только как плоско-выпуклые, а луч лазера падает нормально на плоскую поверхность этих линз.

Следовательно, можно записать:

$$\frac{dy(x_L)}{dx_L} = \left( (\Psi(y) - x_L) / y \right) - n \sqrt{1 + \left( (\Psi(y) - x_L) / y \right)^2} \quad (5)$$

Решая это дифференциальное уравнение, находим форму линзы.

#### Выводы.

В работе изложен метод расчета линз с распределенным фокусированием.

Были описаны три типа таких линз: аналог линзы Френеля, оптически неоднородная пластинка и асферическая линза.

Наиболее важное уравнение (2) и все конечные уравнения: (3), (4), (5) впервые получены для произвольного профиля интенсивности падающего

на линзу луча и любого распределения мощности на лезвии.

Для сравнения эффективности работы лазерного резака, оснащенного классической линзой и линзой с распределенным фокусированием, необходимо рассчитать и сравнить объемы, вырезаемые обоими резаками и затрачиваемую при этом мощность.

Очевидно, что применение в лазерной резке линз с распределенным фокусированием позволяет сделать менее строгими требования в соблюдении заданного расстояния между резаком и разрезаемым материалом.

В этой работе не рассматриваются лезвия в микро масштабе, поэтому не учитываются волновые свойства света.

Этот метод описания линз в перспективе может стать удобным инструментом для упрощения расчётов конструкций линз, создания, при использовании лазерного луча, любых интерференционных картин, т.е. лучей с любыми возможными свойствами, которые могут понадобиться.

Линзы с распределенным фокусированием могут быть полезны в промышленности, так как их использование в перспективе может уменьшить потери используемых материалов во время резки; в медицине использование лазерного скальпеля с линзой с распределенным фокусированием может быть похоже на работу обычным металлическим скальпелем – имеется протяженное лезвие, но с преимуществами лазерного скальпеля.

Кроме того, лазерные лезвия могут быть применены для создания лазерно-индуцированных плазменных каналов. В отличие от работы [4], о которой писалось ранее, нет необходимости делать распределение мощности на лезвии как в луче Бесселя или менять его изменением профиля интенсивности падающего луча, а достаточно замены одной линзы с распределенным фокусированием на другую. Это означает, что будет возможность создавать разные плазменные каналы с различными свойствами.

Т.е., результаты этой работы могут быть применимы в лазерной резке, гравировке, хирургии, информационных технологиях, при создании лазерно-индуцированных плазменных каналов, в ручных режущих инструментах и т.д..

#### Л и т е р а т у р а

1. Sliney D.H. Medical laser and their safe use / D.H. Sliney, S.L. Trokel. – New York: Springer-Verlag Inc., 1993. – P. 230.
2. Robert H.T. Manufacturing processes reference guide / H.T. Robert, K.A. Dell, A. Leo – Industrial Press Inc., 1994 – P. 188.
3. Ozaki H. Real-time Observation of Laser Cutting Fronts by X-ray Transsmition / H. Ozaki, M Quang, H Kawakami, J. Suzuki, Y. Uemura, Y. Doi, M Mizutani and Y. Kawahito // Journal of Materials Processing Technology – 2016 – Vol. 237 – P. 181–187 .

4. Пятницкий Л.Н. Волновые пучки с компенсированной дифракцией и протяженные плазменные каналы на их основе / Пятницкий Л.Н., Коробкин В.В. // Труды института общей физики. – 2000. – Т. 57 – С. 59 – 114.

5. V. Garces-Chavez Simultaneous micromanipulation in multiple planes using a self-reconstructing light beam / V. Garces-Chavez, D. McGloin, H. Melville, W. Sibbett, K. Dholakia // Letter to Nature. – Nature – 2002. – Vol. 419 – 145-147.

#### References

1. Sliney D.H. Medical laser and their safe use / D.H. Sliney, S.L. Trokel. – New York: Springer-Verlag Inc., 1993. – P. 230.

2. Robert H.T. Manufacturing processes reference guide / H.T. Robert, K.A. Dell, A. Leo – Industrial Press Inc., 1994 – P. 188.

3. Ozaki H. Real-time Observation of Laser Cutting Fronts by X-ray Transmission / H. Ozaki, M Quang, H Kawakami, J. Suzuki, Y. Uemura, Y. Doi, M Mizutani and Y. Kawahito // Journal of Materials Processing Technology – 2016 – Vol. 237 – P. 181–187 .

4. Pyatnitskiy L.N. Volnovyye puchki s kompensirovannoy difraktsiey i protyazhennyye plazmennyye kanaly na ih osnove / Pyatnitskiy L.N., Korobkin V.V. // Trudy instituta obschey fiziki. – 2000. – Т. 57 – С. 59 – 114.

5. V. Garces-Chavez Simultaneous micromanipulation in multiple planes using a self-reconstructing light beam / V. Garces-Chavez, D. McGloin, H. Melville, W. Sibbett, K. Dholakia // Letter to Nature. – Nature – 2002. – Vol. 419 – 145-147.

**Halinsky M.K.**

#### **DISTRIBUTED FOCUSING OF LASER RADIATION. GEOMETRICAL OPTICS**

*This work is about new type of focusing. The following approximate calculation shows that this type of focusing can be useful in surgery, industry and information technology. There is only one type of distributed focusing at this moment – Bessel's beam. Making this beam, energy stream, entering into axicon, distributing on some line segment. Power distribution on this line segment can be changed by changing intensity profile of entering beam. However, this is not the only way of creating of distributed focusing. There are two types of laser scalpels – contact and non-contact, but this type of focusing, in theory, can be used as base for creating new non-contact laser scalpels with fundamentally new characteristics. Else these focusing can be used to create more effective laser cutters and "knives".*

**Key words:** Distributed focusing, Fresnel lens, optical inhomogeneity, gradient lens, aspheric lens, axicon.

**Галинский Михаил Константинович** бакалавр физики, студент 1-го курса магистратуры ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк.

**E-mail:** fenix102030405@gmail.com

**Halinsky Mykhaylo Kostyantynovich** Bachelor of physics, 1-st year master student, Donetsk National University, Donetsk.

**E-mail:** fenix102030405@gmail.com

**Рецензент:** Утутов Н.Л., д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 27.03.2017*

УДК 577.2:577.3

**ПОЛИМЕРАЗНО-ТАУТОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ  
РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ БАЙСТЕНДЕР ЭФФЕКТОВ:  
МОДЕЛЬ НЕМИШЕННОГО ИНСЕРЦИОННОГО МУТАГЕНЕЗА  
ПРИ СКЛОННОМ К ОШИБКАМ И SOS СИНТЕЗЕ ДНК,  
СОДЕРЖАЩЕЙ ТИМИН В ОПРЕДЕЛЕННОЙ РЕДКОЙ ТАУТОМЕРНОЙ ФОРМЕ**

Гребнева Е.А.

**A POLYMERASE-TAUTOMERIC MODEL FOR RADIATION-INDUCED  
BYSTANDER EFFECTS: A MODEL FOR UNTARGETED INSERTIONAL  
MUTAGENESIS DURING ERROR-PRONE AND SOS SYNTHESIS OF  
DOUBLE-STRANDED DNA CONTAINING THYMINE IN THE  
RARE TAUTOMERIC FORM**

Grebneva H.A.

*В настоящее время не вполне ясны природа и механизмы образования байстендер эффектов, в том числе механизмы образования немишеннных инсерций. Немишеннными инсерциями называются вставки одного или нескольких оснований ДНК на, так называемых, неповрежденных участках ДНК. Автор предложила и развивает полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза, радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома. Предлагается модель механизма образования немишеннных инсерций, образующихся напротив молекул тимина, находящихся в определенных редких таутомерных формах и расположенных в небольшой окрестности от циклобутановых тиримидиновых димеров. Как было показано в предыдущих работах, ультрафиолетовое облучение молекулы ДНК и воздействие других мутагенов может приводить к изменению таутомерных состояний оснований ДНК. Для молекулы тимина возможно образование пяти редких таутомерных форм, которые будут стабильными, в частности, если соответствующие основания находятся в небольшой окрестности от циклобутановых димеров. Структурный анализ встраивания оснований показал, что напротив одной из редких таутомерных форм тимина невозможно встроить ни одно из канонических оснований так, чтобы между ними и матричными основаниями образовались водородные связи. Поэтому при склонном к ошибкам или SOS синтезе молекулы ДНК, содержащей молекулы тимина в таких редких таутомерных формах, специализированные или модифицированные ДНК-полимеразы напротив этих молекул будут оставлять бреши в один нуклеотид. На участках ДНК с однородным нуклеотидным составом, в соответствии с моделью Стрейзингера, конец нити ДНК может сползти, соединиться с помощью водородных связей так, что образуется петля. В результате дочерняя нить удлиняется, напротив молекулы тимина в редкой таутомерной форме появляется немишеннная инсерция.*

***Ключевые слова:** радиационно-индуцированные байстендер эффекты, немишеннный мутагенез, немишеннные инсерции, склонная к ошибкам репликация ДНК, SOS репликация ДНК, редкие таутомерные формы оснований ДНК, полимеразно-таутомерная модель.*

**Введение.** Радиационно-индуцированными байстендер эффектами называются биологические эффекты, появляющиеся в клетках, которые не облучаются радиацией, а которые появляются как следствие сигналов, передаваемых от соседних облученных клеток [1]. Другими словами, это определение включает мутации, появляющиеся на, так называемых, неповрежденных участках ДНК, которые называются немишенными мутациями. Считается, что немишенные мутации не вызваны непосредственным облучением, а связь между клетками представляет общий признак немишеннных эффектов. Предлагается гипотеза, что имеется неизвестное растворимое вещество, передающиеся от клетки к клетке и стимулирующие клеточные цитокины и / или активные формы кислорода. Другие авторы предполагают, что радиационно-индуцированная нестабильность генома в естественных условиях, не обязательно связана с мутациями, но является проявлением ответов, имеющих общие свойства с воспалительными процессами и даже, что излучение вызывает рак вследствие повреждения белка генома [1]. Таким образом, природа немишенного мутагенеза не вполне ясна [1].

В настоящее время общепринятой является полимеразная парадигма мутагенеза. Она предполагает, что причиной мутаций являются случайные ошибки ДНК-полимераз, ферментов,

ведущих синтез ДНК. Существуют и другие модели: таутомерная, дезаминирование цитозина, байстендер эффекты. Обзор особенностей мутагенеза и моделей приведен в работе [2]. Я предложила и развиваю полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза, байстендер эффектов и нестабильности генома [2-8]. Возможно образование пяти редких таутомерных состояний тимина и аденина [3, 4], и семи – у гуанина и цитозина [2]. Эти редкие таутомерные формы устойчивы, если основание входит в состав *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димеров или находятся недалеко от циклобутановых димеров, а также они стабильны во время синтеза ДНК [3]. Были разработаны механизмы образования мишеных мутаций замены оснований [2, 3] и сдвига рамки считывания (инсерций, делеций и сложных инсерций) [3, 5], вызванных *цис-син* циклобутановыми пиримидиновыми димерами, а также механизмы образования немишеных мутаций замены оснований [6, 8] и механизм образования мишеных задерживающихся мутаций замены оснований [7].

Наиболее обоснованной моделью, объясняющей механизм образования делеций и инсерций, считается модель Стрейзингера [3, 5], которая предполагает, что причина образования делеций и инсерций лежит в появлении брешей и проскальзывании нити ДНК во время синтеза. Однако, абсолютно не ясно, как образуются немишеные мутации сдвига рамки. В ряде работ были разработаны механизмы образования немишеных мутаций замены оснований [6]. Было показано, что в результате воздействия ряда мутагенов с молекулой ДНК в ней могут образовываться основания в редких таутомерных формах. Такие редкие таутомерные формы оснований будут устойчивыми, когда они входят в состав циклобутановых димеров или находятся в небольших окрестностях от них. Это происходит потому, что нить ДНК напротив таких димеров искривляется и водородные связи между основаниями удлиняются или даже рвутся [2-4, 6]. В работе [5] была предложена модель образования мишеных инсерций, появляющихся напротив *цис-син* циклобутановых тиминных димеров. Посмотрим, как могут образовываться немишеные инсерции.

Рис. 1. Структурный анализ возможности спаривания тимина  $T_2^*$  с каноническими основаниями ДНК.

а) каноническая пара аденин - тимин; б) пара оснований гуанин-цитозин  $A_2^*-T_2^*$ , находящихся в редкой таутомерной форме; в) - е) структурный анализ возможности спаривания тимина  $T_2^*$  с каноническими основаниями ДНК: в) с тиминном; г) с аденином; д) с цитозином е) с гуанином

**Полимеразно-таутомерная модель механизма образования немишеных инсерций.** Пусть на участке ДНК с однородным нуклеотидным составом, одна нить содержит молекулу тимина в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  (рис. 1б) в небольшой окрестности от любого циклобутанового димера (рис. 2а). Пусть этот участок ДНК синтезируется помощью специализированных или модифицированных ДНК-полимераз.

Сделаем структурный анализ встраивания оснований ДНК напротив тимина  $T_2^*$  (рис. 1б), то есть посмотрим, какие канонические основания можно встроить напротив тимина  $T_2^*$  так, чтобы между ними образовались водородные связи. Напротив тимина  $T_2^*$  ДНК полимеразы не сможет встроить канонический тимин из-за отталкивания атома водорода  $H_3$  канонического тимина и  $H_3$  тимина  $T_2^*$  (рис. 1в). Она не сможет встроить аденин из-за отталкивания  $H'_6$  аденина и  $H'_{6A}$  тимина  $T_2^*$  (рис. 1г). Она не сможет

встроить цитозин из-за отталкивания  $H'_4$  канонического цитозина и  $H'_{6A}$  тимина  $T_2^*$  (рис. 1д). Она не сможет встроить гуанин из-за отталкивания  $H'_1$

гуанина и  $H_3$  тимина  $T_2^*$  (рис. 1е). Другими словами, напротив тимина  $T_2^*$  невозможно встроить ни одно каноническое основание.

Рис. 2. Образование немишеных инсерций в один нуклеотид. а) участок ДНК, содержащий тимин в редкой таутомерной форме  $T_2^*$ , расположенный рядом с циклобутановым димером; б) участок ДНК застраивается с помощью модифицированной или специализированной ДНК-полимеразы, напротив тимина  $T_2^*$  появляется брешь в один нуклеотид; в) конец нити ДНК сползает; г) конец нити ДНК соединяется на один нуклеотид дальше, образуется петля; е) брешь застраивается, образовалась немишенная вставка из одного нуклеотида

Посмотри, как могут образовываться немишенные инсерции в один нуклеотид. Рассмотрим участок ДНК, на котором рядом с любым циклобутановым димером находится молекула тимина в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  (рис. 2а). Расстояние между циклобутановым димером и тимином  $T_2^*$  должно быть достаточно малым, например, составлять 2-3 нуклеотида. Только при этих условиях редкая таутомерная форма тимина  $T_2^*$  сохранится. При синтезе через повреждение с помощью модифицированных (ДНК-полимеразы III *E. coli*, ДНК-полимеразы  $\delta$ , ДНК-полимеразы  $\epsilon$  млекопитающих) или

специализированных (ДНК-полимеразы Pol  $\eta$ , Pol  $\zeta$  млекопитающих или ДНК-полимераз IV, или V *E. coli*) ДНК-полимераз, напротив  $T_2^*$  появятся брешы в один нуклеотид, как это изображено на рисунке 2б. Нить ДНК может сползти (рис. 2в). Это может быть вызвано тем, что напротив циклобутановых пиримидиновых димеров нить ДНК искривляется, и водородные связи рвутся [2]. Поскольку описываемые события происходят на участке с однородным нуклеотидным составом, то при соединении нить ДНК может образовать небольшую петлю (рис. 2г). Если эта нить ДНК соединится со следующим основанием ДНК в противоположной

нити, то брешь расширится до двух нуклеотидов (рис. 2г). При застройке этой бреши с помощью конститутивных ДНК-полимераз образуется вставка из одного нуклеотида – немишенная инсерция в один нуклеотид (рис. 2д). Она образовалась напротив основания ДНК в редкой таутомерной форме  $T_2^*$ .

Посмотрим, как могут образовываться протяженные инсерции. Рассмотрим участок ДНК, на котором между двумя циклобутановыми димерами находится молекула тимина в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  (рис. 3а). Напротив тимина  $T_2^*$  появится брешь в один нуклеотид (рис. 3б). Конец нити ДНК

может сползти, особенно если основание в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  расположено между двумя любыми циклобутановыми димерами (рис. 3в). Напротив таких димеров цепь искривляется, и водородные связи удлиняются или рвутся (рис. 3г). Поскольку события происходят на однородном участке, то конец нити может соединиться водородными связями с соседним участком так, что появится большая петля (рис. 3д). Появившаяся новая большая брешь обычно застраивается с помощью конститутивных ДНК-полимераз (рис. 3е), что и приведет к вставке нескольких нуклеотидов, образуется протяженная немишенная инсерция.

Рис. 3. Образование немишенных инсерций из нескольких нуклеотидов. а) участок ДНК, содержащий 2 циклобутановых димера и рядом с ними тимин в редкой таутомерной форме  $T_2^*$ ; б) напротив тимина в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  появляется брешь в один нуклеотид; в) конец нити ДНК сползает; г) образуется петля; д) большая брешь застраивается, образовалась немишенная вставка из нескольких нуклеотидов – немишенная инсерция

**Выводы.** Таким образом, полимеразно-таутомерная модель способна объяснить не только ультрафиолетовый мутагенез, радиационно-индуцированную нестабильность генома, но и такие радиационно-индуцированные байстендер эффекты, как немишенные мутации замены оснований и немишенные мутации сдвига рамки чтения. Они появляются напротив оснований ДНК, находящихся в редких таутомерных формах, расположенных, например, недалеко (2-3 основания) от циклобутановых димеров. Как известно, редкие таутомерные формы оснований ДНК были найдены в молекуле ДНК [9].

### Литература

1. J.B. Little. Genomic instability and bystander effects: a historical perspective. *Oncogene*, 22, 6978–6987, 2003.
2. H.A. Grebneva. A Polymerase-tautomeric model for targeted substitution mutations formation during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *cis-syn* cyclobutane cytosine dimers. *Int. J. Mol. Biology: Open Access*, 1(1), 1-16, 00002, 2016. DOI: 10.15406/ijmboa.2016.01.00002
3. H.A. Grebneva. Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis. Targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Saarbrücken, Germany. LAP LAMBERT Academic Publishing, pp. 132, 2017. ISBN 978-3-330-03068-8.



4. H.A. Grebneva. Nature and possible mechanisms formation of potential mutations arising at emerging of thymine dimers after irradiation of double-stranded DNA by ultraviolet light. *J. Mol. Struct.*, 645, 133-143, 2003.

5. Е.А. Гребнева. Механизмы мишенных мутаций сдвига рамки считывания – появление инсерций при склонном к ошибкам или SOS синтезе молекулы ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминные димеры. *Мол. Биол.*, 48, № 4, 531–542, 2014.

6. Е.А. Гребнева. Три источника немишенных мутаций замены оснований, образующихся после облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом. *Докл. НАН Украины*, № 1, 143-150, 2013.

7. Е.А. Гребнева. Полимеразно-таутомерная модель механизма образования мишенных задерживающихся мутаций замены оснований при синтезе ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминные димеры. *Докл. НАН Украины*, № 5, 101-110, 2016.

8. H.A. Grebneva. A polymerase–tautomeric model for radiation-induced bystander effects: a model for untargeted substitution mutagenesis during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA containing thymine and adenine in rare tautomeric forms. *Int. J. Mol. Biol.: Open Access*, 2(2): 00018. 1-14, 2017. DOI: 10.15406/ijmboa.2017.02.00018.

9. Н.И. Остапенко., Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадашук, Ю.В. Рубин. Термолюминесценция кристаллов оснований нуклеиновых кислот. *Известия АН СССР*, Т. 54, С. 445-449, 1990.

#### References

1. J.B. Little. Genomic instability and bystander effects: a historical perspective. *Oncogene*, 22, 6978–6987, 2003.

2. H.A. Grebneva. A Polymerase-tautomeric model for targeted substitution mutations formation during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *цис-син* cyclobutane cytosine dimers. *Int J Mol Biology: Open Access* 1, No 1, 1-16, 00002, 2016. DOI: 10.15406/ijmboa.2016.01.00002

3. H.A. Grebneva. Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis. Targeted base substitution and frameshift mutations caused by *цис-син* cyclobutane thymine dimers. Saarbrücken, Germany. LAP LAMBERT Academic Publishing, pp. 132, 2017. ISBN 978-3-330-03068-8.

4. H.A. Grebneva. Nature and possible mechanisms formation of potential mutations arising at emerging of thymine dimers after irradiation of double-stranded DNA by ultraviolet light. *J. Mol. Struct.*, 645, 133-143, 2003.

5. H.A. Grebneva. Mechanisms of targeted frameshift mutations: insertions arising during error-prone or SOS synthesis of DNA containing *цис-син* cyclobutane thymine dimers. *Molecular biology*, 48, No 4, 457–467, 2014.

6. H.A. Grebneva. Three sources of untargeted base-substitution mutations upon UV irradiation of DNA molecule. *Dopovidi NAN Ukraine*, 1, 143-150, 2013.

7. H.A. Grebneva. Polymerase-tautomeric model for mechanism of targeted delayed substitution mutations formation under synthesis of DNA containing *цис-син* cyclobutane thymine dimers. *Dopovidi NAN Ukraine*, 5, 101-110, 2016.

8. H.A. Grebneva. A polymerase–tautomeric model for radiation-induced bystander effects: a model for untargeted substitution mutagenesis during error-prone and SOS

replication of double-stranded DNA containing thymine and adenine in rare tautomeric forms. *Int. J. Mol. Biol.: Open Access*, 2(2): 00018. 1-14, 2017. DOI: 10.15406/ijmboa.2017.02.00018.

9. N.I. Ostapenko, Yu.A. Skryshevskii, A.K. Kadashchuk, Yu.V. Rubin. Thermoluminescence of crystals of nucleic acids bases. *Izvestia Acad Sci USSR*, 54, 445-449, 1990.

#### Grebneva H.A.

#### A POLYMERASE-TAUTOMERIC MODEL FOR RADIATION-INDUCED BYSTANDER EFFECTS: A MODEL FOR UNTARGETED INSERTIONAL MUTAGENESIS DURING ERROR-PRONE AND SOS SYNTHESIS OF DOUBLE-STRANDED DNA CONTAINING THYMINE IN THE RARE TAUTOMERIC FORM

*At present, the nature and mechanisms of the formation of bystander effects, including mechanisms for the formation of untargeted insertions, are not completely clear. Untargeted insertions are the insertions of one or more DNA bases on so-called undamaged sites of DNA. The author proposed and develops polymerase-tautomeric models of ultraviolet mutagenesis, radiation-induced bystander effects and radiation-induced genome instability. A model for the mechanism of untargeted insertions formed opposite thymine molecules in the certain rare tautomeric form and located in a small neighborhood of cyclobutane pyrimidine dimers is proposed. Ultraviolet irradiation and the action of other mutagens may result in changes of tautomer states of DNA bases. Thymine molecule may form 5 rare tautomer forms that will be stable if the corresponding bases are in a small neighborhood of the cyclobutane dimers. Structural analysis is shown that opposite one rare tautomeric form of thymine it is impossible to insert any canonical DNA bases with the template bases with hydrogen bonds formation. Therefore, under SOS or error-prone synthesis of DNA containing thymine molecules in such rare tautomeric form specialize or modified DNA polymerases will leave one nucleotide gaps opposite these molecules. On DNA sites with homogeneous nucleotide composition end of DNA strand may slip, join with hydrogen bonds such that loop is formed. In result daughter strand is elongated and untargeted insertion is formed opposite thymine in the rare tautomeric form.*

**Key words:** radiation-induced bystander effects, untargeted mutagenesis, untargeted insertions, error-prone replication, SOS replication, rare tautomeric forms of DNA bases, polymerase-tautomeric model.

**Гребнева Елена Анатольевна** старший научный сотрудник Донецкого физико-технического института имени А. А. Галкина.

**E-mail:** grebneva@gmail.com

**Helen Grebneva** Senior researcher of the Donetsk physics and technology institute named after A. A. Galkin.

**Рецензент: Яковенко В.В.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

УДК 538.911

**ФАЗОВАЯ  $x$ -ДИАГРАММА СИСТЕМЫ  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ; ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЕЁ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И СОЕДИНЕНИЙ; ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ****Зубарев Я.Ю., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Вербенко И.А.,  
Павелко А.А., Краснякова Т.В., Митченко С.А., Резниченко Л.А.****PHASE  $x$ -DIAGRAM OF THE SYSTEM  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ; ELECTRIC CONDUCTIVITY FEATURES OF ITS SOLID SOLUTIONS AND COMPOUNDS; POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATION IN PHOTO CATALYSIS****Zubarev J.Y., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Verbenko I.A.,  
Pavelko A.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Reznichenko L.A.**

*В работе представлены результаты исследования фазообразования и электропроводности твердых растворов бинарной системы на основе ниобата натрия и пирониобата кальция.*

**Ключевые слова:** Слоистые перовскитоподобные соединения, пирониобат кальция, электропроводность, фазообразование.

**Введение.** Одним из главных трендов последних лет является экологизация всех сфер деятельности человека, в том числе (и, наверное, прежде всего), связанных с технологическими процессами получения новых функциональных материалов различного назначения [1-4]. Среди них одну из лидирующих позиций в современной науке о материалах занимают слоистые перовскитоподобные структуры – основы фотокатализаторов разложения воды под действием света с выделением водорода, выступающего в качестве альтернативного экологически чистого топлива [5-8]. Перспективность слоистых сред для указанных применений обусловлена кристаллохимической спецификой их строения. В [6] отмечается, что «*Ионообменные свойства, обусловленные высокой подвижностью межслоевых катионов, позволяют в широких пределах варьировать состав подобных соединений и влиять тем самым на их оптические свойства и фотокаталитическую активность. Слоистые оксиды являются наноструктурированными объектами, и для них можно ожидать снижение вероятности рекомбинации электронов и дырок, индуцированных в полупроводниковом материале при действии света. И, наконец, некоторые слоистые оксиды способны к обратимой интеркаляции молекул воды в межслоевое*

*пространство, что приводит как к увеличению удельной «рабочей» поверхности фотокатализатора, так и к пространственному разделению центров окисления-восстановления воды.»* В качестве зарекомендовавших себя, с точки зрения фотокаталитической активности, выступают вещества, относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера, Диона-Якобсона, Ауривиллиуса как чистые, так и модифицированные различными добавками, а также твердые растворы (ТР) на их основе [обзор [8] и ссылки в нем].

Наши многолетние изыскания [9-32] в плане разработки и комплексного изучения соединений  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой, обладающих экстремально высокими температурами Кюри (соответственно, 1600 К и 2100 К [33-34]), позволяют надеяться на возможность использования их не только в высокотемпературной пьезотехнике, но и в фотокаталитических процессах. Эта структура состоит из перовскитовых слоев толщиной  $n$  кислородных октаэдров. Величина  $n$  может быть как целым числом, так и нецелым, в последнем случае фазы представляют собой термодинамически стабильные объёмные соединения, в которых реализуется хорошо упорядоченная последовательность укладки слоев различной толщиной, например, 4,5,4,5... –  $n=4.5$ .

В настоящей работе мы представляем полную фазовую диаграмму (при комнатной температуре) системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , рассматриваем особенности электропроводности её ТР и делаем вывод о необходимости дальнейшего исследования полученных композиций для фотокаталитических применений.

**Методы получения и исследования объектов.** Объектами настоящего исследования выступили керамические ТР бинарной системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  с  $0.00 \leq x \leq 1.00$ ;  $\Delta x = 0.05$ .

Исследуемые ТР изготовлены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии при температурах спекания,  $T_{\text{сп}}$ , из интервала 1530-1660 К в течение 2.5 часов.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучение; Fe-фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартной методике [35]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины:  $\Delta a = \pm 0.007 \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = \pm (0.05-0.10) \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = \pm (0.002-0.004) \text{ \AA}$ , объема  $\Delta V = \pm (3-4) \text{ \AA}^3$  ( $\Delta V/V \times 100\% = 0.3-0.4\%$ ).

Определение экспериментальной ( $\rho_{\text{ЭКСП}}$ ) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан, при этом  $\rho_{\text{ЭКСП}}$  рассчитывали по формуле  $\rho_{\text{ЭКСП}} = (\rho_{\text{ОКТ}} \times m_1) / (m_2 - m_3 + m_4)$ , где  $\rho_{\text{ОКТ}}$  – плотность октана,  $m_1$  – масса сухой заготовки,  $m_2$  – масса заготовки, насыщенной октаном,  $m_3$  – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом,  $m_4$  – масса подвеса для заготовки.

Расчет рентгеновской плотности ( $\rho_{\text{РЕНТГ}}$ ) производили по формуле:  $\rho_{\text{РЕНТГ}} = 1.66 \times M/V$ , где  $M$  – вес формульной единицы в граммах,  $V$  – объем перовскитовой ячейки в  $\text{ \AA}^3$ . Относительную плотность ( $\rho_{\text{ОТН}}$ ) рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{ЭКСП}} / \rho_{\text{РЕНТГ}}) \times 100\%$ .

Удельную электропроводность,  $\sigma$ , определяли из измерений сопротивления образцов при комнатной температуре и постоянном напряжении 10 В с использованием тераомметра Е6-13.

**Экспериментальные результаты**

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы не содержат примесных фаз и представляют собой ТР с перовскитовой (П) ромбической (Р) структурой в интервале  $0.00 \leq x \leq 0.20$  и соединения со слоистой

перовскитоподобной Р- структурой в интервале  $0.20 < x \leq 1.00$ . В таблице приведены химические формулы образующихся слоистых соединений, значения  $n$ , симметрия, параметры ячейки и плотности керамики. На рис. 1, 2 показаны фазовые  $x$ -диаграммы (ФД) системы (при комнатной температуре) и приведены зависимости от  $x$  параметров ячейки,  $a$ ,  $b$ , углового параметра,  $\beta$ , объема,  $V$ , ТР с  $0.00 \leq x \leq 0.20$  (рис. 1) и параметра  $b$ , количества перовскитовых слоев,  $n$ , плотности керамики в интервале  $0.20 < x \leq 1.00$  (рис. 2). При  $0.00 \leq x \leq 0.20$  в образующихся ТР с П структурой симметрия кристаллической решетки с ростом  $x$  изменяется: ромбическая  $P(M_4)$  (моноклинная подъячейка с учетверенной осью  $b$ )  $\rightarrow$  ромбическая  $P(M_2)$  (удвоенная моноклинная ось  $b$ )  $\rightarrow$  кубическая ( $K_2$ ). Нижний индекс указывает мультипликацию осей перовскитовой ячейки. При  $x > 0.20$  П-структура сменяется серией слоистых (С) соединений с различным  $n$ , которые не образуют ТР, а сменяют друг друга с ростом  $x$ :  $C(1) - n=11$ ,  $C(2) - n=9.5$ ,  $C(3) - n=8.2$ ,  $C(4) - n=6$ ,  $C(5) - n=4.5$ ,  $C(6) - n=5$ ,  $C(7) - n=4$ .

Обращает на себя внимание экстремальное поведение  $\rho_{\text{ОТН}}$  с минимумом при  $0.45 < x < 0.65$ . Причиной этого может быть следующее. В составах, обогащенных Na, его повышенная летучесть может приводить к нестехиометрии, разрыхлению структуры, чему, в немалой мере способствует и тот факт, что нередко часть исходного карбоната ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) не участвует в твердофазной реакции и присутствует в виде примеси. Это, наряду с низкой электроотрицательностью, ЭО, натрия (494.4 кДж/г-ат [36]) определяет высокую степень ионности связи Na-O [36] и, как следствие, ее пониженную прочность. При продвижении к центру системы фазовая картина все более насыщается гетерофазными (в том числе, неизоструктурными) областями, затрудняющими формирование плотного керамического черепка. Переход к ТР с большим содержанием кальция, с одной стороны, упрощает фазовую картину, практически лишённую многофазных полей, с другой, – «знаменует» упрочнение химических связей из-за большей, чем в предыдущем случае, ЭО кальция (574.1 кДж/г-ат [36]), и, как следствие, меньшей ионности (большей ковалентности) Ca-O связи.

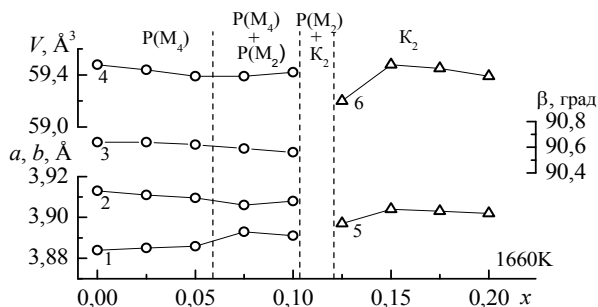


Рис. 1. Зависимости от  $x$  параметров перовскитовой ячейки  $a$  (2, 5),  $b$  (1),  $\beta$  (3), объема  $V$  (4, 6) ТР перовскитной области системы

Таблица

Формулы соединений образующихся при спекании ТР системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{сп}}=1660$  К), количество перовскитовых слоев,  $n$ , симметрия, параметры ячейки, экспериментальная, рентгеновская и относительная плотности керамики

№ п/п	$x$	Формула соединения	$n$	Симметрия	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{рентг}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
1	0.25	$\text{Na}_7\text{Ca}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{35}$	11(C1)	P	5.520	65.16	3.904	1404	4.21	4.50	93.6
2	0.30	$\text{Na}_7\text{Ca}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{35}$ Сл. $\text{Na}_{7.5}\text{Ca}_2\text{Nb}_{9.5}\text{O}_{29.5}$	11(C1)	P	5.519	65.13	3.900	1402	3.93	4.51	87.2
3	0.35	$\text{Na}_{7.5}\text{Ca}_2\text{Nb}_{9.5}\text{O}_{29.5}$ Сл. $\text{Na}_7\text{Ca}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{35}$	9.5(C2)	P	5.503	57.19	3.894	1225	3.99	4.71	84.6
4	0.40	$\text{Na}_{7.5}\text{Ca}_2\text{Nb}_{9.5}\text{O}_{29.5}$	9.5(C2)	P	5.512	57.22	3.897	1229	3.61	4.70	76.8
5	0.45	100 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Nb}_8\text{O}_{26}$	8.2(C3)	P	5.497	49.46	3.895	1059	3.22		
		13 $\text{Na}_{7.5}\text{Ca}_2\text{Nb}_{9.5}\text{O}_{29.5}$	9.5(C2)	$\approx 57.26$							
		18 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	$\approx 37.69$							
6	0.50	100 Фаза типа перовск. 50 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	1(П) 6(C4)	Псск*	3.876 5.481		3.872	58.22 799	3.15	$\bar{\rho}_{\text{рентг}}=4.59$	$\bar{\rho}_{\text{отн}}=68.7$
7	0.55	100 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	P	5.507	37.77	3.867	804	3.48	4.47	77.8
		30 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Nb}_8\text{O}_{26}$	8.2(C3)								
8	0.60	100 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	P	5.497	37.67	3.863	800	3.17	4.50	70.5
		25 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Nb}_8\text{O}_{26}$	8.2(C3)								
9	0.65	100 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	P	5.4929	37.68	3.862	799	3.34	4.50	74.2
		20 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Nb}_8\text{O}_{26}$	8.2(C3)								
10	0.70	$\text{NaCa}_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$	4.5(C5)	P	5.498	58.84	3.855	1247	4.09	4.46	91.7
11	0.75	$\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	5(C6)	P	5.487	32.13	3.858	680	4.27	4.49	95.1
12	0.80	100 $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	P	5.482	37.64	3.859	796.4	4.26	4.52	94.4
		85 $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	5(C6)	P	5.480	32.12	3.855	678		4.50	
13	0.85	$\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	5(C6)	P	5.487	32.14	3.858	680	4.25	4.49	94.7
14	0.90	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	6(C4)	P	5.487	37.71	3.862	799	4.21	4.50	93.5
15	0.95	$\text{NaCa}_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$	4.5(C5)	P	5.500	58.97	3.852	1249	4.24	4.45	95.2
16	1.00	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	4(C7)	P	3.852	26.45	5.496	559	4.34	4.48	96.8

\*Псск – псевдокубическая фаза.

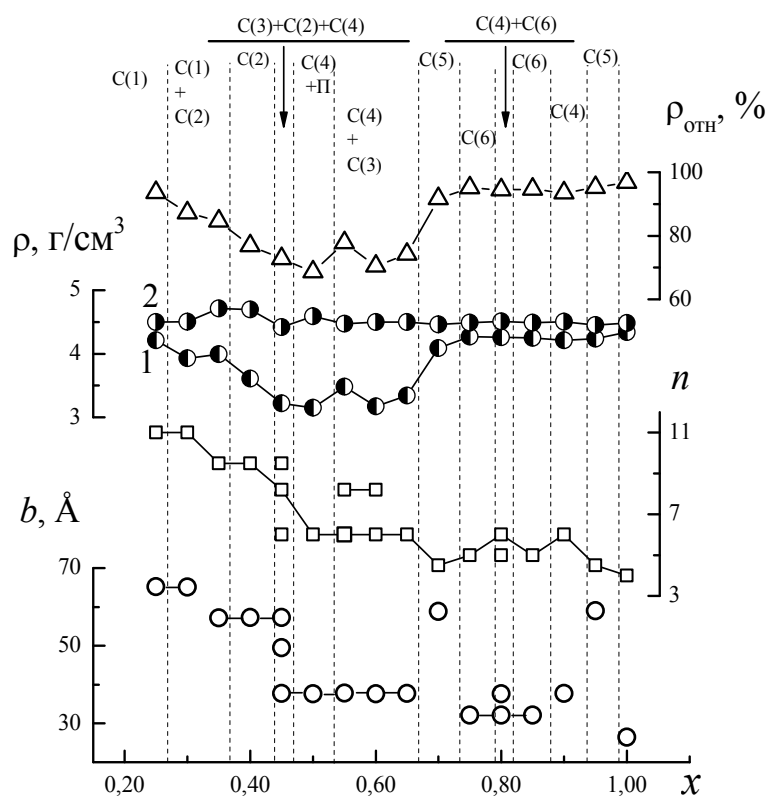


Рис. 2. Зависимости от  $x$  параметра  $b$  Р ячейки слоистых соединений, количества перовскитовых слоев  $n$ , экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительных плотностей керамики с  $x=0.20-1.00$

С наблюдаемой зависимостью  $\rho_{\text{OH}}(x)$ , безусловно, связаны высокая электропроводность ТР, близких к  $\text{NaNbO}_3$ , и значительно более низкая в ТР с избытком кальциевого компонента (рис. 3, 4). Иллюстрацией этого утверждения можно считать рис. 3а – на нем нанесена гипотетическая кривая (штрих-пунктир), которую, условно можно разделить на два уровня с переходом между ними. Первый, находящийся в интервале  $0.20 \leq x \leq 0.50$ , представлен более высокими значениями электропроводности, что, дополнительно к

вышесказанному, можно объяснить существованием в образующихся соединениях большего числа перовскитовых слоев (рис. 2), чем на втором уровне (интервал  $0.70 \leq x \leq 1.00$ ), вероятно, обуславливающих большую дефектность структуры в этом фрагменте ФД. Значительная изрезанность всех представленных зависимостей как структурных характеристик, так и макрооткликов обусловлена наличием большого количества фазовых превращений в системе.

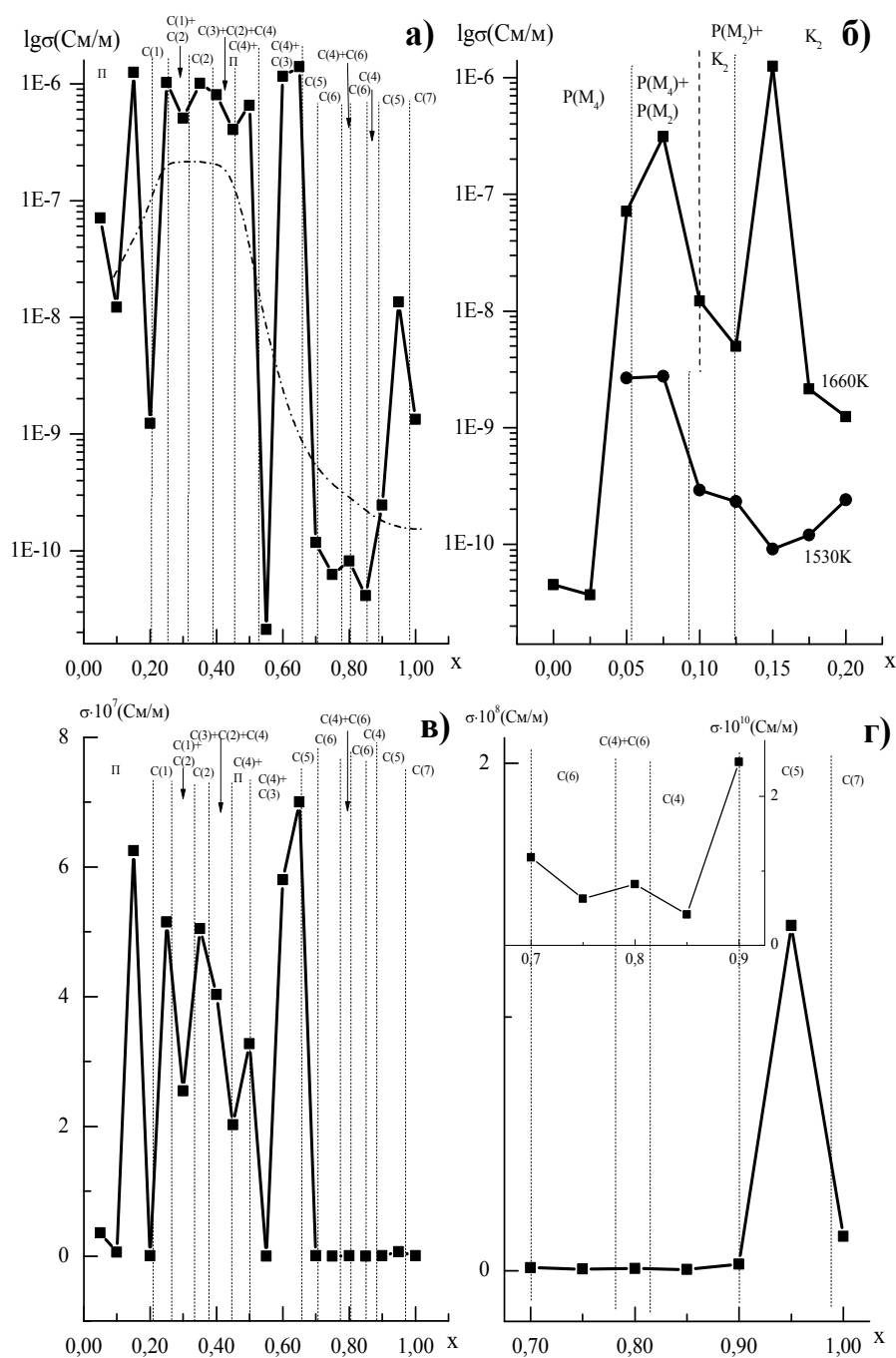


Рис. 3. Зависимости  $\lg\sigma(x)$  в твердых растворах с  $0.00 < x \leq 1.00$  (а), с  $0.00 \leq x \leq 0.20$  (б) и  $\sigma(x)$  в интервалах  $0.00 < x \leq 1.00$  (в),  $0.70 \leq x \leq 1.00$  (r)

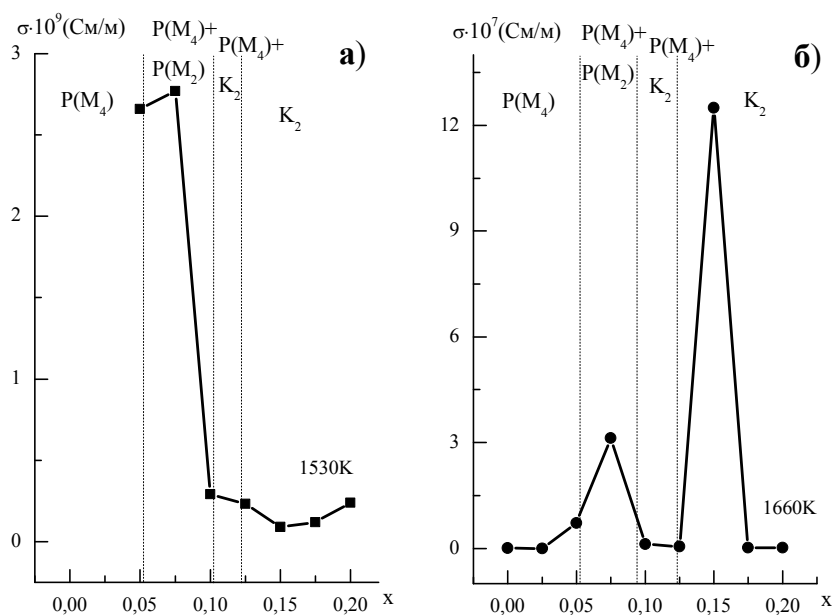


Рис. 4. Зависимость  $\sigma$  от  $x$  в ТР с  $0.00 \leq x \leq 0.20$  ( $T_{ср}$  1530 К (слева) и 1660 К (справа))

**Заключение.** Установленная корреляция между структурой рассматриваемых объектов и электропроводностью позволяет сделать заключение о влиянии элементного состава образующихся сред на их электропроводность. В докладе планируется представить результаты исследования электропроводности в широком интервале температур, определения ширины запрещенной зоны, установления связи между этими характеристиками изученных ТР и соединений и их фотокаталитической активностью.

На основе полученных данных будет сделан вывод о возможности применения рассмотренных композиций в фотокатализе.

*Авторы выражают благодарность к.х.н, старшему преподавателю кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии СПбГУ И.А. Родионову за предоставление результатов своего оригинального исследования, описанного в [8].*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания: проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. Развитие бесвинцового сегнетопъезоматериаловедения на рубеже тысячелетия. // Сб-к трудов Первого Международного междисциплинарного симпозиума «Бесвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива –

современность – прогнозы)» («LFFC - 2012»). Ростов-на-Дону – пос. Лоо. 2012. С. 9-19.

2. Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. Бесвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. // Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). Ростов-на-Дону-Туапсе. 2013 Вып. 2. Т. 1. С. 52-64.

3. И.А. Вербенко. Бесвинцовая керамика. Развитие направления в 2013 – 2014 годах. // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума "Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)" ("LFPM – 2014"). Ростов-на-Дону – Туапсе. 2014. Вып. 3. Т. 1. С. 1-12.

4. Л.А. Резниченко, А.А. Павелко, И.А. Вербенко. «Экологизация» современной элементарной базы пьезотехники. // Сб-к материалов Всероссийского семинара с международным участием «Радиационная и промышленная экология». Ростов-на-Дону – Таганрог. 2016. С.370-373.

5. И.А. Родионов, О.И. Силуков, И.А. Зверева. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов – титанатов  $\text{NaNdTiO}_4$ ,  $\text{LiNdTiO}_4$  и  $\text{HNdTiO}_4$ . // Журнал общей химии. 2012. Т.82. Вып.4. С.548-551.

6. И.А. Родионов, О.И. Силуков, Т.Д. Уткина, М.В. Числов, Ю.П. Соколова, И.А. Зверева. Фотокаталитические свойства и гидратация слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A=Li, Na, K; Ln=La, Nd). // Журнал общей химии. 2012. Т.82. Вып.7. С.1064-1070.

7. И.А. Родионов. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в процессах, сопровождающихся выделением водорода в водно-спиртовых системах. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Санкт-Петербург. 2012. 20 с.

8. И.А. Родионов, И.А. Зверева. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в

практически значимых химических реакциях. // Успехи химии. 2016. Т.85 (3). С.248-279.

9. В.В. Ахназарова, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Е.В. Сахар. Фазовые состояния в системах  $(\text{NaNbO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NaNbO}_3)_2\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . // Порядок, беспорядок и свойства оксидов международный симпозиум (ODPO – 2003) сборник трудов. г. Сочи. 2003. С.239-240.

10. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, С.В. Титов, В.Д. Комаров, В.В. Ахназарова. Мультифрактальные параметры микроструктуры и изменения фазовых состояний в системе  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. международный симпозиум. (ОМА – 2003) сборник трудов. г. Сочи. 2003. С.325-327.

11. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, С.В. Титов, В.А. Алешин. Мультифрактальная однородность и упорядоченность микроструктуры при вторичной прерывистой рекристаллизации в ниобатных сегнетокерамиках. // Порядок, беспорядок и свойства оксидов международный симпозиум (ODPO – 2003) сборник трудов. г. Сочи. 2003. С.259-261

12. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, С.В. Титов, В.Д. Комаров, В.В. Ахназарова. Мультифрактальные свойства зеренных структур в бинарной системе на основе ниобата натрия с неизоструктурными компонентами. // Письма в ЖТФ. 2004. Т.30. В.7. С.42-46.

13. V.V. Titov, V.V. Akhnazarova, L.A. Reznitchenko, S.V. Titov, V.D. Komarov. Evolution of fractal grain structures in  $\text{NaNbO}_3\text{-Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  systems. // Ferroelectrics, 2004. V.298. p.p.335-339.

14. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, С.В. Титов, В.Д. Комаров, В.В. Ахназарова. Мультифрактальный анализ зеренной структуры и эволюции фазовых состояний в системе  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Порядок, беспорядок и свойства оксидов международный симпозиум (ODPO – 2005) сборник трудов г.Сочи. 2005. С.99-101

15. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.В. Титов, В.Д. Комаров, В.В. Ахназарова. Фрактальные свойства зеренной структуры керамик  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий. «Пьезотехника – 2005» сорник трудов. 2005. Азов. С.224-227.

16. В.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.В. Титов, Л.А. Шилкина. Эффекты самоподобия, фрактальные параметры зеренных границ и совершенство кристаллической структуры в ниобатных сегнетокерамиках // Изв. РАН. сер. Физ. 2005. Т 69. №7. С.1046-1048.

17. Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, О.Ю. Кравченко, В.В. Ахназарова. Инварный эффект и «дьявольская лестница» в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов. // Кристаллография, 2006. Т.51. №1. С.95-103.

18. В.В. Титов, С.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.В. Ахназарова, В.Д. Комаров. Эволюция фазовых состояний и фрактальные параметры зеренных границ в сегнетокерамиках состава  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Изв. РАН. сер. Физ. 2006. Т 70. №7. С.1040-1042.

19. С.В. Титов, В.В. Титов, В.В. Ахназарова, В.Д. Комаров, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. Корреляция мультифрактальных параметров зеренных структур и

бесконечной пьезоанизотропии гетерогенных сред на основе ниобата натрия // Физическая мезомеханика 2010. Т.4. №13 С.115-121.

20. Я.Ю. Зубарев, С.Е. Филиппов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Корреляционные связи состав(химическая композиция) – структура(кристаллическая, зеренная) – макроотклики в твердых растворах бинарной системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Сб.-к материалов XIV Международной научно-практической конференции г. «Современные тенденции развития Науки и технологий». Белгород, 2016. №5-2. С.13-15.

21. Я.Ю. Зубарев. Роль термодинамической предистории в формировании свойств твердых растворов бинарных систем  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , полученных твердофазным синтезом. // Сб.-к тез. докл. I Всероссийской молодежной школы-конференции М. РУДН. 2016. «Успехи синтеза и комплексообразования» С.250-250.

22. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Фазовые картины систем на основе керамик сложнооксидных соединений и зависимости диэлектрических свойств их твердых растворов от технологических факторов(концентрации, температуры спекания) и термочастотных воздействий. // Сб.-к материалов IX всероссийской научной конференции. «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар. 2016. Ч.2. С. 303-306

23. Я.Ю. Зубарев. Эволюция микроструктуры, фазовая диаграмма и диэлектрические спектры системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Сб.-к тез. докл. XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2016», секция «Физика» М. МГУ. 2016. Т2. С. 273-274.

24. Я.Ю. Зубарев. Диэлектрические свойства твердых растворов  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Сб.-к материалов XXII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-22) Ростов-на-Дону, 2016. С.112-114.

25. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Резниченко. Диэлектрические свойства твердых растворов системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Сб.-к материалов Всероссийского семинара с международным участием. «Радиационная и промышленная экология» Ростов-на-Дону – Таганрог. 2016. С.359-363.

26. Я.Ю. Зубарев, С.Е. Филиппов. Возможности применения экологически чистых сегнетоэлектрических материалов с высокими температурными и вибрационными характеристиками в промышленной гидроакустике, эхолокации и сейсмотехнике. // Сб.-к тез. докл. XII Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону, 2016. С.155-157.

27. J.Y. Zubarev, N.A. Boldirev, L.A. Reznitchenko. Dielectric properties of solid solutions of perovskite area of system  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Proc. of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" («PHENMA 2016»), Surabaya, Indonesia, July 19-22, 2016

28. J.Y. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznitchenko. Correlation s structure- prehistory of thermodynamic -crystal structure -landscape of grain - the macroscopic properties in ferroelectric ceramics with alkali and alkaline earth metal niobates // Abstract book.of the Second International

workshop "Modern nanotechnologies 2016". IWMN-2016. Institute of Natural Sciences UrFU, Ekaterinburg August 27–29, 2016. P.107

29. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Неорганические материалы на основе керамик твердых растворов бинарных систем  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Сб-к материалов Второй Региональной конференции «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо – Западного Региона России». 5-7 октября 2016 г. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). Санкт-Петербург. С.49-50.

30. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Диэлектрические свойства твердых растворов перовскитовой области системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного Симпозиума физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 12–15 сентября 2016 г. С.228-233.

31. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Диэлектрические свойства твердых растворов перовскитовой области системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного Симпозиума физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 12–15 сентября 2016 г. С. 222-227.

32. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т.80. №11. С.1536-1538.

33. S. Nanamatsu, M. Kimura. Ferroelectric Properties of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Single Crystal. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V.36. P. 1495.

34. S. Nanamatsu, M. Kimura, T. Kawamura. Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A=Sr, B=Ta,Nb) Crystals and Their Solid Solutions. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V.38. P. 817-824.

35. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. – 248с.

36. А.С. Поваренных. Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и минералогии. // В кн.: Записки Укр. отд-ия Всесюз. минералог. общ-ва. Киев: Изд. АН УССР. 1962. Т. 3. Ч. 1. С. 3-27.

## References

1. L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko. The development of lead-free segnetopezomaterialovedeniya Millennium. // Sat-works to the First International Interdisciplinary Symposium "Lead-free ferroelectric ceramics and related materials: preparation, properties, and applications (retrospective - Present - forecasts)" («LFCC - 2012»). Rostov-on-Don - pos. Loo. 2012. pp 9-19.

2. L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko. Lead-free ferroelectric ceramics niobate based on alkali metals: history, technology and prospects. // Sat-to Proceedings of the Second International Youth Symposium "Physics and related besssvintsovyh piezo-active materials. (Analysis of current state and prospects of development)" («LFPM-2013»). Rostov-on-Don, Tuapse. 2013 Vol. 2. T. 1 S. 52-64.

3. I.A. Verbenko. Lead-free ceramic. Development trends in 2013 - 2014 years. // Sat-works to the Third International Youth Symposium "Physics of lead-free piezo-active and related materials (analysis of the current state and prospects of development)." ("LFPM - 2014"). Rostov-on-Don - Tuapse. 2014. Issue. 3. T. 1. P. 1-12.

4. L.A. Reznichenko, A.A. Pavelko, I.A. Verbenko. "Greening" of modern elementary base pezotekhniki. // Sat-materials to the All-Russian seminar with international participation "Radiation and industrial ecology." Rostov-on-Don - Taganrog. 2016. S.370-373.

5. I.A. Rodionov, O.I. Silyuk, I.A. Zvereva. Study of photocatalytic activity of layered oxides - titanate  $\text{NaNdTiO}_4$ ,  $\text{LiNdTiO}_4$  and  $\text{HNdTiO}_4$ . // Journal of General Chemistry. 2012. T.82. Issue 4. S.548-551.

6. I.A. Rodionov, O.I. Silyuk, T.D. Utkina, M.V. Chislov, Y.P. Sokolov, I.A. Zverev. Photocatalytic properties and hydration layered perovskite titanate  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd). // Journal of General Chemistry. 2012. T.82. Vyp.7. S.1064-1070.

7. I.A. Rodionov. Photocatalytic activity layered perovskite oxides in processes involving the liberation of hydrogen in hydroalcoholic systems. // Abstract of dissertation for the degree of Chemical Sciences Candidate. St. Petersburg. 2012. 20c.

8. I.A. Rodionov, I.A. Zvereva. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions. // Russian Chemical Reviews. 2016. V.85(3). pp.248-729.

9. V.V. Akhnazarova, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, E.V. Sahkar. Phase states in systems  $(\text{NaNbO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $(\text{NaNbO}_3)_2\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . // Order, disorder and properties of oxides international symposium (ODPO - 2003) collection of works of Sochi. 2003. P.239-240.

10. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, S.V. Titov, V.D. Komarov, V.V. Akhnazarova. Multifractal parameters of the microstructure and phase state changes in the system  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Phase transformations in solid solutions and alloys. International symposium. (OMA - 2003) collection of works. Sochi. 2003. P.325-327.

11. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, S.V. Titov, V.A. Alyoshin. Multifractal homogeneity and microstructure ordering in secondary discontinuous recrystallization in niobate ferroelectric ceramics. // Order, disorder and properties of oxides international symposium (ODPO - 2003) collection of works of Sochi. 2003. P.259-261

12. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, S.V. Titov, V.D. Komarov, V.V. Akhnazarova. Multifractal properties of grain structures in a binary system based on sodium niobate with non-isostructural components. // Letters in ZhTF. 2004. T.30. AT 7. C.42-46.

13. V.V. Titov, V.V. Akhnazarova, L.A. Reznichenko, S.V. Titov, V.D. Komarov. Evolution of fractal grain structures in  $\text{NaNbO}_3\text{-Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  systems. // Ferroelectrics, 2004. V.298. P.p.335-339.

14. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, S.V. Titov, V.D. Komarov, V.V. Akhnazarova. Multifractal analysis of the grain structure and evolution of phase states in the system  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Order, disorder and properties of oxides. International Symposium (ODPO - 2005) Proceedings of Sochi. 2005. pp. 99-101

15. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.V. Titov, V.D. Komarov, V.V. Akhnazarova. Fractal properties of the grain structure of ceramics  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // Fundamental



Problems of Functional Materials Science, Piezoelectric Instrumentation and Nanotechnologies. "Piezotekhnika - 2005", a collection of works, 2005. Azov. C.224-227.

16. V.V. Titov, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.V. Titov, L.A. Shilkina. Self-similarity effects, fractal parameters of grain boundaries, and the perfection of the crystal structure in niobate ferroelectric ceramics, *Izv. RAS. Ser. Phys.* 2005. T 69. № 7. P.1046-1048.

17. L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, O.Yu. Kravchenko, V.V. Akhnazarova. Invar effect and "devil's ladder" in niobates of alkali and alkaline-earth metals. // *crystallography*, 2006. T.51. №1. C.95-103.

18. V.V. Titov, S.V. Titov, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, V.V. Akhnazarova, V.D. Komarov. The evolution of phase states and fractal parameters of grain boundaries in the ferroelectric composition  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

19. S.V. Titov, V.V. Titov, V.V. Akhnazarova, V.D. Komarov, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina. Correlation of multifractal parameters of grain structures and infinite piezo anisotropy of heterogeneous media based on sodium niobate // *Physical mesomechanics* 2010. T.4. №13 C.115-121.

20. J.Yu. Zubarev, S.E. Filippov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Correlation relations composition (chemical composition) - structure (crystal, grainy) - macro-responses in solid solutions of the binary system  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Materials of the XIV International scientific and practical conference "Modern trends in the development of science And Technologies »Belgorod*, 2016. №5-2. C.13-15.

21. J.Yu. Zubarev. The role of thermodynamic prehistory in the formation of the properties of solid solutions of binary systems  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  obtained by solid-phase synthesis. // *Sat. to theses. Doc. I All-Russian Youth School-Conference M. PFUR.* 2016. "Advances in synthesis and complexation" P.250-250.

22. J.Y. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Phase pictures of systems based on ceramics of complex oxide compounds and the dependence of the dielectric properties of their solid solutions on technological factors (concentration, sintering temperature) and thermo-frequency effects. // *Sat.-to the materials of the IX All-Russian Scientific Conference. "Ceramics and Composite Materials". Syktyvkar.* 2016. Part. Pp. 303-306

23. J.Yu. Zubarev. Evolution of the microstructure, phase diagram and dielectric spectra of the system  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Sat.-to. Doc. XXIII International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists on Fundamental Sciences of the International Youth Scientific Forum "Lomonosov - 2016", section "Physics" of the Moscow State University.* 2016. T2. Pp. 273-274.

24. J.Yu. Zubarev. Dielectric properties of solid solutions  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Collected materials of the XXII All-Russian Scientific Conference of Physics Students and Young Scientists (VNKSF-22) Rostov-on-Don*, 2016. P.112-114.

25. J.Yu. Zubarev, L.A. Reznichenko. Dielectric properties of solid solutions of the system  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Collected materials of the All-Russian seminar with international participation. "Radiation and industrial ecology" Rostov-on-Don - Taganrog.* 2016. P.359-363.

26. J.Yu. Zubarev, S.E. Filippov. Possibilities of application of environmentally friendly ferroelectric materials with high temperature and vibration characteristics in field hydroacoustics, echolocation and seismic engineering. // *Sat.*

*to theses. Doc. XII Annual scientific conference of students and post-graduate students of the basic departments of the UNIC RAS. Rostov-on-Don*, 2016. P.155-157.

27. J.Y. Zubarev, N.A. Boldirev, L.A. Reznichenko. Dielectric properties of solid solutions of the perovskite area of the system  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Proc. Of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" ("PHENMA 2016"), Surabaya, Indonesia, July 19-22, 2016*

28. J.Y. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Correlation s structure-prehistory of thermodynamic-crystal structure-landscapes of grain-the macroscopic properties in ferroelectric ceramics with alkali and alkaline earth metal niobates // *Abstract book.of the Second International workshop "Modern nanotechnologies 2016". IWMN-2016. Institute of Natural Sciences UrFU, Ekaterinburg August 27-29, 2016.* P.107

29. J.Yu. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Inorganic materials based on ceramics of solid solutions of binary systems  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  // *Materials of the Second Regional Conference "Innovative and Technological Cooperation in Chemistry for the Development of the North-West Region" Russia.* " October 5-7, 2016 Institute of Silicate Chem. I.V. Grebenshchikova Russian Academy of Sciences (IHC RAS). St. Petersburg. C.49-50.

30. J.Yu. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Dielectric properties of solid solutions of the perovskite region of the  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  system // *Proceedings of the Fifth International Interdisciplinary Youth Symposium on the physics of lead-free piezoactive and related materials (analysis of the current state and development prospects) (LFPM-2016) Rostov-on-Don - Tuapse, September 12-15, 2016, P.228-233.*

31. J.Yu. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Dielectric properties of solid solutions of the perovskite region of the  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  system // *Proceedings of the Fifth International Interdisciplinary Youth Symposium on the physics of lead-free piezoactive and related materials (analysis of the current state and development prospects) (LFPM-2016), Rostov-on-Don - Tuapse, September 12-15, 2016, pp. 222-227.*

32. J.Yu. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Phase States and Dielectric Properties of Solid Solutions of  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Binary Systems // *Bull. RAS. Physics.* 2016. V.80. №11. P.1361-1363.

33. S. Nanamatsu, M. Kimura. Ferroelectric Properties of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Single Crystal. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1974. V.36. P. 1495.

34. S. Nanamatsu, M. Kimura, T. Kawamura. Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A=Sr, B=Ta,Nb) Crystals and Their Solid Solutions. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1975. V.38. P. 817-824.

35. E.G. Fesenko The perovskite family and ferroelectricity. M., Atomizdat, 1972 g- 248 s.

36. A.S. Povarennih. Use of electronegativity of elements in crystal chemistry and mineralogy.// *In the book: Zap.Ukr. otd. Vses. miner. ob-va. Kiev: Izd. AN USSR.* 1962. T. 3. Ch. 1. P. 3-27.

**Zubarev J.Y., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Verbenko I.A., Pavelko A.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Reznichenko L.A. PHASE x-DIAGRAM OF THE SYSTEM  $(1-x) \text{NaNbO}_3\text{-xCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ; ELECTRIC CONDUCTIVITY FEATURES OF ITS SOLID SOLUTIONS AND COMPOUNDS;**

**POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATION IN PHOTO CATALYSIS**

*The paper presents the results of a study of the phase formation and electrical conductivity of solid solutions of a binary system based on sodium niobate and calcium pyronobate.*

**Key words:** Layered perovskite-like compounds, calcium pyronobate, conductivity, phase formation.

**Зубарев Ярослав Юрьевич**, н.с. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** yzubarev@sfedu.ru

**Дудкина Светлана Ивановна**, н.с. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Разумовская Ольга Николаевна**, к.х.н., н.с. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** on-razumovskaya@yandex.ru

**Вербенко Илья Александрович**, д.ф.-м.н., директор НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Павелко Алексей Александрович**, к.ф.-м.н., в.н.с. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Митченко Сергей Анатольевич** д.х.н., профессор, заведующий отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., проф., зав. ОИМиНТ НИИ физики ЮФУ.  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Jroslav Zubarev** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University  
**E-mail:** yzubarev@sfedu.ru

**Svetlana Dudkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Lidiya Shilkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Ol'ga Razumovskaya** PhD in Chemistry, Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** on-razumovskaya@yandex.ru

**Il'ya Verbenko** Doctor of Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Alexey Pavelko** PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD, Docent, Head of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Mitchenko Sergey A.** Doctor of sciences, Full Professor, Head of Laboratory of Electrofilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Larisa Reznichenko** Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnologies Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Рецензент: Мирошников В.В.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 681.586.73

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТЕПЛОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОПТОПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Калужный Г.С., Корсунув К.А., Лыштван Е.Ю., Чаленко А.В.

## MATHEMATICAL MODEL OF THE THERMAL RELAXATION PROCESS OF THE OPTO-PNEUMATIC CELL

Kaluzhniy G.S., Korsunov K.A., Lyshtvan E.Y., Chalenko A.V.

*В статье рассмотрена математическая модель, учитывающая процессы теплопроводности и конвекции, их влияние на время тепловой релаксации оптопневматической ячейки. Определены размеры ячейки, при которых это влияние становится существенным.*

**Ключевые слова:** оптопневматическая ячейка, теплопроводность, конвекция, численное решение уравнений теплопроводности и конвекции, приближение Буссинеска.

**Постановка проблемы.** В настоящее время активно развиваются и находят широкое применение в технике оптопневматические системы автоматики [1]. Одним из основных элементов таких систем является оптопневматическая ячейка (ОПЯ). Она преобразует тепловую энергию, полученную от управляющего лазерного импульса в пневматический сигнал. Важным параметром ОПЯ является время тепловой релаксации, т.е. время остывания газа в ячейке после действия лазерного импульса.

Как известно, тепловая релаксация газа в ячейке происходит за счет трех основных процессов – лучистого теплообмена, теплопроводности и конвекции. Вклад лучистого теплообмена для двухатомных газов, каким является воздух, несуществен [2].

**Целью статьи** является создание и численный анализ математической модели процесса тепловой релаксации оптопневматической ячейки.

**Материалы и результаты исследования. Математическая модель.** В качестве модельной системы рассматривался воздух в цилиндрическом сосуде, стоящем на одном из оснований. Высота цилиндра  $h$  равна диаметру основания  $d = 2R$ . Рассчитывалась временная зависимость распределения температуры по объему цилиндра при заданном начальном скачке температуры на основе двух математических моделей – теплопроводности и свободной конвекции. Температура стенок сосуда считалась постоянной.

Удобно сразу перейти к цилиндрической системе координат  $(\rho, \varphi, z)$ , ось  $z$  которой совпадает с осью цилиндра, а начало отсчета расположено на середине оси. С учетом аксиальной симметрии задачи ее достаточно решать для двумерной области, образованной одной половиной сечения цилиндра  $\varphi = const$ . При этом на оси надо задать условие отсутствия теплового потока для температуры и свободного скольжения для газа. Начало координат было выбрано в центре цилиндра.

Математическая модель остывания газа за счет только теплопроводности состоит из уравнения теплопроводности с граничными и начальными условиями:

$$\text{УЧП} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T$$

$$\text{ГУ} \quad \frac{\partial T}{\partial \rho}(t, 0, z) = 0$$

$$T(t, R, z) = T\left(t, \rho, \frac{h}{2}\right) = T\left(t, \rho, -\frac{h}{2}\right) = T_0$$

$$\text{НУ} \quad T(0, \rho, z) = T_i$$

Здесь  $\chi$  - температуропроводность газа,  $T_0$  - температура стенок ячейки и  $T_i$  - начальная температура газа.

Для описания конвекции необходимо учесть зависимость плотности газа от температуры. Для случая слабой конвекции, когда выполнено условие  $\Delta\rho \ll \rho$  обычно используется приближение Буссинеска. Его физический смысл состоит в том, что пренебрегается изменением плотности газа, возникающим за счет изменения температуры всюду, за исключением выражения, описывающего силу Архимеда в уравнении Навье-Стокса [3].

В рассматриваемом приближении система уравнений для свободной конвекции газа включает три уравнения: уравнение движения газа Навье-Стокса, уравнение теплопроводности и условие

несжимаемости газа. Система уравнений Буссинеска с учетом начальных и граничных условий запишется в виде (для краткости записи сохраним векторные обозначения)

$$\begin{aligned} \text{УЧП} \quad \rho_0 \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] &= -\nabla P' + \eta \Delta \vec{v} + \rho_0 \beta T' \vec{g} \\ \frac{\partial T'}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) T' &= \chi \nabla^2 T' \\ \operatorname{div} \vec{v} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ГУ} \quad v(t, R, z) &= v\left(t, \rho, \frac{h}{2}\right) = v\left(t, \rho, -\frac{h}{2}\right) = 0 \\ T'(t, R, z) &= T'\left(t, \rho, \frac{h}{2}\right) = T'\left(t, \rho, -\frac{h}{2}\right) = 0 \\ v_\rho(t, 0, z) &= 0 \\ \frac{\partial T'}{\partial \rho}(t, 0, z) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{НУ} \quad T'(0, \rho, z) &= T'_i \\ P'(0, \rho, z) &= \rho_0 \frac{R}{M} T' \end{aligned}$$

Здесь  $T'$  и  $P'$  - превышение температуры и давления над равновесными значениями,  $\eta$  - динамическая вязкость газа,  $\beta$  - коэффициент объемного расширения,  $v$  - локальная скорость течения газа.

**Численное решение уравнений модели.** Уравнения рассмотренных математических моделей решались численно методом конечных элементов. Непосредственными результатами расчета являлись временные зависимости полей температур и скоростей газа в ячейке. На рис.1 представлены примеры результатов расчета полей температуры и скорости в ячейке диаметром 60мм для двух моделей при одинаковых внешних условиях и начальной температуре.

а) б)  
Рис. 1. Результаты расчета полей температуры и скорости в объеме ячейки  
а) для модели теплопроводности; б) для модели теплопроводности и конвекции

По полученным данным рассчитывалась усредненная по объему ячейки температура («температура перемешивания»)  $\langle T \rangle$ , определяемая как

$$\langle T \rangle = \frac{\int T(\rho, \varphi, z) \rho d\rho d\varphi dz}{V}.$$

Затем определялась временная зависимость этой температуры и находилось время релаксации.

Время тепловой релаксации газа  $\tau$  определялось как время, за которое температура газа уменьшится до уровня 5% от начальной температуры.

**Анализ результатов решения.** Как видно из рис.1, влияние конвекции существенно изменяет

распределение температуры по объему ячейки для достаточно больших размеров ячейки. Как и следовало ожидать, наиболее нагретая область сдвигается вверх за счет действия выталкивающей силы. При этом происходит циркуляционное движение газа, наиболее интенсивное вблизи стенок ячейки и ее оси.

Соотношение вкладов теплопроводности и конвекции в процесс остывания газа можно характеризовать отношением времен релаксации для этих процессов

$$r = \frac{\tau_{\text{кон}}}{\tau_{\text{мен}}}.$$

На рис.2 приведена зависимость этого отношения от размера цилиндра.

Рис. 2. Зависимость отношения времен релаксации от размера цилиндра

Полученные результаты показывают, что при размерах цилиндра, меньших 10мм, отношение времен релаксации для двух моделей практически равно единице. Это значит, что в данной области процесс охлаждения газа полностью определяется теплопроводностью.

При больших размерах начинает проявляться действие конвекции. За счет происходящего при этом перемешивания газа время его остывания уменьшается. Как следует из рис.2, при размерах ячейки, больших 10 мм, за счет конвекции время охлаждения уменьшается практически линейно, по сравнению с рассчитанным без учета конвекции.

#### Выводы.

- Рассмотрены математические модели остывания газа в оптопневматической ячейке с учетом механизмов теплопроводности и конвекции.
- Уравнения моделей решены численно методом конечных элементов.
- Получены временные зависимости полей температуры и скорости газа в ячейке.
- Получены зависимости средней по ячейке температуры от времени.
- Показано, что при размерах ячейки, меньших 10мм, процесс охлаждения газа полностью определяется теплопроводностью.
- При размерах ячейки, больших 10 мм, за счет конвекции время охлаждения уменьшается практически линейно по сравнению с рассчитанным без учета конвекции.
- Поскольку типичные размеры ОПЯ составляют порядка нескольких миллиметров, то можно сделать вывод, что механизм конвекции не вносит заметного вклада в процесс тепловой релаксации ОПЯ.
- Поэтому время тепловой релаксации ОПЯ может быть рассчитано с учетом только теплопроводности, что существенно упрощает расчет.

#### Литература

1. Коваленко А. А. Оптопневматика в технике : [монография] / А. А. Коваленко, Е. Ю. Лыштван, С. И. Сорока. – Луганск : Изд-во ВГУ им. В. Даля, 2008. – 184 с.
2. Михеев М. А. Основы теплопередачи / М. А. Михеев, И. М. Михеев. – [2-е изд.]. – М. : Энергия, 1977. – 344 с.
3. Ландау Л. Д. Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – [3-е изд.]. – М. : Наука, 1986. – 736 с.

#### References

1. Kovalenko A. A. Optopneumatika v tekhnike : [monografiya] / A. A. Kovalenko, Ye. YU. Lyshtvan, S. I. Soroka. – Lugansk : Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2008. – 184 s.
2. Mikheyev M. A. Osnovy teploperedachi / M. A. Mikheyev, I. M. Mikheyev. – [2-ye izd.]. – M. : Energiya, 1977. – 344 s.
3. Landau L. D. Gidrodinamika / L. D. Landau, Ye. M. Lifshits. – [3-ye izd.]. – M. : Nauka, 1986. – 736 s.

**Kaluzhniy G.S., Korsunov K.A., Lyshtvan E.Y., Chalenko A.V.**

#### MATHEMATICAL MODEL OF THE THERMAL RELAXATION PROCESS OS THE OPTO-PNEUMATIC CELL

*The article considers a mathematical model that takes into account the processes of heat conduction and convection, their influence on the thermal relaxation time of the optopneumatic cell. The dimensions of the cell at which this influence becomes significant are determined.*

**Key words:** *optopneumatic cell, heat conduction, convection, the numerical solution to heat conduction and convection equations, Boussinesq's approximation.*

**Калужный Геннадий Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Корсунов Константин Анатольевич** – доктор технических наук, профессор кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Лыштван Елена Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** lushtva\_lena@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валерьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Kalyuzhny Gennady** - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**Korsunov Konstantin** - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**Lyshtvan Elena** - Candidate of Technical Sciences,, Assistant professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**E-mail:** lushtva\_lena@mail.ru

**Chalenko Anzhelika** - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**Рецензент: Куликов Ю.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 28.03.2017*

УДК 62.50

## СЛУЧАЙНЫЕ СИГНАЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Коваленко А.А., Гусенцова Я.А., Андрийчук Н.Д., Пилавов М.В., Приколотина К.К.

### RANDOM SIGNALS FOR DETERMINING THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF INDUSTRIAL OBJECTS

Kovalenko A.A., Gusentzova J.A., Andrichuk N.D., Pilavov M.V., Prikolotina K.K.

*В работе выполнено сравнение различных методов идентификации динамических характеристик объектов, связанных с генерацией тепловой энергии или охлаждением теплоносителя в системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Рассмотрены идентификация по реакции на стандартные воздействия – ступенчатое, импульсное и гармоническое. Показано, что в ряде случаев для рассматриваемого типа объектов их использование не применимо. В этом случае целесообразно использовать статистические характеристики сигналов на входе и выходе в процессе нормальной эксплуатации, т. е. использовать данные так называемого «пассивного эксперимента». При этом задача состоит из двух этапов - определение статистических характеристик случайных сигналов на входе и выходе объекта, и вычисление по ним динамических характеристик.*

*Статистические характеристики случайных процессов на входе и выходе определены посредством осреднения по времени значений случайных величин, зависящих от ординат процессов. Поскольку случайные процессы, происходящие в рассматриваемых объектах, обладают свойством эргодичности, средние значения их являются постоянными. Вся необходимая информация для расчета характеристик линейных систем содержится в их корреляционной функции. Теплогенерирующие объекты и системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания являются объектами, охваченными обратной связью через регулятор. Поэтому в этом случае для определения их динамических характеристик использованы взаимно коррелированные функции.*

*Отмечено, что предложенный метод расчета динамических характеристик по случайным воздействиям дает хорошее совпадение с результатами «активного эксперимента», приведенными в литературе. Это позволяет рекомендовать использование метода определения динамических характеристик для рассматриваемого типа объектов с помощью случайных сигналов.*

**Ключевые слова:** Динамические характеристики, теплогенерирующий объект, импульсная функция, переходная характеристика, случайный процесс, взаимно коррелированные функции

**Вступление.** Повышение надежности и экономичности установок, тем или иным образом связанных с генерированием тепловой энергии, зависит от работы рационально спроектированной тепловой схемы, широкого внедрения энергосберегающих технологий и альтернативных источников энергии, экономии топлива, тепловой и электрической энергии. Энергосбережение и оптимизация систем производства и распределения тепловой энергии, корректировка энергетических и водных балансов позволяют улучшить перспективы развития теплоэнергетики и повысить технико-экономические показатели оборудования установок.

Это относится, как непосредственно к установкам, производящим тепло [10], так и другим, связанным с тепловой энергией системам, таким как системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания [2, 3]. Целым рядом исследований установлено, что при оптимальном температурном режиме работы дизеля тепловоза достигается повышение его эффективного использования, снижение расхода топлива на измеритель работы и износа деталей цилиндропоршневой группы. Такой температурный режим характеризуется температурой охлаждающей воды в пределах 85...95 °С и масла 70...75 °С [3].

Анализ влияния температуры воды и масла на технико-экономические показатели дизеля убедительно подтверждает необходимость поддержания их на оптимальном уровне. Чтобы поддерживать температуру охлаждающей воды и масла дизеля в допустимых пределах, на тепловозах применяют систему автоматического регулирования температуры в разнообразном техническом исполнении [3, 10].

Во всех рассмотренных случаях экономичность установок зависит от правильного выбора регулятора температуры, его закона регулирования, а это в свою очередь, зависит от динамических характеристик объекта регулирования –

теплогенерирующего устройств или двигателя внутрэнного сгорания [4].

**Целью исследования** является построение математических моделей объектов и определение их динамических характеристик аналитически или экспериментально.

В первом случае уравнения динамики и статики составляются на основе анализа физико-химических процессов, происходящих в объекте, и применения законов сохранения энергии и вещества. Целью представленной работы является идентификация объекта, т.е. определение коэффициентов уравнения динамики.

Для определения коэффициентов уравнений требуется постановка специальных трудоемких лабораторных исследований [5].

Экспериментальные методы требуют минимальных сведений о сущности процессов, протекающих в исследуемых объектах, однако позволяют с приемлемой для практики точностью определять коэффициенты дифференциальных уравнений динамики. Эти методы просты в применении и позволяют сравнительно быстро получить математическое описание объекта.

Вследствие этого они получили исключительно широкое распространение при исследовании динамики объектов для целей автоматизации.

Переходные процессы в линейном объекте с сосредоточенными параметрами [6] однозначно описываются дифференциальным уравнением типа

$$\begin{aligned} a_n \frac{d^n y(t)}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + a_0 y(t) = \\ = b_m \frac{d^m x}{dt^m} + \dots + b_0 x(t) \end{aligned} \quad (1)$$

или передаточной функцией вида

$$\begin{aligned} W(p) = \frac{Y(p)}{X(p)} = \frac{\int_0^{\infty} y(t) \exp(-pt) dt}{\int_0^{\infty} x(t) \exp(-pt) dt} = \\ = \frac{b_m p^m + b_{m-1} p^{m-1} + \dots + b_0}{a_n p^n + a_{n-1} p^{n-1} + \dots + b_0}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $X(p)$  и  $Y(p)$  - преобразованные по Лапласу входная  $x(t)$  и выходная  $y(t)$  координаты;  $a_n, a_{n-1}, \dots, a_0, b_m, \dots, b_0$  - постоянные коэффициенты;  $n < m$ .

Определение коэффициентов уравнений (1) и (2) исследуемых объектов может производиться экспериментальным путем как реакцию исследуемого устройства на задающее воздействие. В реальных условиях работы задающее воздействие

может быть любой функцией времени. Более того, она может менять свой характер при переходе от одного режима работы системы к другому. Чтобы не решать каждый раз частную задачу исследования динамики элемента при конкретном входном сигнале, а получить довольно полное представление о динамических свойствах элемента в результате решения уравнения динамики, целесообразно ввести некоторое типовое задающее воздействие, которое отражает наиболее вероятный режим работы элементов.

В качестве типовых задающих воздействий используют [5, 6]:

1. Единичное ступенчатое воздействие  $I(t)$  - это функция, неизменная по величине и равная единице для всех моментов времени  $t > 0$ , а при всех значениях  $t < 0$  равна 0.

2. Дельта-функция - это функция Дирака, которая представляет собой импульс бесконечно большой амплитуды с бесконечно малой длительностью.

3. Гармонический сигнал - гармонические колебания с постоянной амплитудой, равной единице. Этот сигнал может задаваться, как в комплексной, так и в вещественной форме, в виде синусоидального или косинусоидального колебания.

Приведенные методы определения динамических характеристик объектов с помощью подачи на вход исследуемого канала испытательного воздействия не всегда применимы. На некоторых объектах крайне нежелательным является подача специальных возмущений [7].

В этих случаях для определения динамических характеристик могут быть использованы статистические характеристики сигналов на входе и выходе объекта, имеющих место в процессе его нормальной эксплуатации. Задача разбивается при этом на два этапа:

1. Определение статистических характеристик случайных процессов, воздействующих на объект.

2. Вычисление по ним характеристики исследуемого объекта.

Как теплогенератор, так и система охлаждения двигателя [2, 5] являются системами, охваченными отрицательной обратной связью через регулятор. В этом случае входной случайный процесс, определяемый рядом возмущений, оказывается коррелированным через обратную связь с шумом (рис. 1). В этом случае импульсная функция исследуемого объекта имеет вид

$$R_{yx}(\tau) = \int_0^{\infty} R_{xx}(\tau - \theta) K(\theta) d\theta, \quad (3)$$

Затем решение проводят различными методами, например, методом перебора коэффициентов импульсной функции с минимизацией среднеквадратичной ошибки аппроксимации.



Рис. 1. Структурная схема объекта с обратной связью

Передаточная функция теплогенераторов искалась в виде [1,8]

$$W(\delta) = \frac{\tilde{O}_t(\delta)}{\tilde{O}_a} = \frac{k_0 e^{-\tau \delta}}{(\delta + 1)^n} \tag{4}$$

Такой вид передаточной функции вызван тем, что процесс теплоотдачи от газа к теплоносителю в котле происходит через достаточно толстую стенку, тепловую инерционность которой необходимо учесть [9 – 11]. Ей соответствует уравнение кривой разгона

$$\bar{O}_a(t) = \left[ 1 - \left( 1 + \sum_{i=1}^n \frac{t^i}{i!} \right) e^{-\frac{t}{T}} \right] k_0,$$

которое связано с импульсной функцией

$$\delta(t) = \left[ \bar{T}_s(t) \right]',$$

где коэффициент усиления  $k_0$ , время транспортного запаздывания  $\tau_0$ , постоянная времени  $T$ .

При экспериментах в качестве исходных данных использованы записи температуры теплоносителя на выходе объекта и расхода топлива на входе, которые осуществлялись стандартными приборами [7].

Выполненные эксперименты и их анализ позволил сделать следующие **выводы**:

1. Предложенный метод определения передаточной функции с помощью случайных входных воздействий дает хорошее совпадение с результатами активного эксперимента, т.е. определение передаточной функции по реакции на ступенчатое воздействие. В таблице через дробь приведены данные, полученные с помощью анализа переходной характеристики [7]. Переменные  $n$  и  $\tau$  соответствуют формуле (4).
2. Общий вид передаточной функции теплогенерирующих установок может быть представлен в виде статического звена третьего порядка и звена транспортного запаздывания.
3. Время транспортного запаздывания для всех испытанных котлов оказалось примерно одинаковым и равным  $\sim 35$  с.

Таблица 1

Динамические характеристики теплогенерирующих установок

Марка котла, параметры	КВ-ГМ-10	ТВГ-8М	КСВ	ДЕ-4-13ГМ
$n$	3	3	3	3
$\tau, c$	40/ 37	35/ 34	30/ 29	35/37
Постоянная времени при нагрузке, с	73/ 70	72/ 72	82/ 89	79/83
Постоянная времени при разгрузке, с	88/85	80/81	96/92	90/91
Теплопроизводительность котла, ГВт (Гкал/ч)	42 (10)	35 (8,3)	15,1 (3,6)	25,2 (6,0)

**Л и т е р а т у р а**

1. Андрийчук Н.Д. Термодинамика для инженеров – строителей / Н.Д. Андрийчук, Е.А. Ивашенко, А.А. Коваленко. – Луганск : Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2005. – 304 с.

2. Гогайзель В.А. Регулирование температуры теплоносителя системы охлаждения автомобиля / В. А. Гогайзель, А. А. Коваленко. - Луганск : Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2011. – 199 с.

3. Кулешова Э.И. Динамическая статистика теплогенерирующих объектов / Э. И. Кулешова, А. А. Коваленко, Я. А. Гусенцова. - Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля № 18 (207). – Луганськ : Вид. СНУ ім. В. Даля, 2013. - С. 29 - 32.

4. Elizabeth Gusentsova. Influence of Aerodynamic Characteristics on the Heat Exchange in the Cooling Systems. ТЕКА, Vol. 12. #3, Lublin, 2012, p. 46-50.

5. Регуляторы в системах воздушного отопления и вентиляции / Я. А. Гусенцова, [и др.]. – Луганськ : Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2006. – 141 с.

6. Бородин И. Ф. Автоматизация технологических процессов / И. Ф. Бородин, О. А. Судник. – М. : Колос, 2003. – 344 с.

7. Гусенцова Я. А. Идентификация динамических характеристик теплогенерирующих объектов по случайным входным сигналам / Я. А. Гусенцова, Э. И. Кулешова, А. А. Коваленко : Materiały ix międzynarodowej naukowo - praktycznej konferencji «nauka: teoria i praktyka – 2013» 07

- 15 sierpnia 2013 roku Volume 10, Matematyka, Fizyka Nowoczesne informacyjne technologie Budownictwo i architektura, Techniczne nauki Fizyczna kultura i sport Przemysł: Nauka i studia, 2013. – С. 55 – 57.

8. Klaus Landerheinecke, Peter Gany, Eugen Satter. Thermodynamic für Ingenieure. – Viewegs Fachbücher Der Technic, 2003. - 336 p.

9. Недопекін Ф. В. Теорія тепломасопереноса / Ф. В. Недопекін. – Донецьк : ДонГУ, 1991. – 192 с.

10. Димніч А. Х. Теплопровідність / А. Х. Димніч., О. А. Троянівський. – Донецьк: Норд-Прес, 2004. – 370 с.

### References

1. Andrijchuk N. D. Termodinamika dlya inzhenerov – stroitelej / N. D. Andrijchuk, E. A. Ivashchenko, A. A. Kovalenko. – Lugansk : Izd-vo SNU im. V. Dalya, 2005. – 304 s.

2. Gogajzel' V. A. Regulirovanie temperatury teplonositel'ya sistemy ohlazhdeniya avtomobilya / V. A. Gogajzel', A. A. Kovalenko : Lugansk : Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2011. – 199 s.

3. Kuleshova E.H. I. Dinamicheskaya statistika teplogeneriruyushchih ob"ektov / E.H. I. Kuleshova, A. A. Kovalenko, YA. A. Gusencova : Visnik Skhidnoukraińskogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalya № 18 (207). – Lugansk. Vid. SNU im. V. Dalya. 2013 r. - S. 29 - 32.

4. Elizabeth Gusentsova. Influence of Aerodynamic Characteristics on the Heat Exchange in the Cooling Systems. TEKA, Vol. 12. #3, Lublin, 2012, p. 46-50.

5. Regulatory v sistemah vozdušnogo otopleniya i ventiljacii / YA. A. Gusencova, [i dr.]. – Lugansk : Vid-vo SNU im. V. Dalya, 2006. – 141 s.

6. Borodin I. F. Avtomatizacija tekhnologicheskikh processov / I. F. Borodin, O. A. Sudnik. – M. : Kolos, 2003. – 344 s.

7. Gusencova YA. A. Identifikacija dinamičeskich harakteistik teplogeneriruyushchih ob"ektov po sluchajnym vhodnym signalam / YA. A. Gusencova, E.H. I. Kuleshova, A. A. Kovalenko : Materialy ix międzynarodowej naukowij - praktycznej konferenciji «nauka: teoria i praktyka – 2013» 07 - 15 sierpnia 2013 roku Volume 10, Matematyka, Fizyka Nowoczesne informacyjne technologie Budownictwo i architektura, Techniczne nauki Fizyczna kultura i sport Przemysł: Nauka i studia, 2013. – S. 55 – 57.

8. Klaus Landerheinecke, Peter Gany, Eugen Satter. Thermodynamic für Ingenieure. – Viewegs Fachbücher Der Technic, 2003. - 336 p.

9. Nedopekin F. V. Teoriya teplomassopereńosa / F. V. Nedopekin. – Doneck : DonGU, 1991. – 192 s.

10. Dimnich A. H. Teploprovodnist' / A. H. Dimnich., O. A. Trojanivskij. – Doneck: Nord-Pres, 2004. – 370 s.

**Kovalenko A. A., Gusentsova J. A., Andrichuk N. D., Pilavov M. V., Prikolotina K.K.**  
**RANDOM SIGNALS FOR DETERMINING THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF INDUSTRIAL OBJECTS**

*This paper presents the comparison of different methods for the identification of dynamic characteristics of objects associated with the generation of heat or cooling heat transfer in the cooling systems of internal combustion engines. Identification by the reaction of the standard impact - a step, impulse and harmonic is considered. It is shown that in some cases for this type of objects, its use is not applicable. In this case it is advisable to use the statistical properties of the signals at the input and output during normal operation, that*

*is use so-called "passive experiment." The task consists of two steps - determination of the statistical characteristics of random signals at the input and output of the object, and calculation the dynamic characteristics thereon.*

*Statistical characteristics of random processes at the input and output are determined by averaging the time values of the random variables that depend on the ordinate processes. Since random processes occurring in these equipment possess the ergodic property, their averages values are constant. All the necessary information to calculate the characteristics of linear systems is contained in their correlation function. Heat-generating machineries and the cooling system of internal combustion engines are subject with feedback control. Therefore in this case to determination the dynamic characteristics by mutually correlated function are used.*

*It is noted that the proposed method of calculation of dynamic characteristics by random influence gives good agreement with the results of the "active experimentation" reported in the literature. This allows to recommend the use of the method for determining the dynamic characteristics for such type of objects using random signals.*

**Keywords:** *Dynamic characteristics, heat generating object, impulse function, transient response, random process, mutually correlated functions*

**Коваленко Алим Алексеевич**, к.т.н., профессор кафедры «Гидрогазодинамика» Луганского национального университета имени Владимира Даля

Научные интересы: нестационарные процессы тепломасопереноса, диффузионные процессы, динамика технических систем, реология жидкости

**Телефон** (0642)32-28-99

**E-mail:** azazello102@gmail.com

**Kovalenko Alim Alekseevich**, Ph.D., professor of the department "Hydro-gas dynamics" of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

Sphere of scientific interests: non-stationary processes of heat and mass transfer, diffusion processes, dynamics of technical systems, fluid theology

**Гусенцова Яна Алимовна** – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология и организация строительного производства» Луганского национального аграрного университета

Научные интересы: математическое моделирование гидромеханических процессов в гидроприводах различного назначения, моделирование и расчет вентиляционных систем промышленных предприятий и зданий, вопросы регулирования процессов тепло- и массообмена

**Тел.:** 050-946-65-92

**E-mail:** gusentsova@gmail.com

**Gusentsova Yana** – Doctor of Technical Sciences, professor, Chief of the department "Technology and organization of building production" of Lugansk National Agrarian University, Lugansk

Scientific interests: mathematical simulation of hydrodynamic processes in hydraulic drives for various purposes, modeling and calculation of ventilation systems for industrial plants and buildings, the regulation of processes of heat and mass exchange

**Андрійчук Николай Данилович** д.т. н, профессор, директор інститута будівництва, архітектури і

жилищно-коммунального хозяйства Луганского национального университета имени Владимира Даля

Сфера научных интересов: нестационарные процессы тепломассопереноса, диффузионные процессы

**Телефон:** (0642) 34-55-10.

**E-mail:** isaigkh@yandex.ru

**Andriychuk Nikolai Danilovich**, Doctor of Technical Science, Professor, Director of the Institute of Construction, Architecture, Housing and Communal Services, Lugansk National University named after Vladimir Dal

Sphere of scientific interests: non-stationary processes of heat and mass transfer, diffusion processes

**Пилавов Манолис Васильевич** - к.т.н. доцент, доцент кафедры вентиляции, теплогазо- и водоснабжения Луганского института строительства, архитектуры и жилищно-коммунального хозяйства ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля»

Сфера научных интересов: нестационарные процессы тепломассопереноса.

**Телефон:** (0642) 34-55-10.

**E-mail:** isaigkh@yandex.ru

**Pilov Manolis Vasilievich**, Ph.D., Associate Professor of the Department of Ventilation, Heat and Gas and Water Supply, Lugansk Institute of Construction, Architecture,

Housing and Communal Services of the Lugansk National University named after Vladimir Dal

Sphere of scientific interests: non-stationary processes of heat and mass transfer.

**Приколотина Карина Константиновна** – аспирантка кафедры «Технология и организация строительного производства» Луганского национального аграрного университета, г. Луганск.

Научные интересы: моделирование и расчет вентиляционных систем промышленных предприятий и зданий, вопросы регулирования процессов тепло- и массообмена.

**E-mail:** karina\_0101@mail.ru

**Prikolotina Karina** - Postgraduate student of the department of "Technology and organization of building production" of Lugansk National Agrarian University, Lugansk.

Scientific interests: modeling and calculation of ventilation systems of industrial enterprises and buildings, regulation of heat and mass exchange

**Рецензент: Дейнека И.Г.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 26.03.2017.*

УДК 537.527

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК СТОЛБА ДУГИ В КАНАЛЕ ПЛАЗМОТРОНА****Корсунов К.А., Калюжный Г.С.****CALCULATION OF THE CHARACTERISTICS OF THE ARC IN THE CHANNEL OF PLASMATRON****Korsunov K.A., Kaliuzhnyi G.S.**

*В работе приведены результаты расчета характеристик столба дуги в канале плазматрона. Показано удовлетворительное согласие полученных результатов расчета с известными экспериментальными и теоретическими данными. Предложенный метод расчета может быть использован при проектировании электродуговых нагревателей газа (плазматронов).*

**Ключевые слова:** электрическая дуга, характеристики, плазматрон, численный расчет.

**Введение.** Электродуговые нагреватели газов (плазматроны) находят все большее применение в различных технологических процессах и научных исследованиях. Помимо хорошо освоенных в производстве процессов плазменной резки, сварки, наплавки, напыления, электродуговые плазматроны начинают применяться в металлургической и химической отраслях, в процессах переработки бытовых и промышленных отходов, в энергетике и нанотехнологиях [1-4 и др.]. В то же время вопросы расчета характеристик электродуговой плазмы по-прежнему остаются актуальными, что объясняется сложной взаимосвязью газодинамических, электрических и тепловых процессов в разрядном канале плазматрона. Вопросы расчета характеристик электрической дуги в канале плазматрона и генерируемой электродуговой плазмы рассмотрены в ряде работ, например, [5-7], но разработка все более сложных математических моделей, описывающих электродуговую плазму в канале плазматрона, приводит, в свою очередь, к значительному усложнению программного обеспечения, необходимого для анализа модели. Поэтому представляет интерес расчет характеристик электродуговой плазмы с помощью систем компьютерной математики, позволяющих численно решать широкий круг математических задач. К таким системам относятся, например, системы Mathematica, Matlab и ряд других.

**Целью данной работы** является расчет характеристик столба дуги в канале плазматрона с

помощью системы компьютерной математики Mathematica.

**Постановка задачи.** Рассмотрим основные условия, при которых выполнялся численный расчет характеристик электрической дуги в канале плазматрона. В [5-7] проанализированы физические процессы в разрядном канале плазматрона и показано, что в уравнении сохранения энергии можно пренебречь вязкой диссипацией энергии, изменением кинетической энергии газа и переносом тепла в направлении оси за счет теплопроводности по сравнению с конвективным переносом энергии, подводимым джоулевым теплом и переносом тепла в радиальном направлении за счет теплопроводности и конвекции. В длинных электрических дугах, стабилизированных в канале с потоком газа, также можно пренебречь джоулевой диссипацией энергии за счет радиальной составляющей плотности тока по сравнению с величиной  $IU$ . В области столба дуги изменение осевой составляющей вектора плотности потока массы по сечению незначительно и в первом приближении им можно пренебречь. Однако вдоль по потоку  $\rho u$  может существенно меняться. Для математического описания физических процессов в столбе дуги, расположенной в цилиндрическом разрядном канале плазматрона, примем следующие допущения:

- рассматриваемая физическая система обладает цилиндрической симметрией;
- электродуговая плазма столба дуги находится в состоянии локального термодинамического равновесия, а выход собственного объемного излучения плазмы рассматриваем в приближении оптически тонкого слоя;
- величина тока не меняется по длине разрядного канала, т.е.  $I = const$ .

С учетом сделанных допущений, имеем следующую систему уравнений, описывающих электрическую дугу в канале плазматрона:

$$\rho C_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sigma E^2 - \Psi, \quad (1)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \eta \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (2)$$

где  $\rho$  - плотность электродуговой плазмы;  $C_p$  - удельная теплоемкость плазмы;  $T$  - температура плазмы;  $\sigma$  - удельная электропроводность плазмы;  $\Psi$  - объемная плотность мощности излучения;  $\eta, \lambda$  - коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности плазмы;  $p$  - давление;  $E$  - осевая составляющая напряженности электрического поля.

Осевая составляющая напряженности электрического поля  $E$  практически постоянна по сечению канала и связана с полным током дуги  $I$  следующим уравнением:

$$I = 2\pi E \int_0^R \sigma r dr, \quad (3)$$

где  $R$  - радиус разрядного канала плазматрона.

Градиент давления  $\frac{\partial p}{\partial z}$  также постоянен по сечению канала и определяется из условия сохранения полного расхода газа  $G$  через плазматрон:

$$G = 2\pi \int_0^R \rho u r dr. \quad (4)$$

Система уравнений (1)-(4) дополняется соответствующими граничными условиями и соотношениями

$$\begin{aligned} \rho &= \rho(T, p), \quad C_p = C_p(T, p), \quad \eta = \eta(T, p), \\ \rho &= \rho(T, p), \quad \eta = \eta(T, p), \quad \lambda = \lambda(T, p) \\ \sigma &= \sigma(T, p), \quad \Psi = \Psi(T, p), \end{aligned}$$

определяющими зависимость термодинамических характеристик, коэффициентов переноса и оптических свойств плазмы от температуры и давления. При расчете эти данные были взяты из [6], где они представлены в табличном виде. На их основе были построены соответствующие интерполяционные функции, которые и использовались при численном решении уравнений.

Результаты исследований, приведенные в [5,7], показали, что течение газа в канале плазматрона имеет довольно сложную структуру. При числах  $Re < 10^4$  выделяют начальный участок, на котором происходит нагрев газа, и предельный

участок, на котором зависимость параметров плазмы от осевой координаты можно пренебречь. Для предельного участка уравнения (1) и (2) принимают вид

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \lambda \frac{dT}{dr} \right) + \sigma E^2 - \Psi = 0, \quad (5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \eta \frac{du}{dr} \right) - \frac{dp}{dz} = 0. \quad (6)$$

Отметим, что уравнение (5) представляет собой уравнение Эленбааса-Геллера.

Рассмотрим численное решение системы уравнений (3)-(6) с помощью системы компьютерной математики Mathematica.

**Анализ уравнения Эленбааса-Геллера.**

Уравнение Эленбааса-Геллера (5) дополняется граничными условиями: при  $r = R$   $T = T_C$ , где

$T_C$  — температура стенки; при  $r = 0$   $\frac{dT}{dr} = 0$

вследствие симметрии.

Для решения уравнения Эленбааса-Геллера введем потенциал теплового потока [8]:

$$\Theta = \int_0^T \lambda(t) dt, \quad (7)$$

что позволяет ограничиться одной функцией  $\sigma(\Theta)$  вместо двух –  $\lambda(T)$  и  $\sigma(T)$ .

Пренебрегая излучением, уравнение Эленбааса-Геллера (5) можно записать в виде

$$\frac{d^2 \Theta(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Theta(r)}{dr} + \sigma(\Theta) E^2 = 0, \quad (8)$$

со следующими граничными условиями

$$\left. \frac{d\Theta}{dr} \right|_{r=0} = \left. \frac{d\Theta}{dT} \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0,$$

$$\Theta|_{r=R} = \Theta(T_C).$$

Удобно перейти к безразмерной величине длины  $\bar{r} = \frac{r}{R}$ . Тогда уравнение (8) запишем в виде

$$\frac{d^2 \Theta(r)}{d\bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{d\Theta(r)}{d\bar{r}} + R^2 \sigma(\Theta) E^2 = 0, \quad (9)$$

при граничных условия

$$\left. \frac{d\Theta}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} = 0 \quad \text{и} \quad \Theta|_{\bar{r}=1} = 0$$

Как видно из уравнения (9) напряженность электрического поля дуги является неизвестным параметром. Таким образом, чтобы решить (9), необходимо задавать напряженность, либо задавать температуру (а с ней и потенциал потока тепла) на оси разрядного канала как третье граничное условие  $\Theta|_{r=0}$ .

**Нахождение радиального распределения аксиальной скорости.** Уравнение (6) для осевой составляющей скорости потока газа может быть приведено к виду

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left( \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dr} + \frac{1}{r} \right) \frac{du}{dr} - \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dz} = 0 \quad (10)$$

или

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left( \frac{d \ln \eta}{dr} + \frac{1}{r} \right) \frac{du}{dr} - \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dz} = 0. \quad (11)$$

Переход к логарифму удобен тем, что при этом сглаживаются резкие изменения в интерполяционной зависимости  $\eta(r)$ , что повысит точность численного дифференцирования, которое нужно будет проводить при численном решении уравнения.

Уравнение (11) должно быть дополнено граничными условиями

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad \text{и} \quad u|_{r=R} = 0.$$

При переходе к безразмерному расстоянию до оси  $\bar{r} = \frac{r}{R}$ , уравнение (11) принимает вид

$$\frac{d^2 u}{d\bar{r}^2} + \left( \frac{d \ln \eta}{d\bar{r}} + \frac{1}{\bar{r}} \right) \frac{du}{d\bar{r}} - \frac{R^2}{\eta} \frac{dp}{dz} = 0. \quad (12)$$

при граничных условиях

$$\left. \frac{du}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} = 0, \quad \text{и} \quad u|_{\bar{r}=1} = 0.$$

Как и в случае уравнения Эленбааса-Геллера, приходим к краевой задаче.

**Результаты расчета.** Расчеты выполнялись при следующих параметрах: радиус разрядного канала плазмотрона  $R = 5 \cdot 10^{-3}$  м; нагреваемый газ – воздух; температура на оси канала  $T_0 = 16 \cdot 10^3$  К; температура стенки канала  $T_C = 400$  К; напряженность электрического поля  $E = 960$  В/м; сила тока  $I = 164$  А; расход газа через плазмотрон  $G = 0,7$  г/с. На рис. 1 и рис. 2 приведены радиальные распределения характеристик электродуговой плазмы, полученные с помощью системы Mathematica.

С целью сравнения полученных результатов расчета с известными теоретическими и экспериментальными данными был выполнен расчет зависимости напряженности поля от радиуса разрядного канала (рис. 3). Для сравнения использовались обобщенная формула [9]:

$$E = 2,64 \cdot 10^{-2} \frac{G^{0,15} p^{0,13}}{d^{1,032}} \left( 355 - 10^{-2} \frac{I}{d} + 5,13 \cdot 10^{-7} \frac{I^2}{d^2} \right), \quad (13)$$

и теоретическая формула для расчета напряженности электрического поля на предельном участке, полученная в работах Г.Ю. Даутова [9]:

$$E = \frac{2,4048}{R \sqrt{\sigma_S}}, \quad (14)$$

где параметр  $\sigma_S$  для воздуха равен  $\sigma_S = 0,267$  В<sup>2</sup>. Расчет выполнялся при  $I = 80$  А и  $G = 0,2$  г/с.

Ввиду сложности процессов в электродуговой плазме погрешность теоретических расчетов ее характеристик обычно составляет порядка 20%. С учетом этого обстоятельства можно сделать вывод, что имеется удовлетворительное согласие результатов численного расчета с помощью системы компьютерной математики Mathematica с известными теоретическими и экспериментальными данными.

**Выводы.** Таким образом, применение систем компьютерной математики позволяет производить численные расчеты характеристик электродуговой плазмы в канале плазмотрона с удовлетворительной для инженерной практики точностью.

Рис. 1. Радиальные распределения характеристик воздушной электродуговой плазмы в канале плазмотрона:  
а – теплового потенциала; б – температуры; в – удельной электропроводности; г – вязкости

Рис. 2. Радиальное распределение осевой скорости

Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля от радиуса разрядного канала:  
точки – численный расчет; кривая 1 – расчет по формуле (14); кривая 2 – расчет по формуле (13)

**Л и т е р а т у р а**

1. В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Ю.И. Краснокутский и др. Плазмохимическая технология. Новосибирск, «Наука». Сиб. отд-ние, 1991 г.

2. Ю.В. Цветков, А.В. Николаев, С.А. Панфилов и др. Плазменная металлургия. Новосибирск, «Наука». Сиб. отд-ние, 1992 г.

3. В.Л. Дзюба, К.А. Корсунов. Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы. Луганск, Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2007 г.

4. Б.Е. Патон. Плазменные технологии на рубеже веков. Автоматическая сварка. 2000. № 12.

5. М.Ф. Жуков, И.М. Засыпкин, А.Н. Тимошевский и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. Новосибирск, «Наука». Сиб. предпр. РАН, 1999 г.

6. В.С. Энгельшт, В.Ц. Гурович, Г.А. Десятков и др. Теория столба электрической дуги. Новосибирск, «Наука». Сиб. отд-ние, 1990 г.

7. М.Ф. Жуков, А.С. Коротеев, Б.А. Урюков. Прикладная динамика термической плазмы. Новосибирск, «Наука». Сиб. отд-ние, 1975 г.

8. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда. М., «Наука», 1987 г.

9. Г.Ю. Даутов, В.Л. Дзюба, И.Н. Карп. Плазмотроны со стабилизированными электрическими дугами. К., «Наук. думка», 1984 г.

**R e f e r e n c e s**

1. V.D. Parkhomenko, P.I. Soroka, Yu.I. Krasnokutsky i dr. Plazmohimicheskaya tekhnologiya. Novosibirsk, «Nauka». Sib. otd-nie, 1991 g.

2. Yu.V. Tsvetkov, A.V. Nikolaev, S.A. Panfilov i dr. Plazmennaya metallurgiya. Novosibirsk, «Nauka». Sib. otd-nie, 1992 g.

3. V.L. Dzyuba, K.A. Korsunov. Fizika, tekhnika i primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy. Lugansk, Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2007 g.

4. B.E. Paton. Plazmennyye tekhnologii na rubezhe vekov. Avtomaticheskaya svarka. 2000. № 12.

5. M.F. Žukov, I.M. Zasypkin, A.N. Timoshevsky i dr. Èlektrodugovyye generatory termicheskoy plazmy. Novosibirsk, «Nauka». Sib. predpr. RAN, 1999 g.

6. V.S. Èngel'sht, V.Ts. Gurovich, G.A. Desyatkov i dr. Teoriya stolba èlektricheskoy dugi. Novosibirsk, «Nauka». Sib. otd-nie, 1990 g.

7. M.F. Žukov, A.S. Koroteev, B.A. Uryukov. Prikladnaya dinamika termicheskoy plazmy. Novosibirsk, «Nauka». Sib. otd-nie, 1975 g.

8. Yu.P. Rayzer. Fizika gazovogo razryada. M., «Nauka», 1987 g.

9. G.Yu. Dautov, V.L. Dzyuba, I.N. Karp. Plazmotrony so stabilizirovannymi èlektricheskimi dugami. K., «Nauk. dumka», 1984 g.

**Korsunov K.A., Kaliuzhnyi G.S.**

**CALCULATION OF THE CHARACTERISTICS OF THE ARC IN THE CHANNEL OF PLASMATRON**

*The results of calculating the characteristics of the arc in the channel of plasmatron. A satisfactory agreement between the obtained results of the calculation and known experimental and theoretical data is shown. The proposed calculation method can be used in the design of electric arc plasmatrons.*

**Key words:** electric arc, characteristics, plasmatron, numerical calculation.

**Корсунов Константин Анатольевич** д.т.н., проф., зав. каф. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля

**Калюжный Геннадий Сергеевич** к.ф.-м.н., доц., доц. каф. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля

**E-mail:** Korsunof@mail.ru

**Konstantin Korsunov** doctor of technical sciences, professor, head of department of physics and chemistry from Vladimir Dahl Lugansk National University

**E-mail:** Korsunof@mail.ru

**Gennadyi Kaliuzhnyi** ph.d. of physics and mathematics, associate professor, associate professor of department of physics and chemistry from Vladimir Dahl Lugansk National University

**Рецензент:** Дрозд Г.Я., д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 27.03.2017*



УДК 539.233; 544.478.02

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  $K_2PdCl_4/C$  И  $H_2PdCl_4/C$  ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА****Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Бурховецкий В.В.,  
Вербенко И.А., Павелко А.А., Митченко С.А.****STUDY OF THE SURFACE OF SUPPORTED CATALYSTS  $K_2PdCl_4/C$  AND  $H_2PdCl_4/C$  FOR ACETYLENE HYDROCHLORINATION****Krasnyakova T.V., Nykytenko D.V., Khomutova E.V., Burkhovetski V.V.,  
Verbenko I.A., Pavelko A.A., Mitchenko S.A.**

*Комплексное исследование поверхности нанесенных палладиевых катализаторов показало, что нанесение активных компонентов  $K_2PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$  на активированный уголь сопровождается уменьшением удельной поверхности, равномерным распределением элементов, входящих в состав  $K_2PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$ , по поверхности образцов и не меняет существенным образом морфологию их поверхности. Увеличение соотношения  $Cl/Pd$  в приповерхностных слоях катализаторов при переходе от системы  $H_2PdCl_4/C$  к  $K_2PdCl_4/C$  обусловлено уменьшением количества комплексов с координационной вакансией, являющихся активными центрами гетерогенных катализаторов. Этот факт согласуется с более высокой активностью катализатора  $H_2PdCl_4/C$  по сравнению с  $K_2PdCl_4/C$ .*

**Ключевые слова:** нанесенные катализаторы  $K_2PdCl_4/C$  и  $H_2PdCl_4/C$ , поверхность, активные центры, координационные вакансии.

**Введение.** Каталитические процессы являются основой современного химического и нефтехимического производства, пищевой и фармацевтической промышленности и многих других отраслей. С точки зрения агрегатного состояния катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. В гомогенных каталитических системах присутствует растворитель, что создает дополнительные проблемы, связанных с извлечением продуктов реакции из раствора. Поэтому в промышленности предпочтение отдают гетерогенным катализаторам. Многие промышленные процессы используют в качестве катализатора благородные металлы, несмотря на их высокую стоимость. Применение нанесенных катализаторов позволяет существенно снизить расход дорогостоящих металлов.

Активность гетерогенного катализатора определяется его удельной поверхностью, пористостью и поверхностной концентрацией активных центров. Возможность влияния на

указанные факторы и выбор их оптимального соотношения определяет интерес к исследованию поверхности нанесенных катализаторов.

**Методика эксперимента.** В качестве носителя активной фазы катализатора использовали активированный уголь марки АГ-3. Уголь предварительно измельчали в агатовой ступке и выделяли фракцию 0,25-0,1 мм, которую кипятили в концентрированной HCl в течение 5 часов, после чего промывали дистиллированной водой до достижения нейтральности промывных вод и сушили при температуре 120 °C в течение 5 часов.

Для получения катализатора  $K_2PdCl_4/C$  навеску 1 г подготовленного активированного угля капельно пропитывали раствором  $K_2PdCl_4$  ( $10^{-4}$  моль) в соляной кислоте (3 мл) при постоянном перемешивании. Полученную смесь выдерживали 2 часа при комнатной температуре, а затем сушили при температуре 120 °C в течение 15 часов. Катализатор  $H_2PdCl_4/C$  получали аналогичным образом, пропитывая навеску угля 2 г раствором  $PdCl_2$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль) в соляной кислоте (5 мл).

Для определения наблюдаемой константы скорости реакции гидрохлорирования ацетилена навеску катализатора массой 0,1 г помещали в замкнутый стеклянный реактор, продували газообразным хлороводородом, герметизировали и через резиновую уплотняющую прокладку без нарушения герметичности реактора вводили шприцем 1 мл ацетилена и метан в качестве внутреннего стандарта. Реакцию проводили при температуре 25 °C. Хлористый водород получали из прокаленной соли KCl и  $H_2SO_4$ , ацетилен – из карбида кальция по известным методикам [1]. Расходование ацетилена контролировали методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной Силахромом С 120. Сбор и

обработку данных осуществляли с использованием системы МультиХром фирмы Амперсенд. Относительную концентрацию ацетилена  $\varphi(\text{RH})$  определяли как отношение площадей хроматографических пиков  $\text{C}_2\text{H}_2$  и внутреннего стандарта (метана). Значения наблюдаемой константы скорости реакции определяли из соотношения  $k_{ef} = -\frac{d(\ln \varphi(\text{RH}))}{dt}$ .

Морфологию поверхности носителя и катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония). Порошок наносили на токопроводящий скотч, после чего напыляли углеродную пленку. Микрорентгеноспектральный анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Penta Fetx3 (OXFORD Instrument, Англия). Съемка осуществлялась в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении  $\times 1000$ .

Рентгеновские исследования кристаллической структуры катализаторов изучали при помощи Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием никелевого фильтра в геометрии съемки по Брэггу-Брентано в диапазоне углов  $2\theta$  от  $15^\circ$  до  $70^\circ$ .

Удельную поверхность соли определяли методом БЭТ по десорбции аргона на установке Micromeritics ChemiSorb 2750.

**Результаты.** Микрофотографии поверхности носителя (активированный уголь) и катализаторов  $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  (система 1) и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  (система 2), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), показывают, что нанесение активной фазы не меняет существенно морфологию образцов. Микроэлементный анализ  $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  свидетельствует о наличии в составе катализаторов соответствующих элементов – К, Pd и Cl для системы 1, Pd и Cl для системы 2, причем распределение всех элементов по поверхности образцов равномерное (рис. 2 и 3). Атомное соотношение элементов хлора и палладия Cl/Pd в приповерхностных слоях катализаторов в системах 1 и 2 составляет 7.1 и 3.9 соответственно.

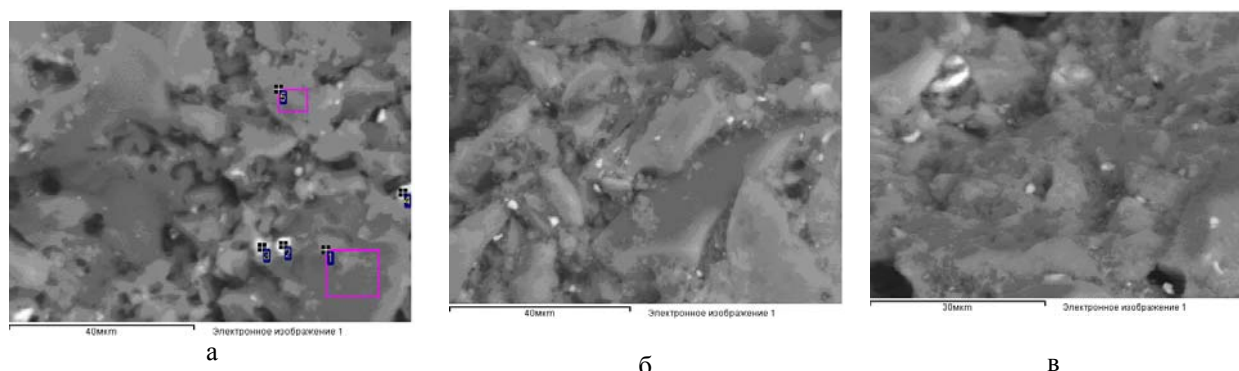


Рис. 1. Морфология поверхности образцов активированного угля (носителя) (а) и катализаторов  $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  (б),  $\text{H}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  (в) (по результатам СЭМ)

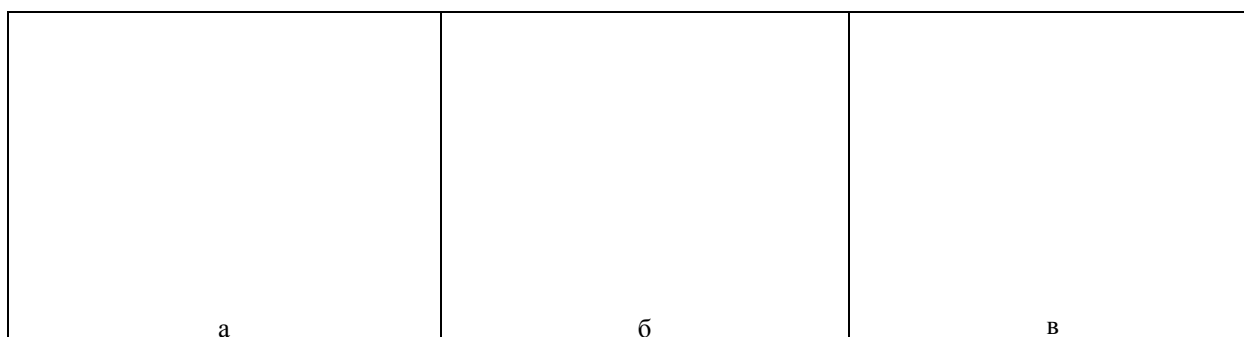


Рис. 2. Распределение элементов Cl (а), Pd (б), К (в) по его поверхности катализатора  $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}$  (по данным микроэлементного анализа)

а б

Рис. 3. Распределение элементов Cl (а), Pd (б) по поверхности катализатора H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C (по данным микроэлементного анализа)

Величины наблюдаемых констант скорости  $k_{ef}$  каталитического гидрохлорирования ацетилена, протекающего в атмосфере HCl, для

систем 1 и 2 приведены в таблице. Значение указанной константы для H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C выше, чем для K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C.

Таблица

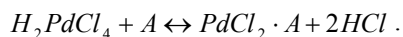
Значения наблюдаемых констант скорости  $k_{ef}$  каталитического гидрохлорирования ацетилена в атмосфере HCl при температуре 25 °C

Система	$k_{ef} \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$
1. K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> /C	1.0±0.1
2. H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> /C	2.4±0.1

Удельная поверхность носителя (активированного угля), определенная методом БЭТ, составила 559 м<sup>2</sup>/г. Нанесение активного компонента приводит к уменьшению удельной поверхности катализаторов K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C и H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C до 262 м<sup>2</sup>/г и 280 м<sup>2</sup>/г соответственно.

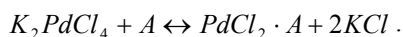
Рентгеновские исследования кристаллической структуры порошков катализаторов показали отсутствие рефлексов, отвечающих активным компонентам K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и α-PdCl<sub>2</sub> (см. ниже).

**Обсуждение.** Ранее [2-7] было показано, что адсорбция H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> поверхностью активированного угля приводит к образованию комплексов дихлорида палладия с активными центрами A матрицы угля и выделению хлороводорода:



В результате на поверхности активированного угля формируются фрагменты (PdCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> двух видов [4]: олигомерные кластеры α-PdCl<sub>2</sub> орторомбической структуры размерами 16-18 Å с числом звеньев в цепочке  $n \approx 70$  [3] и низкомолекулярные группы ( $n = 1-3$ ). Оценка с учетом расстояния 3.34 Å [4] между комплексами палладия в цепочке (PdCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> показывает, что кластер такого размера содержит до 3 монослоев.

При нанесении на поверхность активированного угля соли K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, вероятно, образуются аналогичные комплексы PdCl<sub>2</sub>·A и хлорид калия:



Уменьшение удельной поверхности образцов после нанесения активного компонента, очевидно, обусловлено агломерацией частиц активированного угля в процессе приготовления катализаторов. Еще одной причиной снижения удельной поверхности может быть уменьшение поверхности пор и их блокирование при нанесении металлокомплексов. Меньшее значение удельной поверхности в системе 1 по сравнению с системой 2, возможно, связано с образованием хлорида калия, дополнительно блокирующего поры.

Отсутствие на дифрактограммах образцов K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C и H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/C рефлексов, отвечающих кристаллическим структурам активных компонентов K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> соответственно, обусловлено прежде всего трансформацией последних на поверхности активированного угля в структуру α-PdCl<sub>2</sub>. Покрытие поверхности активированного угля очень тонким слоем катализатора (как показано выше – максимально до трех монослоев) не позволяет наблюдать дифракционную картину и от α-PdCl<sub>2</sub>: из-за малого количества отражающих плоскостей интенсивность рефлексов незначительна по сравнению с фоном.

Для осуществления каталитического гидрохлорирования ацетилена в гетерогенных условиях необходимо наличие на поверхности катализатора активных центров – дефектов кристаллической структуры в виде комплексов металла с вакансией в координационной сфере (см., напр., [8-12]). Большее соотношение Cl/Pd в системе 1 свидетельствует о меньшем содержании координационно-ненасыщенных комплексов палладия на поверхности катализатора по

сравнению с системой 2. Такой результат согласуется с увеличением активности катализатора газофазного гидрохлорирования ацетилена при переходе от системы 1 к системе 2 (табл.).

#### Заключение.

Таким образом, для систем с нанесенными палладиевыми катализаторами  $K_2PdCl_4/C$  и  $H_2PdCl_4/C$  установлено:

- уменьшение удельной поверхности образцов при нанесении активной фазы  $K_2PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$  на активированный уголь;

- нанесение активных компонентов  $K_2PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$  на активированный уголь не меняет существенным образом морфологию образцов;

- распределение элементов, входящих в состав активных компонентов  $K_2PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$ , по поверхности образцов равномерное;

- отсутствие на дифрактограммах образцов рентгеновских рефлексов кристаллической структуры  $\alpha$ - $PdCl_2$  из-за малой толщины отражающего слоя на поверхности;

- увеличение активности катализатора  $H_2PdCl_4/C$  по сравнению с  $K_2PdCl_4/C$  за счет наличия на его поверхности большего количества активных центров – комплексов с вакансией в координационной сфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Литература

1. Ф.М.Рапопорт, А.А. Ильинская. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. С. 362.
2. P.A. Simonov, S.V. Filimonova, G.N. Kryukova, E.M. Moroz, V.A. Likhobolov, T. Kuretzky, H.P. Boehm // Carbon. 1999. V. 37. P. 591.
3. P.A. Simonov., E.M. Moroz, A.L. Chuvin, V.N. Kolomiichuk, A.I. Boronin, V.A. Likhobolov // Preparation of Catalysts VI. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. / G. Poncelet et al. (Editors). 1995. Elsevier Science B.V. All rights reserved. P. 977.

4. E.M. Moroz, P.A. Simonov, S.V. Bogdanov, A.L. Chuvin // Materials Science Forum. 2000. Vols. 321-324. P. 1074.

5. Yu.A. Ryndin, O.S. Alekseev, P.A. Simonov, V.A. Likhobolov // Journal of Molecular Catalysis. 1989. V. 55. P.109.

6. П.А.Симонов, С.Ю. Троицкий, В.А.Лихолобов // Кинетика и катализ. 2000. Т.41. № 2. С. 281.

7. P.A. Simonov, A.V. Romanenko, I.P. Prosvirin, E.M. Moroz, A.I. Boronin, A.L. Chuvin // Carbon. 1997. V. 35. No. 1. P. 73.

8. P.C. Митченко, А.А.Шубин, Т.В. Краснякова // Теоретическая и экспериментальная химия. 2006. Т. 42, № 5. С. 306.

9. S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, A.M. Korduban // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2007. V. 275. P. 101.

10. С.А.Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 5. С. 764.

11. С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев // Теоретическая и экспериментальная химия. 2010. Т. 46, № 1. С. 32.

12. Т.В. Краснякова, Р.С. Митченко, И.В. Жихарев, С.А. Митченко // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21, № 4. С. 57.

#### References

1. F.M Rapoport, A.A. P'inskaya, Labaratornyue metody polucheniya chistykh gasov (Laboratory Methods for Pure Gases Receiving), Moscow, 1963.
2. P.A. Simonov, S.V. Filimonova, G.N. Kryukova, E.M. Moroz, V.A. Likhobolov, T. Kuretzky, H.P. Boehm // Carbon. 1999. V. 37. P. 591.
3. P.A. Simonov., E.M. Moroz, A.L. Chuvin, Kolomiichuk V.N., A.I. Boronin, V.A. Likhobolov // Preparation of Catalysts VI. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. / G. Poncelet et al. (Editors). 1995. Elsevier Science B.V. All rights reserved. P. 977.
4. E.M. Moroz, P.A. Simonov, S.V. Bogdanov, A.L. Chuvin // Materials Science Forum. 2000. Vols. 321-324. P. 1074.
5. Yu.A. Ryndin, O.S. Alekseev, P.A. Simonov, V.A. Likhobolov // Journal of Molecular Catalysis. 1989. V. 55. P.109.
6. P.A. Simonov, S.Yu. Troitskii, V.A. Likhobolov // Kinetics and Catalysis. 2000. V. 41. No. 2. P. 255.
7. P.A. Simonov, A.V. Romanenko, I.P. Prosvirin, E.M. Moroz, A.I. Boronin, A.L. Chuvin // Carbon. 1997. V. 35. No. 1. P. 73.
8. R.S. Mitchenko, A.A. Shubin, T.V. Krasnyakova // Theoretical and Experimental Chemistry. 2006. V. 42, No. 5. P. 314.
9. S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, A.M. Korduban // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2007. V. 275. P. 101.
10. S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, I.V. Zhikharev // Kinetics and Catalysis. 2009. V. 50. No. 5. P. 734.
11. S.A.Mitchenko, T.V. Krasnyakova, I.V.Zhikharev // Theoretical and Experimental Chemistry. 2010. V. 46. No. 1. P. 32.
12. T.V.Krasnyakova, R.S.Mitchenko, I.V.Zhikharev, S.A. Mitchenko // Physics and Technics of High Pressure. 2011. V. 21, No. 4. P. 57.

**Krasnyakova T.V., Nykytenko D.V., Khomutova E.V., Burkhovetski V.V., Verbenko I.A., Pavelko A.A., Mitchenko S.A.**

**STUDY OF THE SURFACE OF SUPPORTED CATALYSTS  $K_2PdCl_4/C$  AND  $H_2PdCl_4/C$  FOR ACETYLENE HYDROCHLORINATION**

*A comprehensive study of the surface of supported  $K_2PdCl_4/C$  and  $H_2PdCl_4/C$  catalysts have shown:*

*- the specific surface area of the samples decreases after deposition of  $K_2PdCl_4$  or  $H_2PdCl_4$  on activated carbon;*

*- deposition of  $K_2PdCl_4$  or  $H_2PdCl_4$  on the surface of activated carbon does not significantly change the morphology of the samples;*

*- the distribution of elements that are parts of  $K_2PdCl_4$  or  $H_2PdCl_4$  over the surface of the samples is uniform,*

*- the increase in the Cl/Pd ratio in the near-surface layers of the  $H_2PdCl_4/C$  catalyst as compared to the  $K_2PdCl_4/C$  one is due to the decrease of the number of complexes with a coordination vacancy that are active sites of the heterogeneous catalysts. This fact is consistent with the greater activity of the  $H_2PdCl_4/C$  catalyst.*

**Key words:** supported catalysts  $K_2PdCl_4/C$  and  $H_2PdCl_4/C$ , surface, active sites, coordination vacancies.

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко

**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Никитенко Денис Валерьевич** младший научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

**E-mail:** nykytenko.dv@gmail.com

**Хомутова Екатерина Валерьевна** к.биол.н., научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

**E-mail:** kat.khomutova@gmail.com

**Бурховецкий Валерий Викторович** научный сотрудник отдела физики и диагностики перспективных материалов Донецкого физико-технического института имени А.А. Галкина

**E-mail:** val-bur@ukr.net

**Вербенко Илья Александрович** д.ф.-м.н., директор Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Павелко Алексей Александрович** к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Митченко Сергей Анатольевич** д.х.н., профессор, заведующий отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD, Docent, Head of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University

**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Nykytenko Denys V.** Researcher Assistant of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry

**E-mail:** nykytenko.dv@gmail.com

**Khomutova Ekaterina V.** PhD, Researcher of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry

**E-mail:** kat.khomutova@gmail.com

**Burkhovetski Valeriy V.** Researcher of Department of Physics and Diagnostics of Advanced Materials of Donetsk A.A. Galkin Physics and Technology Institute

**E-mail:** val-bur@ukr.net

**Verbenko Ilya A.** Doctor of sciences, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University

**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Pavelko Alexey. A.** PhD, Leading Researcher of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University

**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Mitchenko Sergey A.** Doctor of sciences, Full Professor, Head of Laboratory of Electrophilic Reaction Study of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry

**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Рецензент: ГутькоЮ.И.,** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 30.03.2017*

УДК 621.365.2

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧНЫХ УСТАНОВОК****Кухарев А.Л.****ELECTROMAGNETIC FIELDS OF POWERFUL ELECTRIC FURNACES****Kukharev A.L.**

*Приведены результаты моделирования электромагнитного поля в ванне дуговой печи ДСП-180 при питании ее постоянным током через осесимметричные электроды и при питании трехфазным током частотой 50 Гц через электроды, расположенные по вершинам равностороннего треугольника. Показано, что при учете в модели электрической дуги в виде цилиндрического проводника в несколько раз увеличиваются значения магнитной индукции и плотности тока в ванне печи. При учете в модели вторичного токоподвода при питании печи постоянным током нарушается симметрия магнитного поля, увеличиваясь вдоль участка шин.*

*Ключевые слова:* дуговая печь, электромагнитное поле, электрическая дуга

**Постановка проблемы.** Эксплуатируемые в СНГ и в дальнем зарубежье дуговые сталеплавильные печи (ДСП) к настоящему времени достигли единичной установленной мощности 300 МВА [1-3]. В таких печах протекание токов, достигающих 100 кА и выше, по элементам печного контура (вторичному токоподводу, электродам, дуге и ванне расплава) вызывает ряд электромагнитных явлений, которые приводят к отклонению электрических дуг, а также появлению в расплаве электровихревых течений [2].

**Анализ последних исследований и публикаций.** Исследованиям электромагнитных полей в ваннах ДСП различных конструкций посвящены работы [2, 4, 5]. В этих работах, как правило, не учитывалось влияние вторичного токоподвода. В работе [2] также не учитывались параметры электрической дуги, как проводника электрического тока, что в некоторых случаях может приводить к некорректным результатам расчета.

Поэтому необходимо оценить, каким образом влияет введение в модель печи электрической дуги и вторичного токоподвода при различных вариантах ее электропитания, что и является целью данной статьи.

**Материалы и результаты исследований.** В качестве объекта моделирования принята дуговая

сталеплавильная печь ДСП-180 [3]. Электрические и геометрические характеристики: установленная мощность – 150000 МВА; ток в электродах – 80 кА; диаметр ванны – 6350 мм; глубина ванны – 1370 мм; диаметр электродов – 610 мм; длина электрода – 7300 мм, длина шинного пакета вторичного токоподвода – 8500 мм.

Расчет электромагнитных процессов в дуговой печи проводился при следующих основных допущениях:

- металл в печи считается полностью расплавленным, при этом шлаковый слой не учитывается;
- среда считается немагнитной (ее магнитная проницаемость мало отличается от единицы, так как температура расплава превышает точку Кюри);
- электропроводность среды предполагается однородной и изотропной и не зависит от температуры и давления, пренебрегается диэлектрической проницаемостью;
- среда является неподвижной;
- электрическая дуга представляется однородным цилиндрическим проводником, располагаемым в центре поперечного сечения электрода.

При принятых положениях электромагнитное поле в среде описывается системой уравнений Максвелла, которая в общем виде может быть представлена:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H} &= \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $J$  – плотность тока;

$H$  – напряженность магнитного поля;

$B = \mu_0 H$  – индукция магнитного поля;

$\rho$  – плотность электрического заряда;

$D = \epsilon_0 E$  – электрическое смещение;

$\mu_0$  – магнитная постоянная;

$E$  – напряженность электрического поля.

Данная система уравнений должна быть дополнена законом Ома и уравнением непрерывности электрического тока:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}, \quad \nabla \cdot \vec{J} = 0. \quad (2)$$

Следует отметить, что при постоянном токе в системе (1)  $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$  и  $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0$ .

Для решения уравнений (1-2), как правило, используются векторные или скалярные потенциалы, или их комбинация. В отличие от наиболее распространенной  $\vec{A} - \varphi$  формулировки электромагнитного поля (где  $\vec{A}$  – векторный магнитный потенциал,  $\varphi$  – скалярный электрический потенциал) в современных пакетах конечно-элементного моделирования используется так называемая  $\vec{T} - \Omega$  формулировка, где  $\vec{T}$  – реберный векторный электрический потенциал, определяемый только в проводящей вихретоковой области, а  $\Omega$  – узловый скалярный магнитный потенциал, определяемый во всей расчетной области. Такая формулировка потенциалов электромагнитного поля имеет преимущества, позволяя за счет указанного разбиения пространства избегать некорректных с физической точки зрения результатов решения, а также повышает стабильность численных вычислений, уменьшая число степеней свободы от трех до одного во всей непроводящей области [6].

С учетом принятых положений можно плотность электрического тока и напряженность магнитного поля можно выразить через данные потенциалы:

$$\vec{J} = \nabla \times \vec{T}, \quad \vec{H} = \vec{T} - \nabla \Omega. \quad (3)$$

Тогда система уравнений электромагнитного поля в потенциальной формулировке для переменного тока будет иметь следующий вид:

$$\nabla \cdot \mu(\vec{T} - \nabla \Omega) = 0 \text{ в проводящей области,} \quad (4)$$

$$-\nabla \cdot \mu \nabla \Omega = 0 \text{ в непроводящей области,} \quad (5)$$

$$\nabla \times \frac{1}{\sigma} \nabla \times \vec{T} - \nabla \frac{1}{\sigma} \nabla \cdot \vec{T} + \mu \frac{\partial}{\partial t} (\vec{T} - \nabla \Omega) = 0 \text{ в проводящей области.} \quad (6)$$

Моделирование проводилось в пакете Ansys Maxwell. На первом этапе исследовались электромагнитные процессы при питании дуговой печи постоянным током через осесимметричные электроды. На рис. 1 представлена геометрическая модель такой печи. Ванна в модели имеет цилиндросфероконическую форму. Ввод энергии в ванну осуществляется через электрическую дугу,

которая представлена в модели цилиндрическим проводником диаметром 160 мм, длиной 450 мм. Вторичный токоподвод выполнен из участков шин прямоугольного сечения и участка гибкого кабеля круглого сечения.

Рис. 1. Геометрическая модель дуговой печи для варианта питания ее постоянным током через осесимметричные электроды (границы расчетной области не показаны)

Моделирование проводилось при следующих граничных условиях:

- на торцах шин вторичного токоподвода задавались исходные значения тока  $I = J_n \cdot S = 80$  кА;

- на границах расчетной области задавались нулевые значения составляющих магнитного поля  $B_n = 0, H_n = 0$ ;

- на границах между проводящей и непроводящей средой (на боковых поверхностях токопроводящих элементов и на поверхностях расплава) задаются условия непрерывности нормальной компоненты магнитного поля  $B_{n1} = B_{n2}, H_{n1} = H_{n2}$ , а также условие  $J_n = 0$ ;

- на поверхности раздела двух токопроводящих элементов задаются условия продолжения электромагнитных полей  $J_{n1} = J_{n2}, B_{n1} = B_{n2}$ .

При моделировании использовались следующие физические данные:

- удельная проводимость жидкой стали  $\sigma_1 = 7,14 \cdot 10^5$  (Ом·м)<sup>-1</sup>;

- удельная проводимость электродов  $\sigma_2 = 2 \cdot 10^5$  (Ом·м)<sup>-1</sup>;

- удельная проводимость элементов вторичного токоподвода  $\sigma_3 = 4 \cdot 10^7$  (Ом·м)<sup>-1</sup>;

- средняя по объему проводимость столба электрической дуги  $\sigma_4 = 2,4 \cdot 10^3$  (Ом·м)<sup>-1</sup>.

При моделировании определялись векторные и контурные графики распределения магнитной индукции, плотности электрического тока и силы Лоренца в различных сечениях ванны.

На рис. 2 приведен график распределения магнитной индукции на поверхности расплава вдоль оси Y.

Рис. 2. График распределения магнитной индукции на поверхности расплава вдоль оси Y:  
1– с учетом вторичного токоподвода и электрической дуги; 2– с учетом электрической дуги,  
но без учета вторичного токоподвода; 3– без учета электрической дуги и вторичного токоподвода

Как видно, магнитная индукция достигает максимальных значений ( $B_{max} \approx 200$  мТл) на участках, соответствующих боковым поверхностям электрической дуги и резко уменьшается к периферии ванны. При непосредственном погружении электрода в расплав, т.е. когда электрическая дуга отсутствует, максимальная

индукция соответствует участкам боковых поверхностей электродов и не превышает 60 мТл. В случае учета в модели вторичного токоподвода магнитное поле в печи становится несимметричным, вытягиваясь вдоль оси Y (вдоль участка шин).

На рис. 3 приведен график изменения плотности тока на оси ванны (по ее глубине).

Рис. 3. График распределения плотности тока на оси ванны:  
1– с учетом электрической дуги; 2– без учета электрической дуги

Таким образом, учет в модели печи электрической дуги в большей степени, а вторичного токоподвода в меньшей степени изменяет распределение электромагнитного поля в ванне печи при питании ее постоянным током.

На следующем этапе проводилось моделирование электромагнитных процессов при питании такой же ванны печи трехфазным током 50 Гц через электроды, расположенные по вершинам равностороннего треугольника, диаметр расплава электродов – 1250 мм [3]. На торцах шинопроводов задавались амплитудные значения тока  $\sqrt{2} \cdot 80$  кА и сдвиг фаз  $120^\circ$  в соответствии с

фазировкой сети промышленного напряжения. Получены аналогичные графики распределения амплитуд магнитной индукции и плотности электрического тока в ванне печи, приведенные на рис. 4, 5 для момента времени, соответствующего максимуму тока в фазе А. В связи с тем, что токи печи сдвинуты по фазе на  $120^\circ$  магнитное поле вторичного токоподвода локализуется вблизи участков шин и не оказывает влияния на поверхность расплава. Поэтому для этого варианта питания вторичный токоподвод в модели не учитывался.



Рис. 4. График распределения амплитуды магнитной индукции на поверхности расплава вдоль оси Y:  
1– с учетом электрической дуги; 2– без учета электрической дуги

Рис. 5. График распределения амплитуды плотности тока:  
1– на оси электрода фазы А с учетом электрической дуги; 2–на оси ванны с учетом электрической дуги;  
3– на оси электрода фазы А без учета электрической дуги

В связи с тем, что ввод электроэнергии в ванну печи выполнен через электроды, расположенные по вершинам равностороннего треугольника, магнитное поле в трехфазной печи является более несимметричным, чем в печи постоянного тока с осесимметричными электродами. Также неравномерным является распределение плотности тока по глубине ванны, что обусловлено проявлением скин-эффекта. Распределение плотности тока на оси ванны имеет максимальное значение примерно  $6 \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup> на поверхности расплава, а на глубине ниже 200 мм не превышает  $7 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>, и далее уменьшаясь практически до нуля на глубине более 1 м.

#### Выводы.

1. Показано, что учет в модели печи электрической дуги в несколько раз увеличивает значения магнитной индукции и плотности тока в ванне печи. При питании печи постоянным током через осесимметричные электроды учет в модели вторичного токоподвода изменяет симметрию магнитного поля, вытягивая его вдоль участка шин.

2. При питании печи трехфазным током частотой 50 Гц через электроды, расположенные по вершинам равностороннего треугольника плотность электрического тока значительно уменьшается с увеличением глубины ванны в связи с проявлением скин-эффекта, поэтому перспективным является перевод трехфазных печей на питание током пониженной частоты (1-10 Гц), что приведет к более равномерному распределению электромагнитного поля.

#### Литература

1. Sellan R. The 300-Ton “Jumbo-Size” FastArc EAF at MMK Iskenderun new Danieli Minimill Complex (Turkey) / R. Sellan, M. Fabbro // AISTech 2009 Proceedings of the Iron & Steel Technology Conference (St. Louis, Missouri, May 4 - 7, 2009).– 2009.– pp. 657–666.
2. Недопекин Ф.В., Моделирование гидродинамических и теплофизических процессов в сталеплавильных печах постоянного тока / Ф.В. Недопекин, О.В. Казак, А.Н. Семко, Донецк: ДонНУ, 2014. – 315 с.
3. Зиннуров Ю.И. Анализ состояния конструкции, основных параметров и показателей работы большегрузных ДСП, действующих на металлургических

заводах России / Ю.И. Зиннуров, С.Г. Овчинников, А.М. Шумаков // Электротехнология. – 2013. – №3. – С. 2–6.

4. Kiyoumars A. Electromagnetic analysis of an AC electric arc furnace including the modeling of an AC arc / A. Kiyoumars, A. Nazari, M. Ataei // COMPEL - The international journal for computation and mathematics in electrical and electronic Engineering. – 2010. – Vol. 29. – Iss. 3. – pp. 667-685.

5. Ячиков И.М. Математическое моделирование электропроводящих течений и тепломассопереноса в токонесущих расплавах металлургических агрегатов: дис ... доктора техн. наук: 05.13.18 / Ячиков Игорь Михайлович. – Магнитогорск. 2009. – 363 с.

6. Testoni P. Implementation in the ANSYS Finite Element Code of the Electric Vector Potential T- $\Omega$ , $\Omega$  Formulation / P. Testoni, P. Sonato // International ANSYS Conference, (Pittsburgh, USA May 24-26). – 2004. – 11 p.

### References

1. Sellan R. The 300-Ton “Jumbo-Size” FastArc EAF at MMK Iskenderun new Danieli Minimill Complex (Turkey) / R. Sellan, M. Fabbro // AISTech 2009 Proceedings of the Iron & Steel Technology Conference (St. Louis, Missouri, May 4 - 7, 2009). – 2009. – pp. 657–666.

2. Nedopekin F.V., Modelling of hydrodynamic and thermal physical processes in direct current steel melting furnaces / F.V. Nedopekin, O.V. Kazak, A.N. Semko, Donetsk: DonNU, 2014. - 315 p.

3. Zinnurov J.U.I. Analys of a condition of a design, key parametres and parametres of work supsize EAF, acting at metal works of Russia / J.I. Zinnurov, S.G. Ovchinnikov, A.M. Shumakov // Electrometallurgy. - 2013. - №3. - pp. 2-6.

4. Kiyoumars A. Electromagnetic analysis of an AC electric arc furnace including the modeling of an AC arc / A. Kiyoumars, A. Nazari, M. Ataei // COMPEL - The international journal for computation and mathematics in electrical and electronic Engineering. – 2010. – Vol. 29. – Iss. 3. – pp. 667-685.

5. Jachikov I.M. Mathematical modelling of electrovortex flows and heat-mass exchange in current-carrying melts of metallurgical furnaces: thesis of doctors technical Sciences: 05.13.18 / Jachikov Igor Mihajlovich. – Magnitogorsk. 2009. – 363 p.

6. Testoni P. Implementation in the ANSYS Finite Element Code of the Electric Vector Potential T- $\Omega$ , $\Omega$  Formulation / P. Testoni, P. Sonato // International ANSYS Conference, (Pittsburgh, USA May 24-26). – 2004. – 11 p.

**Kukharev A. L.**

### ELECTROMAGNETIC FIELDS OF POWERFUL ELECTRIC FURNACES

*Results of modelling of an electromagnetic field in arc furnace DSP-180 are resulted at a direct current supply through axisymmetric electrodes and at a three-phase current supply by frequency of 50 Hz through the electrodes which have been had on apexes of an equilateral triangle.*

*The bath of furnace in model has the cylinder-sphere-conic form. The secondary current system consists of the right-angled cross-section busbars and a round cross-section cable.*

*It is shown that at a direct current supply magnetic flux density come up the maximum values 200 mT on the sections matching to lateral surfaces of an electric arc and sharply decreases to bath periphery. At direct immersion of an electrode in melt the maximum induction matches to sections of lateral surfaces of electrodes and does not exceed 60 mT. The use of a secondary current system in model leads to asymmetry of a magnetic field of the furnace and its displacement in a direction of busbars. The maximum value of current density in furnace made  $4 \cdot 10^6$  A/m<sup>2</sup>.*

*At a three-phase current supply by frequency of 50 Hz the electric current density in the furnace considerably decreases with increase in depth of a bath in connection with skin effect. A current supply by frequency 1-10 Hz is discussed.*

**Keywords:** arc furnace, electromagnetic field, electric arc

**Кухарев Алексей Леонидович** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры электромеханики Стахановского учебно-научного института Луганского национального университета им. Владимира Даля, г. Стаханов

**E-mail:** alex.kuharev@mail.ru

**Kukharev Alexey Leonidovich** – candidate of science, associate professor, associate professor of chair of electromechanics of Stakhanov educational and scientific institute of Lugansk national university of Vladimir Dalja, Stakhanov

**E-mail:** alex.kuharev@mail.ru

**Рецензент:** Губачева Л.А., д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

УДК 537.86: 621.396.96: 681.783.25

## УСТРОЙСТВО ФОРМИРОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ ОТМЕТКИ СИГНАЛА В ПРИЕМНОМ ТРАКТЕ ЛАЗЕРНОЙ ЛОКАЦИОННОЙ СТАНЦИИ

Литвинов А.И., Литвинова О.В.

## TIMESTAMP SIGNAL PROCESSOR IN THE RECEIVING TRACT LASER RADAR STATION

Litvinov A.I., Litvinova O.V.

*Данная работа посвящена выбору метода формирования временной отметки отраженного сигнала в приемном тракте лазерной локационной станции, наилучшему по точности определения дальности космических объектов, а также разработке на основе этого метода устройства формирования временной отметки и его исследованию.*

**Ключевые слова:** лазерная локация, приемный тракт, формирование временной отметки сигнала.

**Введение.** В настоящее время некоторые ключевые задачи в области спутниковой навигации и космической геодезии решаются средствами лазерной локации искусственных спутников Земли (ИСЗ). Для лазерных локационных станций (ЛЛС) так же, как и для радиолокационных станций (РЛС), дальность цели (расстояние до ИСЗ) определяется временем запаздывания отраженного сигнала. От точности его определения зависит точность определения дальности. В современных системах спутниковой навигации и космической геодезии при высотах орбит ИСЗ до 40000 км она должна составлять всего лишь несколько сантиметров. В настоящее время лучшие ЛЛС международной сети ILRS обеспечивают погрешность измерений расстояний менее 1 см. Эта погрешность обусловлена несколькими факторами: ошибкой измерения временного положения зондирующего сигнала, аппаратурной погрешностью передающего тракта, ошибкой при распространении сигнала, аппаратурной погрешностью приемного тракта, ошибкой измерения временного положения отраженного сигнала. В данной работе решается задача уменьшения погрешности, обусловленной последним фактором.

**Анализ последних достижений и публикаций.** Определение времени запаздывания отраженного сигнала в лазерной локации ИСЗ имеет некоторые особенности, что обусловлено достаточно большими расстояниями до лоцируемых объектов и значительными потерями энергии зондирующего и отраженного сигнала в процессе распространения. Этот вид локации является

моноимпульсным и некогерентным. Отраженный световой импульс, принимаемый лазерной локационной станцией, имеет низкий уровень – порядка нескольких фотонов. В качестве фотодетекторов в ЛЛС используются фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В настоящее время в лазерной локации ИСЗ при регистрации слабых отраженных сигналов используется однофотозлектронный режим приема [1]. На аноде ФЭУ формируется импульс тока, имеющий флуктуирующую амплитуду и искаженную шумами форму. Осциллограмма такого импульса, полученная при помощи осциллографа С1-97, представлена на рисунке 1.

масштаб по вертикали 0,01 В/деление, по горизонтали 2 нс/деление

Рис. 1. Осциллограмма однофотозлектронного импульса

Формирование временной отметки такого импульса, имеет определенные трудности, обусловленные, в основном, флуктуациями амплитуды, которая может изменяться на порядок. Суть проблемы показана на рисунке 2. При регистрации анодных импульсов ФЭУ по некоторому постоянному порогу, который обеспечивает срабатывание устройства формирования временной отметки во всем диапазоне амплитуд максимальная абсолютная погрешность привязки импульсов к шкале времени будет определяться длительностью переднего фронта импульса.

$U_d$  – напряжение порога дискриминации;  $t_1, t_2, t_3$  – моменты регистрации при разных амплитудах сигнала;  
 $\bar{t}$  – временной центр тяжести импульса.

Рис. 2. Графики изменения моментов регистрации импульса при флуктуациях амплитуды

В настоящее время существует несколько методов формирования временной отметки флуктуирующих сигналов [2, 3]:

- по постоянному уровню дискриминации;
- по методу пересечения нуля;
- со следящим порогом дискриминации;
- по постоянной фракции импульса;
- по центру тяжести (центру энергии) импульса.

**Формулирование цели исследования.** Целью данной работы является определение наилучшего, с точки зрения точности определения временного положения отраженного сигнала, метода формирования временной отметки, а также разработка и исследование устройства, реализующего этот метод.

**Выбор метода формирования временной отметки.** Выражение для потенциальной точности измерения временного положения сигнала имеет вид [4]

$$\sigma_{\tau \min}^2 = \frac{1}{q_{\max}^2 \Pi_E^2},$$

где  $q_{\max}$  – максимально возможное отношение сигнал/шум,  $\Pi_E$  – отношение энергий производной сигнала и самого сигнала, имеющее смысл эффективной ширины спектра.

$$q_{\max}^2 = \frac{2E}{N_0},$$

$$\Pi_E^2 = \frac{E_{ПП}}{E}.$$

Очевидно, что для уменьшения дисперсии измерения временного положения сигнала необходимо повышать отношение сигнал/шум и увеличивать эффективную ширину спектра. Не останавливаясь на проблеме отношения сигнал/шум, исследуем второй сомножитель в знаменателе вышеприведенной формулы.

Выражение для энергии сигнала имеет вид

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} u^2(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} U^2(\omega) d\omega,$$

где  $u$  – функция, описывающая сигнал во временной области,  $U$  – функция, описывающая сигнал в частотной области.

Выражение для производной энергии сигнала

$$E_{ПП} = \int_{-\infty}^{+\infty} (u'(t))^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 U^2(\omega) d\omega.$$

Тогда эффективная ширина спектра сигнала определится соотношением

$$\Pi_E^2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 U^2(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} U^2(\omega) d\omega} = (2\pi)^2 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f^2 U^2(f) df}{\int_{-\infty}^{+\infty} U^2(f) df}.$$

Анализируя это соотношение, можно прийти к выводу, что наибольшего значения оно достигает при сосредоточении всего спектра на краях занимаемого участка спектра, то есть на частотах  $\pm F_{\max}$ . Следовательно, в данном случае наилучшим является спектр

$$U(f) = B[\delta(f + F_{\max}) + \delta(f - F_{\max})].$$

Как видно, это спектр синусоидального сигнала с частотой  $F_{\max}$ , имеющий дискретный характер.

Таким образом, для минимизации ошибки измерения временного положения отраженного сигнала необходимо оптимизировать форму выходного сигнала фотодетектора путем преобразования анодного импульса ФЭУ в синусоидальный сигнал. Это можно сделать, возбуждая колебательный контур выходными импульсами фотоэлектронного умножителя. Такой формирователь использует метод формирования временной отметки по центру тяжести импульса, получивший еще название «метод контура». Из рассмотренных выше методов формирования временной отметки флуктуирующих сигналов этот метод, следовательно, является наилучшим по критерию минимума дисперсии измерения временного положения отраженного сигнала.

**Разработка схемы формирователя временной отметки.** На основании проведенных исследований разработано устройство формирования временной отметки отраженного сигнала для приемного тракта лазерной

локационной станции. Его схема представлена на рисунке 3.

Входной контур ( $C1$ ,  $L1$ ) образован собственной емкостью анода ФЭУ и безкаркасной катушкой индуктивности, выполненной из медного посеребренного провода. Он представляет собой контур ударного возбуждения и имеет собственную частоту около 100 МГц.

Усилитель синусоидального сигнала собран на транзисторах  $VT1$  и  $VT2$  и обеспечивает необходимый уровень сигнала на входе формирователя стандартного счетного импульса. Входной каскад усилителя выполнен на полевом транзисторе  $VT1$ , для того, чтобы не шунтировать контур и не снижать его добротность.

На транзисторах  $VT3$  и  $VT4$  собран триггер, который отключает входной каскад усилителя при срабатывании формирователя, тем самым блокируя дальнейшее поступление синусоидального сигнала на вход формирователя. Привязка отраженного от ИСЗ импульса к шкале времени осуществляется в момент пересечения синусоидальным сигналом контура нулевого уровня напряжения. В качестве датчика пересечения нуля использован туннельный диод  $VD3$ .

Формирователь импульса временной отметки представляет собой ждущий одновибратор. Он выполнен на транзисторах  $VT5$  и  $VT6$  и обеспечивает согласованное подключение коаксиального кабеля с волновым сопротивлением 50 Ом и формирование счетных импульсов стандартных уровней ЭСЛ или NIM. Питание устройства осуществляется от двуполярного источника питания  $\pm 5В$ .

Рис. 3. Схема электрическая принципиальная формирователя временной отметки

1 - формирователь импульсов И1-7; 2 - светодиод; 3 – ФЭУ-79; 4 – логарифмирующий усилитель – ограничитель;  
5 - формирователь временной отметки; 6 - частотомер ЧЗ-64/1.

Рис. 4. Структурная схема экспериментальной установки для исследования формирователя временной отметки

**Исследование устройства формирования временной отметки.** Для оценки эффективности разработанного устройства была собрана экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 4. Источником световых импульсов является светодиод с длиной волны излучения 530 нм, который питается импульсами тока, генерируемыми формирователем импульсов И1-7. Для обеспечения минимизации длительности светового импульса светодиод включен по схеме обратной полярности и работает на неосновных носителях заряда. Для получения слабого светового потока осуществляется регулирование его интенсивности диафрагмами. В качестве фотоприемника используется фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79. С целью уменьшения разброса амплитуд анодных импульсов ФЭУ и повышения их уровня применен логарифмирующий СВЧ – усилитель.

Производилось измерение временного интервала с многократными наблюдениями между стартовым сигналом, генерируемым импульсным формирователем И1-7 и стоповым сигналом на выходе формирователя временной отметки.

Измерения проводились частотомером ЧЗ-64/1, в режиме измерения длительности временного интервала.

Проведено два эксперимента. В качестве формирователя временной отметки сигнала в первом случае использовалось разработанное устройство, а во втором – формирователь, использующий метод постоянного уровня дискриминации. Оба эксперимента проведены с использованием одного и того же оборудования, в одинаковых условиях. Обработка результатов многократных наблюдений осуществлялась методом наименьших квадратов с использованием распределения Стьюдента при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Результаты исследований приведены в таблице 1.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что выигрыш по абсолютной погрешности измерения временного положения импульса на шкале времени для разработанного устройства, по сравнению с формирователем, использующим метод постоянного уровня дискриминации, составил около 6,4.

Таблица 1

Результаты исследований эффективности формирователей временной отметки сигнала

Метод формирования временной отметки	Размер выборки	Действительное значение интервала старт/стоп, нс	Дисперсия	СКО результатов измерения	СКО среднего значения	Вероятное отклонение результата, нс
По центру тяжести импульса	30	66,29	0,24	0,49	0,09	0,18
По постоянному уровню дискриминации	30	65,90	9,42	3,07	0,56	1,15

**Выводы.** В результате проведенных исследований выбран оптимальный по критерию минимума дисперсии метод формирования временной отметки отраженного от ИСЗ сигнала в приемном тракте ЛЛС. Разработано устройство привязки отраженного сигнала к шкале времени – формирователь временной отметки. Исследовано функционирование разработанного устройства и определена погрешность измерения временного положения сигнала. При доверительной вероятности 0,95 она составила 0,18нс. По сравнению с

погрешностью, обеспечиваемой формирователем, работающим по постоянному уровню дискриминации, получено увеличение точности в 6,4 раза. При проведении дальнейших исследований предполагается осуществить предварительную обработку анодных импульсов ФЭУ с целью увеличения отношения сигнал/шум, что также позволит повысить точность измерения временного положения сигнала.

Л и т е р а т у р а

1. Одноэлектронные фотоприемники. / С.С. Ветохин, И.Р. Гулаков, А.Н. Перцев и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 160с.

2. Мелешко Е.А. Наносекундная электроника в экспериментальной физике / Мелешко Е.А. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 216 с.

3. Основы наносекундной импульсной техники / Агаханян Т.М., Гаврилов Л.Е., Мищенко Б.Г. – М.: Атомиздат, 1967. – 376 с.

4. Лёзин Ю.С. Введение в теорию и технику радиотехнических систем / Лёзин Ю.С. – М.: Радио и связь, 1986. – 280с.

#### References

1. Creation Photodetectors. /S. Vetohin, I. Gulakov A. Peppers, etc. -2-nd ed., revised. and extras. - Moscow: Energoatomizdat, 1986. -160s.

2. Meleshko E. Nanosecond electronics in experimental physics / Meleshko E. - Moscow: Energoatomizdat, 1987. - 216 s.

3. Fundamentals of nanosecond pulse techniques/Aghakhanyan T., Gavrilov I., Mischenko B. - Moscow: Atomizdat, 1967. -376 s.

4. Lezin Yu. Introduction to the theory and technique of radio systems / Lezin Yu.- Moscow: Radio and communications, 1986. -280s.

**Litvinov A.I., Litvinova O.V.**

#### TIMESTAMP SIGNAL PROCESSOR IN THE RECEIVING TRACT LASER RADAR STATION

*This work is devoted to the analysis of methods of formation of fluctuating signals a timestamp and a study on determining the best criterion of minimum variance measure temporary provisions reflected from artificial Earth satellites signal in the receiving tract laser radar station.*

*As a result, the analysis found that the optimum in terms of accuracy of the temporary regulations, momentum is the spectrum of sinusoidal signal. Therefore, to minimize errors in measuring the delay time of the reflected signal, you must optimize the output form photo laser radar station by converting*

*anode pulse of the photoelectronic multiplier in the sinusoidal signal. This can be done by arousing RLC circuit output pulses of the photoelectronic multiplier. This Shaper uses timestamp method of forming from the Centre of gravity of the momentum which has received the name "path method yet".*

*Based on the selected method, developed the device bindings of the reflected signal to the timeline-timestamp Shaper. Investigational device designed and functioning on an experimental laboratory facility defined measurement error for temporary provision of the signal. When P was 0.95, 0.18 ns. Compared to the accuracy afforded by working on a permanent level of discrimination received increased accuracy in 6.4 times.*

**Key words:** laser location, reception tract, timestamp formation signal.

**Литвинов Александр Иванович**, старший преподаватель Кафедры радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета.

**E-mail:** szipion@ukr.net

**Литвинова Оксана Васильевна**, магистр Кафедры радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета.

**E-mail:** szipion@ukr.net

**Litvinov Aleksandr**, Senior Lecturer, Department of Radiophysics and electronics of Donbass State Technical University.

**E-mail:** szipion@ukr.net

**Litvinova Oksana**, Master of Faculty of Radiophysics and electronics of Donbass State Technical University.

**E-mail:** szipion@ukr.net

**Рецензент: Ляпин В.П.**, д.б.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 22.03.2017

УДК 621.378.325

## ПЕРСПЕКТИВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПРОИЗВОДСТВА АГРОКУЛЬТУР

Мурга Е.В., Мурга В.В.

## PERSPECTIVES OF ECOLOGICALLY PURE PRODUCTION OF AGRO-CULTURES

Murga E.V., Murga V.V.

*Показаны возможности использования лазерного излучения для стимуляции семян агрокультур. Представлены результаты экспериментальных исследований по изменению скорости вегетации, энергии прорастания и всхожести при воздействии на семена когерентным излучением гелий-неонового лазера.*

**Ключевые слова:** лазерное облучение; семенной материал, энергия прорастания и всхожесть семян

Несмотря на многочисленные исследования, вопрос предпосевной обработки семян, остается актуальным и открытым до сих пор. Использование различных видов обработки семян в сельском хозяйстве приводит к увеличению продуктивности растений и получению более высокого урожая. Как известно, для повышения урожайности применяют химические, биологические и физические методы обработки семенного материала.

Внесение в почву минеральных удобрений, обработка семян регуляторами роста, ингибиторами и т.д. вызывает ускоренный рост растений и повышение урожайности. [1]. Химические методы дают хорошие результаты, экономически доступны, удобны, процесс внесения удобрений в почву механизирован. Однако, параллельно образуются неопасные для растений, но опасные для человека нитраты и нитриты. При вымывании химических веществ из верхних слоев почвы, существует опасность попадания их в грунтовые воды и выноса в поверхностные водоемы, что значительно загрязняет окружающую среду. В состав некоторых стимуляторов и гербицидов входят соли тяжелых металлов, не разлагаются в природных условиях и попадают в организм человека и животных, приводя к интоксикации и хроническим заболеваниям [1]. Таким образом, основными недостатками химических средств обработки семян является низкая экологическая чистота химических препаратов, их способность накапливаться в биомассе растений и влиять на генетическую структуру.

К биологическим методам стимуляции роста растений относятся препараты на основе продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, грибов, суспензий, бактерий, повышают урожайность зерновых и кормовых культур до 10% [2]. Для защиты растений от болезнетворных бактерий, микроорганизмов применяют бактериальные средства защиты. Главное отличие бактериальных препаратов от химических заключается в меньшей степени их влияния на окружающую среду, и кроме того, они гораздо быстрее деактивируются. К недостаткам биологических средств обработки растений можно отнести трудности в определении оптимальных доз внесения препаратов как в семенную массу, так и в растворы при опрыскивании растений. Кроме того, ряд биологических препаратов обладают аллергенным действием.

В настоящее время широкую популярность приобретают физические способы обработки посевного материала. К физическим методам обработки семян относятся: термические, физико-механические, фотоэнергетические, радиационные, магнитные и электрофизические [3].

Одним из наиболее популярных методов обработки семян является лазерная обработка. Данный вид обработки обладает высокой технологичностью, возможностью варьировать в широких пределах интенсивностью воздействия. Несмотря на достаточно большой объем исследований с использованием лазеров в решении данной проблемы, на сегодняшний день нет единого мнения о процессах происходящих в семенах растений при различных воздействиях. Продолжаются эксперименты по выбору доз облучения, сроков обработки, кратности, частоты действующего излучения, периода выдержки семян между обработкой и высадкой для различных сельскохозяйственных культур. Правильный выбор режима обработки зависит от многих факторов (сортовой принадлежности культуры, качества семян, условий их хранения, сроков уборки и т. д.).



Авторы работ по этой теме подтверждают, что после лазерной обработка семенного материала, ускоряется развитие, сокращаются сроки созревания и повышается урожайность зерновых, овощных и технических культур.

Нами проводились исследования, направленные на разработку режимов обработки семян перед посевом и определения оптимального периода выдержки между временем обработки и высадки. Работы проводились с зерновыми культурами (пшеница, просо, ячмень). Семена культур подвергались воздействию когерентного лазерного излучения. В исследованиях использовался лазер ЛГН-111 с длиной волны 0,6328 мкм, мощностью 20 мВт.

Методика выполнения эксперимента заключается в том, что семена подают на наклонную поверхность, обрабатывают их эффективной дозой

излучения и выгружают. Это осуществляется устройством, содержащим раму со скатной поверхностью и, лазерный излучатель, в качестве которого применялся гелий-неоновый лазер. Луч лазера направлен на вращающуюся призму, которая установлена на раме над наклонной поверхностью. При этом призма отклоняет луч таким образом, что он как бы «прорисовывает» линию по всей ширине поверхности.

При определении дозы облучения учитывались скорость движения пятна лазерного луча, скорость движения семян по скатной поверхности, а также размер зерна и время лазерного воздействия. Данные приведены в таблице 1. Каждая культура разбивалась на 4 группы (3 группы получали различные дозы лазерного излучения и одна группа-контроль не подвергалась обработке).

Таблица 1

Энергия облучения зерна (Дж)

Группа \ Культура	Пшеница	Просо	Ячмень
1	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,55 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
2	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$
4	$8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$

После этого обработанные семена оставили на некоторое время для того, чтобы произошли необходимые физико-химические реакции.

Оценка результатов эксперимента проводилась по всхожести, длине корешков и высоте растений. Обработка результатов эксперимента проводилась по критерию Стьюдента. В таблице 2 представлены результаты эксперимента, отражающие зависимость длины корешков и высоты растений от дозы воздействия в сравнении с контрольной группой/

Особый интерес представляет всхожесть растений в зависимости от периода выдержки между облучением и высадкой растений.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимальное положительное отклонение среднего количества проросших семян наблюдается

в партии семян, высаженной на 35 день после обработки, II группа ячменя, I и II группы проса имеют положительные по сравнению с контролем показатели энергии прорастания.

При наблюдении развития культур, семена которых подверглись лазерной обработке, было замечено, что опытные растения проявляют большую устойчивость к неблагоприятным факторам по сравнению с контрольной группой.

*Приведенные результаты экспериментальных исследований по определению энергии прорастания и всхожести при воздействии на семена агрокультур излучением гелий-неонового лазера различной интенсивности.*

Таблица 2

Группа \ Культура	Пшеница		Просо		Ячмень	
	высоте растений	длина корешка	высоте растений	длина корешка	высоте растений	длина корешка
1	17	9	5	6	15	20
2	11	8	3	3	13	11
4	9	6	1	2	14	9

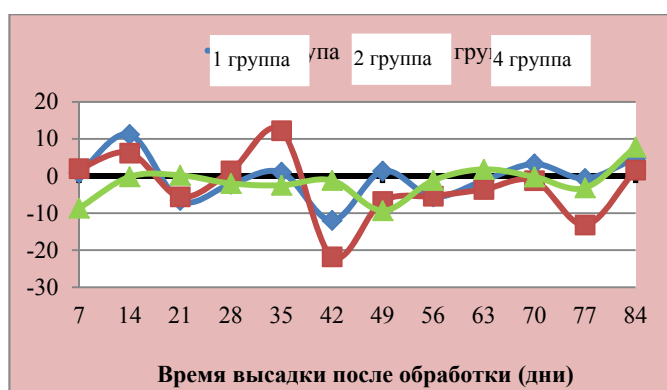


Рис. 1. Изменение отклонения средней за неделю исследований количества проросших семян ячменя I, II, IV групп от контроля

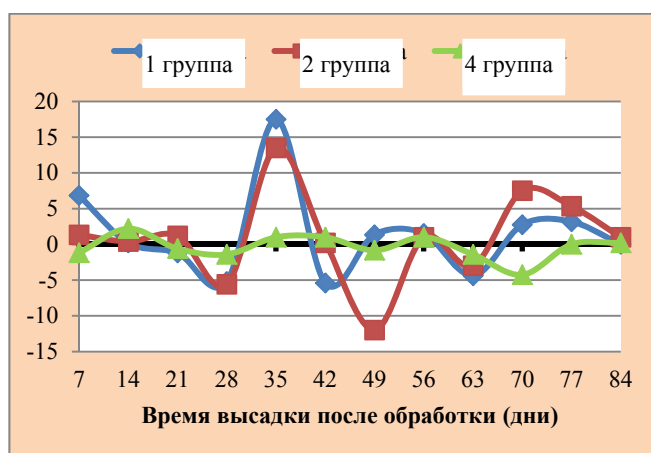


Рис. 2. Изменение отклонения средней за неделю исследований количества проросших семян проса I, II, IV групп от контроля

### Литература

1. Жукова П. С. Регуляторы роста и гербициды / П. С. Жукова // "Урожай". – 1990. – С. 165.
2. Букатый В. И. Лазер на службе урожая в Алтайской крае / В. Н. Букатый, В. П. Карманчиков // Вестник алтайской науки. – 2000. – №1 – С. 31-36.
3. Наумов Г. Ф. Биологическая стимуляция семян подсолнечника как приём улучшения их посевных качеств и урожайности / Г. Ф. Наумов, Л. Ф. Носова // Селекция и семеноводство. – 1984. – Вып. 56. – С. 89-93.

### References

1. P. Zhukov growth regulators and herbicides / P. S. Zhukov // "Harvest". - 1990. - S. 165.
2. Bukaty VI laser at the service of the crop in Altayskoy krae / Bukaty VN, VP // Bulletin Karmanchykov altayskoy science. - 2000. - №1 - S. 31-36.
3. Naumov GF Biologicheskaya stymulyatsiya semyan sunflower As pryem Improvement posevnyh s qualities and yield / GF Naumov, LF Nasal // selective breeding and semenovodstvo. - 1984. - Vol. 56 - P. 89-93.

Murga E.V., Murga V.V.

### PERSPECTIVES OF ECOLOGICALLY PURE PRODUCTION OF AGRO-CULTURES

The possibilities of using laser radiation to stimulate seeds of agricultural crops are shown. The results of experimental studies on changes in the rate of vegetation,

germination and germination energy when exposed to seeds by coherent radiation from a helium-neon laser are presented.

**Key words:** laser irradiation; Seed material, energy of germination and seed germination

**Мурга Елена Владиславовна** – доцент кафедры радиофизики ГОУ ВПО Донбасского государственного технического университета  
**E-mail:** elena.murga@list.ru

**Мурга Валерий Владимирович** – заведующий кафедры радиофизики ГОУ ВПО Донбасского государственного технического университета  
**E-mail:** murga@ukr.net

**Murga Elena Vladislavovna** - Associate Professor of Radiophysics Department, Donbass State Technical University  
**E-mail:** elena.murga@list.ru

**Murga Valeriy Vladimirovich** - Head of the Department of Radiophysics, Donbass State Technical University  
**E-mail:** murga@ukr.net

**Рецензент: Ульшин В.О.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 27.03.2017

УДК 658.26.004.18(075.8)

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ПРОМПРЕДПРИЯТИЯХ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Муслина Д.Б., Бойко Е.Г.

## IMPROVING THE EFFICIENCY OF ENERGY USE IN INDUSTRIAL ENTERPRISES THROUGH THE PHASE CHANGE HEAT ACCUMULATORS APPLICATION

Muslina D.B., Boyko E.G.

*В работе рассмотрены типы тепловых аккумуляторов фазового перехода «пар-жидкость», способы их использования применительно к теплотехнологическим предприятиям, имеющим неравномерное потребление теплоносителей. Приведены также основные преимущества тепловых схем с тепловыми аккумуляторами.*

**Ключевые слова:** фазовый переход, тепловые аккумуляторы Рато и Рутса, неравномерное теплотребление.

На производстве частым случаем является отношение максимальной и минимальной нагрузок крайне велико, а в дополнение имеется рваный график работы с перерывами в потреблении продолжительностью до 20 минут. Например, на текстильных предприятиях Беларуси отмечались такие режимы, при которых в течение 10 минут потребляется пар расходом 50 т/час с падением нагрузки до 0,5 т/ч в последующие 20 минут, при среднем часовом потреблении на уровне 18–24 т, при этом потребляется только паровой теплоноситель. Естественно, что подобная ситуация требует превентивных мер по исправлению

ситуации. Следует отметить, что в подобных случаях ситуация смягчается при энергоснабжении от крупного внешнего теплоисточника, у которого имеется ряд потребителей, и такие скачки в подаче частично сглаживаются. Однако, при попытках перевода подобных технологических предприятий на энергообеспечение от собственного источника, подобный режим спроса на тепловую энергию делает его крайне затруднительным, а порой и невозможным без использования дополнительных мер.

К таким мерам можно отнести применение тепловых аккумуляторов фазового перехода «пар-жидкость», или иначе их еще называют пароводяные аккумуляторы. Наиболее просты в части конструкции и эксплуатации паровые аккумуляторы Рутса и Рато, или аккумуляторы со скользящим давлением и разрядкой насыщенным паром [1].

Паровые аккумуляторы Рутса широко применяются в странах ЕС, где их устанавливают в системе даже с обычными паровыми котлами для выравнивания графика генерации последних, рисунок . 1 [1–7].

Рис. 1. График работы парового котла без аккумулятора (слева) и работы котла с паровым аккумулятором (справа)

Компоновка парового аккумулятора во многом подобна барабану парового котла. Схема парового аккумулятора представлена на рисунке Рис. 2.

В случае внедрения паровых аккумуляторов в часы провалов потребления аккумулирующая система будет забирать избыток теплоты, поступающей от работающего на базисную нагрузку

теплогенерирующего оборудования с паровым теплоносителем, хранить ее в виде внутренней энергии перегретой жидкости и затем отдавать снова с потоком пара, когда потребность в нем превысит мощность базисной нагрузки (рисунок Рис. 3).

- 1 – паропровод; 2 – обратный клапан; 3 – раздающие сопла; 4 – раздающий коллектор насыщенного пара;  
5 – линия подвода пара на зарядку аккумулятора; 6 – предохранительное устройство;  
7 – ограничитель расхода потока пара в процессе разрядки; 8 – линия отвода пара при разрядке аккумулятора

Рис. 2. Схема парового аккумулятора Рутса [1]

Рис. 3. Процесс образования вторичного пара в тепловом аккумуляторе Рутса

Размеры определяются на основе требуемой емкости и разности давлений пара отпускаемого сопряженными парогенераторами и потребляемого технологическими установками в соответствии с процессом дросселирования 1'-10 (рисунок Рис. 3), в ходе которого обеспечивается генерация пара в необходимом количестве.

Как правило, аккумулятор Рутса подключается параллельно парогенерирующему источнику. Во время зарядки в паровом пространстве

аккумулятора устанавливается небольшой избыток давления, благодаря чему между паром, поступающим для зарядки, и водой в аккумуляторе образуется разница в температуре, способствующая охлаждению пара и его конденсации. При отборе пара из аккумулятора в паровом пространстве давление снижается, происходит парообразование. Охлажденная вследствие парообразования вода способствует образованию конвекционных потоков и вовлечению в процесс испарения глубинных

слоев. Поскольку основная масса пара образуется у поверхности воды, то интенсивного вскипания в объеме не происходит и бросков воды в разборный паропровод при напряжении зеркала испарения до  $400 \text{ м}^3/\text{м}^2$  не наблюдается. Для предохранения аккумулятора от чрезмерного повышения напряжения зеркала испарения в разрядном трубопроводе устанавливается ограничительное сопло Лавала 7. Сечение сопла рассчитано так, чтобы при максимальном расходе пара, соответствующем критической скорости в суженном сечении сопла, напряжение зеркала испарения не превышало максимально допустимой величины.

Отличительной особенностью аккумуляторов Рато, является их установка после аппаратов, работающих с переменной нагрузкой. Основное назначение паровых аккумуляторов Рато – сглаживания колебаний уже отработавшего пара, и дальнейшая подача его в аппараты с постоянной нагрузкой. Эти аккумуляторы работают при невысоких давлениях пара, а перепад давления в аккумуляторе составляет до 0,2 МПа. Выравнивающая способность их не велика, поэтому используются они достаточно редко. Применяемые в настоящее время аккумуляторы Рато имеют диаметр цилиндрического корпуса порядка 2,5–3 м, длину 7,5–9 м, рабочий объем воды до  $4,0 \text{ м}^3$ , и пропускную способность до 20 т пара в час. Данный тип аккумулятора является промежуточным элементом между аппаратами периодического действия и установками с постоянной нагрузкой, что необходимо учитывать при расчете аккумулятора.

Следует отметить, что в обоих случаях, применение паровых аккумуляторов дает следующие преимущества: экономиться топливо прямого сжигания, используемое для покрытия колебаний нагрузки, а также пиковой нагрузки. Мощности систем зарядки и разрядки аккумулятора и его емкость определяются в соответствии с реальным графиком теплотребления.

Основные преимущества схемы энергоснабжения с аккумулирующими установками: повышается надежность и стабильность системы теплоснабжения предприятия при частых колебаниях нагрузки. Также, в период пика потребления тепловой аккумулятор дает экономию капитальных затрат, позволяя использовать базисные установки меньшей мощности и затрат на топливо для покрытия пиковых нагрузок за счет прямого сжигания; а в периоды провала нагрузок – обеспечивать более стабильную работу генерирующего оборудования без частых разгрузок, что обеспечит надежность энергоснабжения и продлит срок службы основного оборудования.

Прочие преимущества схемы энергоснабжения с аккумулирующими установками известны: в отношении максимальных нагрузок снижаются расход топлива на пиковые источники и

инвестиции, поскольку используются базисные установки меньшей мощности, а в периоды минимальных нагрузок – подавляется рассеяние энергии.

#### Л и т е р а т у р а

1. Сазанов, Б.В. Теплоэнергетические системы промышленных предприятий / Б.В. Сазанов, В.И. Ситас. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 304 с.
2. Beckmann, G. Thermal Energy Storage: Basics, Design, Applications to Power Generation and Heat Supply (Topics in Energy) / G. Beckmann, P. V. Gilli. – 1st. ed. – Springer Verlag, 2002. – 248 p.
3. Kalaiselvam, S. Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability: Systems Design, Assessment and Applications / S. Kalaiselvam, R. Parameshwaran. – Elsevier, 2014. – 444 p.
4. Dincer, I. Thermal Energy Storage: Systems and Application / I. Dincer, M. A. Rosen. – 2nd. ed. – Wiley, 2010. – 620 p.
5. Gochwenoitr, C. Regulation of Heat and Electricity Produced in Combined Heat and Power Plants. Liberalization and Extent of CHP Usage // THE WORLD BANK № 27201 [Electronic resource]. – 2009. – Mode of access : <http://data.worldbank.org/>. – Date of access : 05.10.2013.
6. Алексеев, Б.А. Новое в энергетике : производство и потребление электроэнергии, энергетика разных стран // Энергетика за рубежом. – 2005. – № 5. – С. 3–13.
7. Moreno, M.A. Improvement of power quality using distributed generation // Electrical Power & Energy Systems. – 2010. – Vol. 32, № 10. – P. 1069–1076.

#### R e f e r e n c e s

1. Sazanov, B.V. Heat power systems of industrial enterprises / B.V. Sazanov, V.I. Sytas. - M.: Energoatomizdat, 1990. - 304 p.
2. Beckmann, G. Thermal Energy Storage: Basics, Design, Applications to Power Generation and Heat Supply (Topics in Energy) / G. Beckmann, P. V. Gilli. – 1st. ed. – Springer Verlag, 2002. – 248 p.
3. Kalaiselvam, S. Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability: Systems Design, Assessment and Applications / S. Kalaiselvam, R. Parameshwaran. – Elsevier, 2014. – 444 p.
4. Dincer, I. Thermal Energy Storage: Systems and Application / I. Dincer, M. A. Rosen. – 2nd. ed. – Wiley, 2010. – 620 p.
5. Gochwenoitr, C. Regulation of Heat and Electricity Produced in Combined Heat and Power Plants. Liberalization and Extent of CHP Usage // THE WORLD BANK № 27201 [Electronic resource]. – 2009. – Mode of access : <http://data.worldbank.org/>. – Date of access : 05.10.2013.
6. Alekseev, B.A. New in energy: production and consumption of electricity, energy of different countries / / Energy abroad. - 2005. No. 5. - P. 3-13.
7. Moreno, M.A. Improvement of power quality using distributed generation // Electrical Power & Energy Systems. – 2010. – Vol. 32, № 10. – P. 1069–1076.

**Muslina D.B., Boyko E.G.**

**IMPROVING THE EFFICIENCY OF ENERGY USE IN INDUSTRIAL ENTERPRISES THROUGH THE PHASE CHANGE HEAT ACCUMULATORS APPLICATION**

*In the paper the types of "vapor-liquid" phase change heat accumulators, as well as the methods of their application in heat supply system of industrial enterprises with heat based technological processes with irregular heat demand are considered.*

**Key words:** phase change, heat accumulators, Rato and Roots, irregular heat demand.

**Муслина Дарья Борисовна** к.т.н., ст. преподаватель БНТУ кафедры ПТЭиТ энергетического факультета Белорусского национального технического университета (БНТУ).

**E-mail:** Dasha106515@gmail.com

**Бойко Екатерина Геннадьевна**, студентка 3 курса кафедры ПТЭиТ энергетического факультета БНТУ

**E-mail:** kathrin.boiko@yandex.ru

**Darya Muslina** Ph.D, senior lecturer from Industrial Power and Heat Engineering department of Power Engineering Faculty of Belarus national technical university (BNTU)

**E-mail:** Dasha106515@gmail.com

**Ekaterina Boyko** 3rd year student of Power Engineering Faculty of Belarus national technical university (BNTU)

**E-mail:** kathrin.boiko@yandex.ru

**Рецензент: Андрийчук Н.Д.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 538.956

## АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Павелко А.А., Абубакаров А.Г., Грицких А.В., Краснякова Т.В., Митченко С.А.

## ANALYSIS OF PUBLICATION ACTIVITY IN THE FIELD OF CREATION AND RESEARCH OF LEAD-FREE MATERIALS BASED ON ALKALI METAL NIOBATES

Pavelko A.A., Abubakarov A.G., Hrytskykh A.V., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A.

*В работе представлены результаты анализа публикационной активности в области создания и исследования бессвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов в сравнении с классической «свинцосодержащей» материаловедческой областью, проведенного с помощью аналитической функции базы данных Scopus, а также интегрированной аналитической платформы SciVal.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, бессвинцовые материалы, ниобаты щелочных металлов, data mining

**Введение.** С момента разработки и принятия в 2003 г. Европарламентом и Советом ЕС Директивы [1] об ограничении использования определенных опасных веществ (прежде всего, свинца) в электрическом и электронном оборудовании, обновленной в 2011 г [2] (с существенными изменениями предшествующей Директивы) в области сегнетоэлектрического материаловедения отмечается взрывной рост работ, посвященных разработке и исследованию бессвинцовых сегнетопезоэлектрических материалов. Наиболее перспективными конкурентами используемым традиционным объектам являются многокомпонентные твердые растворы (ТР) ниобатов щелочных металлов (НЩМ), которые начали привлекать внимание исследователей задолго до появления Директивы. За последние 50 лет в области изучения материалов на основе НЩМ накоплен обширный библиографический материал, анализ и систематизация которого является целью настоящей работы. С помощью аналитических функций базы данных (БД) Scopus, а также интегрированной аналитической платформы SciVal, нами проведен анализ публикационной активности в области создания и исследования бессвинцовых материалов на основе НЩМ в сравнении с классической «свинцосодержащей»

материаловедческой областью, далее условно обозначенной как «ССМ».

**Методология поиска.** Выбор публикаций для научной области НЩМ производился комбинированным способом, включающим как запросы к базе данных Scopus непосредственно через веб-интерфейс, так и автоматический поиск с использованием веб-сервисов ScopusAPI и специально разработанных программных алгоритмов. Основным критерием отбора документов являлось использование в качестве объектов исследования n-компонентных систем с участием ниобатов. Из поиска исключены моносоединения  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  в связи с специфичностью их разработки и применения. Автоматическая обработка подвергались названия и аннотации документов, при этом осуществлялся поиск соответствующих химических формул с помощью регулярных выражений. В конечную выборку попало 2817 публикаций различных типов, опубликованных в период с 1954 по 2017 годы, полностью удовлетворяющих критериям поиска. В связи с большой вариативностью записи объектов в публикациях, а также некоторым количеством ошибок в метаданных, содержащихся в БД, можно говорить лишь о репрезентативном характере данной выборки. Полный список документов области НЩМ представлен в [3].

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Рис. 1 представляет собой диаграмму распределения количества публикаций в двух указанных выше областях знаний по годам. Хорошо видно, что обе области испытывают экспоненциальный рост количества публикаций, при этом интенсивность публикационной активности в области ССМ значительно выше: здесь фаза активного прироста количества документов приходится на начало 90-х годов. Однако, мы

видим, что в 2007 году количество публикаций в области НЦМ скачкообразно увеличивается (в три раза по сравнению с 2006 годом). Начиная с этого года было опубликовано 80% всех работ в данной области. Этот же год положил начало уменьшению интенсивности появления работ «свинцовой» тематике. С одной стороны, абсолютные значения количества публикаций олицетворяют преимущество, занятое свинецсодержащими

материалами, с другой – учитывая, что ниобаты щелочных металлов являются не единственными основами создания бессвинцовых сегнето-, пьезоэлектриков, – область пересечения диаграмм между аппроксимационными кривыми, по всей видимости, можно считать областью перехвата инициативы бессвинцовой парадигмой в сфере разработки материалов для пьезотехники и электроники.

Рис. 1. Распределение количества публикаций, касающихся создания и исследования бессвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов (НЦМ) и свинецсодержащих материалов (ССМ)

Рис. 2–5 демонстрируют динамику публикационной деятельности стран-участниц, обеспечивавших основной вклад в развитие областей НЦМ и ССМ с 1990 по 2016 годы.

Хорошо видно уменьшение доли США и стран Евросоюза и значительное увеличение доли КНР в направлении развития обеих областей.

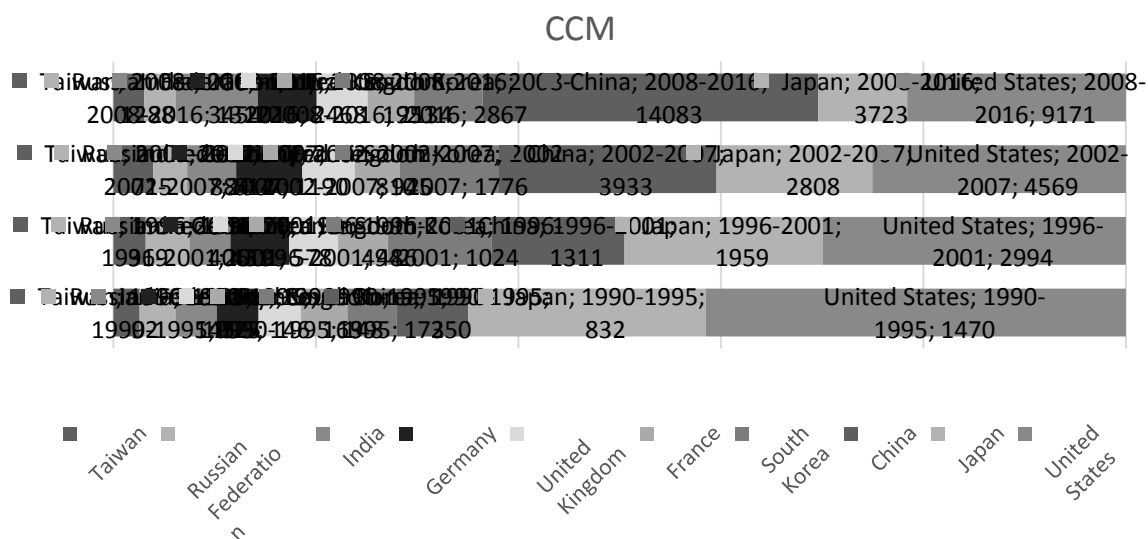


Рис. 2. Публикационный вклад стран-участниц развития области ССМ в процентах относительно общего количества публикаций по годам в период с 1990 по 2016 годы



Рис. 3. Количество публикаций стран-участниц развития области ССМ в период с 1990 по 2016 годы.

Рис. 4. Публикационный вклад стран-участниц развития области НЦДМ в процентах относительно общего количества публикаций по годам в период с 1990 по 2016 годы

Рис. 5. Количество публикаций стран-участниц развития области ССМ в период с 1990 по 2016 годы

Из рисунков видно, что трехкратный рост количества публикаций в области НЦМ с 2007 года обеспечен исследователями из КНР, при этом активизация исследований в области ССМ (а также, по-видимому, и в других материаловедческих областях), соответствует более раннему временному периоду (2002-2007).

На основе публикационных выборок по областям ССМ и НЦМ в аналитической системе SciVal были сформированы соответствующие исследовательские области. На рис. 6 приведена диаграмма сопоставления различных наукометрических показателей, рассчитанных

SciVal на основе анализа публикационной активности и динамики цитирования соответствующих документов в период с 2011 по 2016 годы. Хорошо видно, что, несмотря на значительное преимущество по количеству значимых публикаций (Scholarly Output), область ССМ существенно проигрывает по нормализованным параметрам цитируемости последних (на рисунке приведены взвешенный по дисциплине фактор влияния цитирований – Field-Weighted Citation Impact, и доля публикаций, входящих в 1% наиболее цитируемых работ в мире – Outputs in Top 1 citation percentile).

Рис. 6. Диаграмма сопоставления различных наукометрических показателей для областей НЦМ и ССМ за 2011-2016 годы. Размер кругов – Outputs in Top 1 citation percentile (%)

Таблица 1

**Страны, вносящие наиболее значимый вклад в область НЦМ в период с 2011 по 2016 годы**

№ п/п	Country	Scholarly Output	Views Count	Outputs in Top Citation Percentiles (%)	Field-Weighted Views Impact
1	China	662	10405	19,5	0,97
2	Japan	190	2586	8,9	1,12
3	South Korea	160	2757	12,5	1,06
4	United States	104	2041	29,8	1,3
5	India	103	1937	11,7	1,47
6	Germany	75	1842	33,3	1,44
7	France	42	1327	23,8	1,89
8	Taiwan	41	370	0	0,68
9	United Kingdom	37	782	27	1,32
10	Thailand	32	1113	9,4	2,45
11	Hong Kong	31	525	9,7	1,05
12	Spain	31	1623	32,3	2,94
13	Australia	28	618	35,7	1,54
14	Russian Federation	27	450	3,7	1,62
15	Slovenia	22	575	27,3	1,29

Рис. 7. Взвешенный по дисциплине фактор влияния просмотров публикаций в обозначенной предметной области с 2011 по 2016 годы

Таблица 2

**Научные организации Российской Федерации, осуществляющие исследовательскую деятельность в обозначенной предметной области**

№ п/п	Institution	Scholarly Output	Field-Weighted Views Impact	Field-Weighted Citation Impact	Citations per Publication
<b>1</b>	<b>Southern Federal University</b>	<b>11</b>	<b>2,17</b>	<b>0,32</b>	<b>0,91</b>
2	Karpov Institute of Physical Chemistry	6	0,7	0,18	1,33
3	RAS	5	0,61	0,14	0,8
4	Petrozavodsk State University	3	1,19	0,04	0,33
5	Moscow State University	2	0,95	0	0
6	RAS - Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch	2	0,69	0,1	0,5
7	Siberian Federal University	2	0,69	0,1	0,5
8	Perm State National Research University	1	1,32	0,12	1
<b>9</b>	<b>RAS - Ioffe Physico Technical Institute</b>	<b>1</b>	<b>1,26</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
10	Russian University of Peoples' Friendship	1	0,78	0	0

Таблица 3

**Научные организации стран Европы, осуществляющие исследовательскую деятельность в обозначенной предметной области**

№ п/п	Institution	Scholarly Output	Field-Weighted Views Impact	Field-Weighted Citation Impact	Citations per Publication
1	Technische Universitat Darmstadt	39	1,7	3,05	24,15
2	CSIC	23	3,12	1,38	10,61
3	J. Stefan Institute	20	1,3	1,13	5,9
4	University of Aveiro	18	2,09	0,89	3,89
5	Pedagogical University of Cracow	17	1,45	0,41	0,65
6	University of Leeds	13	1,06	2,3	8,38
7	CNRS	11	2,34	1,04	2,73
8	Institute of Solid State Physics, University of Latvia	11	1,66	0,59	0,73
<b>9</b>	<b>Southern Federal University</b>	<b>11</b>	<b>2,17</b>	<b>0,32</b>	<b>0,91</b>
10	Karlsruhe Institute of Technology KIT	10	1,56	1,5	8,2

Более детальное рассмотрение области НЦМ позволило выявить группу стран, вносящих наиболее значимый вклад в развитие последней

(табл. 1). С позиции публикационной активности, в период с 2011 по 2016 гг. наиболее интенсивно данное направление развивалось в Китае. При этом

по количеству публикаций из верхнего процентиля, а также по взвешенному по дисциплине фактору влияния просмотров публикаций (Field-Weighted Views Impact) очевидными лидерами являются страны Европы (Германия, Франция, Испания, Великобритания), США и Австралия.

Наиболее значимый вклад по совокупности факторов со стороны Российской Федерации вносит Южный федеральный университет (табл. 2), который входит в десятку ведущих научных организаций Европы, осуществляющих исследовательскую деятельность в данном направлении (табл. 3), находясь при этом по параметру Field-Weighted Views Impact на общемировом уровне (рис. 7).

**Выводы.** В работе осуществлен анализ публикационной активности в области создания и исследования бессвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов в сравнении с классической «свинцоводержащей» материаловедческой областью. На основе проведенного анализа сделано предположение о том, что в сфере разработки материалов для пьезотехники и электроники бессвинцовая парадигма перехватила инициативу у «свинцоводержащего» направления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36).

#### Л и т е р а т у р а

1. 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 electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 37. 2003. V. 46. P. 19-23.

2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54.P. 88-110.

3. Pavelko A.A. Scopus-based dataset describing the research area related to the alkali metal niobates // Mendeley Data. 2017. V1 <http://dx.doi.org/10.17632/vnvh9wvdk5.1>

#### R e f e r e n c e s

1. 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 electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 37. 2003. V. 46. P. 19-23.

2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54.P. 88-110.

3. Pavelko A.A. Scopus-based dataset describing the research area related to the alkali metal niobates // Mendeley Data. 2017. V1 <http://dx.doi.org/10.17632/vnvh9wvdk5.1>

**Pavelko A.A., Abubakarov A.G., Hrytskykh A.V., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A.**  
**ANALYSIS OF PUBLICATION ACTIVITY IN THE FIELD OF CREATION AND RESEARCH OF LEAD-FREE MATERIALS BASED ON ALKALI METAL NIOBATES**

*The paper presents the results of analysis of publication activity in the field of the development, creation and research of lead-free ferroelectric materials based on alkali metals (sodium, potassium, lithium) niobates in comparison with the classical "lead-containing" material research area, carried out with the help of analytical functions of the Scopus database, and the integrated analytical platform SciVal.*

**Key words:** ferroelectrics, lead-free materials, alkali metals niobates, data mining

**Павелко Алексей Александрович** заведующий лабораторией отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** aapavelko@sfsu.ru

**Абубакаров Абу Геланиевич** научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Грицких Алексей Владимирович** старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Митченко Сергей Анатольевич** д.х.н., профессор, заведующий отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Pavelko Aleksey** Head of Laboratory, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** aapavelko@sfsu.ru

---

**Abubakarov Abu** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** abubakarov12@mail.ru

**Hrytskykh Oleksii** the senior lecturer of department of physics and nanotechnologies Luhansk Taras Shevchenko National University  
**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD, Docent, Head of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Mitchenko Sergey A.** Doctor of sciences, Full Professor, Head of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistr  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Рецензент: Мирошников В.В.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 538

## МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК МЕТОД СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБИМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Половинкин Б.С., Вербенко И.А., Краснякова Т.В.,  
Митченко С.А., Шилкина Л.А., Нагаенко А.В.

## MECHANICAL ACTIVATION AS A METHOD OF IMPROVING SOLID-STATE MATERIALS WITH SPECIAL ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES

Polovinkin B.S., Verbenko I.A., Krasnyakova T.V.,  
Mitchenko S.A., Shulkina L.A., Nagaenko A.V.

*В работе рассматривается влияние режимов механоактивации на фазообразование, а также температуры синтеза  $Bi_xFeO_3$  и спекания ЦТС-19 и ЦТС-21.*

*Ключевые слова:* механическая активация, феррит висмута, система ЦТС.

**Введение.** Функциональные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами являются базой для развития целого ряда областей электронной техники, использующих точное и непосредственное преобразование различных видов энергии (механической, тепловой, электрической или магнитной). При этом, в зависимости от необходимой точности преобразования, мощности и частотного интервала используемых полей меняются и принципы подбора активных твердотельных сред. Постоянно растущие требования приборостроения к используемым материалам определяют необходимость непрерывного совершенствования и расширения их ассортимента, а также арсенала методов, способствующих достижению заданного физико-химического состояния и свойств объектов.

Целью данной работы является разработка методики, позволяющей за счёт механического воздействия управлять процессами фазообразования и формирования микроструктуры, а так же установление зависимостей параметров сред с особыми электрическими и магнитными свойствами на примере мультиферроика феррита висмута и пьезокерамики ЦТС-19 и ЦТС-21 при формировании их физико-химического состояния.

Получение как феррита висмута, так и высокотемпературных керамик на основе ЦТС по обычной керамической технологии затруднено. В первом случае, это связано с узким концентрационным интервалом существования фазы  $BiFeO_3$  и весьма широкими областями

кристаллизации промежуточных соединений  $Bi_2Fe_4O_9$  и  $Bi_{25}FeO_{39}$  [1-3], а так же в следствие инконгруэнтного плавления при относительно низких температурах (920-950°C); во втором – из за существенных нарушений стехиометрии вследствие возгонки  $PbO$ , что также приводит к снижению качества получаемых объектов. Создание активного состояния при синтезе и спекании подобных материалов путем механоактивации (МА) необходимой интенсивности может существенно снижать температуры синтеза и спекания, расширяя возможности наиболее массовой и дешевой технологии получения активных фаз [4].

**Объекты и методы получения.** Все объекты были получены по традиционной керамической технологии из соответствующих оксидов:  $Bi_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , квалификации «чда» - феррит висмута и оксидов  $PbO$  и  $ZrO_2$  марки «ч»,  $TiO_2$  и  $Nb_2O_5$  марки «осч» и  $Nd_2O_3$  марки «х.ч»;  $SrCO_3$  марки «ч.д.а» - для промышленных материалов ЦТС-19 и ЦТС-21.

МА синтезированных продуктов осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), время активации составило: 5, 10, 15 и 20 мин – для системы  $Bi_xFeO_3$ ; 10, 15 и 20 мин – в случае ЦТС.

На основе серии пробных обжигов выбраны оптимальные режимы синтеза, составившие  $T_1=950^\circ C$ ,  $T_2=970^\circ C$ ,  $\tau_1=\tau_2=5$ ч; температуры спекания ( $T_{сп}$ ) варьировались в пределах:  $T_{сп}=1220-1390^\circ C$  (без МА) и  $1260-1300^\circ C$  (с МА) – ЦТС. Синтез  $Bi_xFeO_3$ , проводили при  $T_1=790^\circ C$ ,  $\tau_1=10$ ч.

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 – излучения.

**Результаты и обсуждение.** При проведении рентгенофазового анализа  $\text{Vi}_x\text{FeO}_3$  содержание примесных фаз  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих им сильных линий,  $I/I_1$ , где  $I$ -интенсивность линии

примесной фазы,  $I_1$ -интенсивность сильной линии  $\text{Vi}_x\text{FeO}_3$ .

На рисунке представлены зависимости относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  от времени механоактивации, после первого синтеза при  $T=790^\circ\text{C}$ , 10 ч.

Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей сильных линий ( $I/I_1$ ) примесных фаз -  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  после 1 синтеза ( $T=790^\circ\text{C}$ , 10 ч) соединений  $\text{Vi}_x\text{FeO}_3$  с различным содержанием  $\text{Vi}(x)$  от времени механоактивации

Видно, что общей тенденцией для всех исследованных композиций является снижение количества обеих паразитных фаз в механоактивированных объектах, при этом наибольшее снижение наблюдается в  $\text{Vi}_x\text{FeO}_3$  с  $x=0.97$ , подвергнутом МА в течение 15-20 мин (отмечается полное исчезновение  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ). Также МА оказала эффективное воздействие на  $\text{Vi}_x\text{FeO}_3$  с  $x=1.10$ , в котором уже при  $\tau=5$  мин эта примесь практически исчезает.

Видно, что при увеличении времени МА, керамики различных составов ведут себя совершенно по-разному. Так, при МА шихты соответствующей стехиометрии  $\text{Vi}_{0.92}\text{FeO}_3$  (рис. 1а), содержание примесных фаз снижается при  $\tau = 5$  мин., затем увеличивается при  $\tau = 10$  мин, после чего содержание  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  вновь начинает уменьшаться при  $\tau = 15$  мин, концентрация же второй примеси достигает при  $\tau = 15$  мин. своего максимума. При  $\tau = 20$  мин содержание обеих примесей минимально. Влияние времени МА на синтез стехиометрического  $\text{ViFeO}_3$  проявляется следующим образом: содержание  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (рис. 1б) уменьшается до  $\tau = 10$  мин., затем количество данной примеси не изменяется (при  $\tau = 15$  мин.) и наблюдается рост при  $\tau = 20$  мин. Содержание

второй примесной фазы  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  снижается при  $\tau = 5$  мин., потом виден рост при  $\tau = 10$  мин. и остаётся неизменным при  $\tau = 15$  мин., минимум примеси соответствует  $\tau = 20$  мин. При МА состава  $\text{Vi}_{1.04}\text{FeO}_3$  содержание  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (рис. 1в.) носит периодический характер: её количество не меняется до  $\tau = 5$  мин., затем при  $\tau = 10$  мин. наблюдается максимум, после чего концентрация  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  снижается при  $\tau = 15$  мин. и остаётся неизменным при  $\tau = 20$  мин. Содержание второй примесной фазы минимально. Для состава  $\text{Vi}_{1.10}\text{FeO}_3$  также наблюдается снижение содержания примесных фаз с увеличением времени механической обработки, при этом концентрация  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  незначительно увеличивается при 15 и 20 минутной активации, а содержание  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  монотонно снижается, исключение небольшой максимум при 15 минутной обработке.

Влияние режимов МА на этапе спекания наиболее ярко проявляется в случае керамик с высокой  $T_{\text{сп}}$ , и обусловленными ею, трудностями с сохранением стехиометрии. К таким материалам, как уже отмечалось выше, относятся свинецсодержащие твердые растворы системы ЦТС и промышленные материалы на их основе, такие как

ЦТС-19 и ЦТС-21. Результаты спекания этих керамик представлены в таблицах 1-2.

Спекание подобных материалов, как правило, требует подбора температур в широких интервалах. При её варьировании для неактивированных порошков наблюдалась традиционная ситуация: с увеличением температуры плотность керамик медленно возрастала и достигала необходимых величин ( $\rho_{отн} \sim 95\%$ ) [5] при  $T_{сп}=1390^\circ\text{C}$ . В ряде случаев образцы ЦТС-21 при данной температуре саморазрушились. Применение МА позволило уже при низких температурах значительно повысить плотность. Дальнейшее же увеличение  $T_{сп}$  ( $> 1260$

$^\circ\text{C}$ ) в случае активированных объектов привело к её некоторому снижению, что может быть связано с явлением вторичной прерывистой рекристаллизации, приводящим к росту гигантских зерен неправильной формы. Приведенные в таблице 2 данные свидетельствуют о том, что в случае материала ЦТС-19 наибольшая экспериментальная плотность достигается при 10 мин активации, что не соответствует максимальному значению рентгеновской плотности при 20 мин [7]. Для материала ЦТС-21 экспериментальная плотность возрастает (максимум при 20 мин активации), наибольшая рентгеновская в случае 10 мин.

Таблица 1

Зависимость  $\rho_{экс}$  от  $T_{сп}$ 

$T_{сп}, ^\circ\text{C}; 1.5 \text{ ч}$	ЦТС-19		ЦТС-21	
	Без активации	С активацией	Без активации	С активацией
1220	5,55	–	5,71	–
1260	5,84	7,48 (10 мин) 7,46 (15 мин) 7,46 (20 мин)	6,08	7,64 (10 мин) 7,64 (15 мин) 7,68 (20 мин)
1280	6,06	7,35 (20 мин)	6,04	7,40 (20 мин)
1300	-	7,07 (20 мин)	-	7,38 (20 мин)
1340	6,49	–	6,74	–
1390	6,81	–	–	–

Таблица 2

Зависимости  $\rho_{экс}$ ,  $\rho_{рент}$ ,  $\rho_{отн}$  от времени активации

время активации, мин ( $T_{сп}=1260^\circ\text{C}$ )	ЦТС-19			ЦТС-21		
	$\rho_{экс}, \text{г/см}^3$	$\rho_{рент}, \text{г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$	$\rho_{экс}, \text{г/см}^3$	$\rho_{рент}, \text{г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$
0	6,36	7,86	80,84	6,51	7,93	82,09
10	7,48	7,95	94,09	7,64	8,25	92,6
15	7,46	7,93	94,07	7,64	8,21	93,1
20	7,46	8,04	92,78	7,68	8,16	94,12

Из представленных снимков микроструктуры (рис. 2) видно, что при увеличении времени активации происходит выравнивание и изменение формы кристаллов (рис. 2. г-е), а с увеличением  $T_{сп}$  в образцах наблюдается размытие границ зёрен (см. рис. 2. ж-и), что может быть связано с явлениями предплавления при данных температурах. Это подтверждается уменьшением экспериментальной плотности спечённых керамик.

Анализ результатов исследования зёренного строения керамик также показал, что использование МА-приёмов позволяет помимо значительного (почти вдвое) уменьшения размера зерен добиться роста однородности зёренного ландшафта, проявляющейся в формировании кристаллитов правильной формы с четко выраженными узкими границами. Очевидно, наблюдаемое является следствием как измельчения исходных веществ и

роста относительной площади поверхности контактирующих при гетерогенных процессах частиц, так и насыщенностью их дефектами, благоприятствующими протеканию массопереноса при рекристаллизационном спекании исходных дисперснокристаллических сред [8].

Первичное исследование электрофизических свойств показало, что керамики ЦТС-19 характеризуются следующими величинами параметров:  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 880 - 1010$  (10 мин),  $= 360 - 400$  (15 мин),  $= 1030 - 1080$  (20 мин);

$\text{tg}\delta \cdot 10^2 = 1,9$  (10 мин),  $= 1,8$  (15 мин),  $= 1,5$  (20 мин);  $d_{31} = 70$  пКл/Н (10 мин),  $= 20$  (15 мин),  $= 150$  (20 мин);

$Q_m = 1$  (10 мин),  $= 40$  (15 мин),  $= 75$  (20 мин); оптимальные значения достигаются при активировании в течение 20 мин [6].



Рис. 2. (а-в – без МА; г-е- различные режимы МА: г-10 мин, д-15 мин, е-20 мин; ж-и МА-спеченные образцы при разных температурах спекания: ж-1260 °С, з-1280 °С, и-1300 °С)

**Вывод.** Таким образом, использование методов МА при создании активных материалов позволяет, на этапе синтеза в ряде случаев ( $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ) уменьшить (в 1,5 – 2 раза) содержание примесных фаз; а также снизить температуру спекания, значительно повысить плотность и эксплуатационные характеристики ряда трудноосаеваемых твердых растворов на основе системы ЦТС. Вероятно, возможности методов механической активации по совершенствованию сегнето- и магнитоактивных сред ещё далеко не исчерпываются и могут привести к открытию новых направлений в технологии полупроводников [9], СВЧ-поглощающих материалов [10] и фотокатализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### Литература

1. Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Рудь. // Изв. АН СССР. 1965. Сер. хим. Т. 5.
2. S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, G. Tor. // Chem. Mater. 2009. V. 21.
3. S. Phapale, R. Mishra, D. Das. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373.
4. J. Wan; J. Xue; D. Wan. Solid State Ionics. 2000, vol.127
5. К. Окадзак. Технология керамических диэлектриков. М., «Энергия», 1976 г.

6. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону. 1994 г.

7. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969 г.

8. В.С. Чердниченко. Материаловеденье. Технология конструкционных материалов – 3-е изд. М., «Омега-Л». 2007 г.

9. Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М., «Радио и связь», 1989 г.

10. А.Г. Абубакаров, А.В. Павленко, Ю.И. Юрасов, М.С. Закриева. Релаксационные явления в феррите висмута с широкой вариацией индекса нестехиометрии // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». LFRPM-2014. Ростов-на-Дону – п. Южный 2014. Т. 1.

#### References

1. E.I. Speranskay, V.M. Skorikov, E.Y. Rud // N. AS USSA. 1965. Chemical series. V.5.
2. S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, G. Tor. // Chem. Mater. 2009. V. 21.
3. S. Phapale, R. Mishra, D. Das. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373.
4. J. Wan; J. Xue; D. Wan. Solid State Ionics. 2000, vol.127
5. K. Okadzaki. The technology of ceramic dielectrics. М., «Energy», 1976 г.
6. Danziger A.Y., Razumovskay O.N., Reznichenko L.A. and other. Highly effective piezoceramic materials. Reference. Rostov-on-Don. 1994 g.
7. Y.S. Usmanskiy. Radiography of metals and semiconductors. М., «Metallurgy», 1969 g.
8. V.S. Cherednichenko. The materials science. Technology of construction materials – 3-th s. М., «Omega-L», 2007 g.

9. Y.M. Poplavko. Dielectrics. Basic properties and applications in electronics. M., «Radio and link», 1989 g.

10. A.G. Abubakarov, A.V. Pavlenko, Y.I. Yrasov, M.S. Zakrieva. Relaxation phenomena in bismuth ferrite with a wide variation of nonstoichiometry index // Proceedings The third International youth Symposium "Physics of lead-free piezoactive and related materials (Analysis of the current state and prospects of development)". LFPM-2014. Rostov-on-Don – v. South. 2014. V. 1.

**Polovinkin B.S., Verbenko I.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Shulkina L.A., Nagaenko A.V.**  
**MECHANICAL ACTIVATION AS A METHOD OF IMPROVING SOLID-STATE MATERIALS WITH SPECIAL ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES**

*This paper examines the effect of regimes of mechanical activation on phase formation and temperature of synthesis and sintering  $Bi_xFeO_3$  PZT-19 and PZT-21.*

**Key words:** mechanical activation, bismuth ferrite, the system PZT.

**Половинкин Борис Сергеевич** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** polo-sb@yandex.ru

**Вербенко Илья Александрович** д. ф-м. н., директор НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Митченко Сергей Анатольевич** д.х.н., профессор, заведующий отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Шилкина Лидия Александровна** научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., НКБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета.  
**E-mail:** nagaenko@sfedu.ru

**Polovinkin Boris** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** polo-sb@yandex.ru

**Verbenko Ilya** Dr. Sci. Phys. -Math., director of Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD, Docent, Head of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Mitchenko Sergey A.** Doctor of sciences, Full Professor, Head of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Lidiya Shilkina** Researcher Research Institute of Physics Southern Federal University.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Nagaenko Alexander** C. Eg. Sci., Scientific Design-Technological Bureau "Piezopribor" of Southern Federal University.  
**E-mail:** nagaenko@sfedu.ru

**Рецензент: Лазов В.В.,** д.юр.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 22.03.2017*

УДК 621.77.04; 539.374.6

## ФОРМИРОВАНИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ВНУТРЕННЕЙ АРХИТЕКТУРЫ ТИПА ОБОЛОЧКА-СЕРДЕЧНИК МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Прокофьева О.В., Мирошниченко С.В., Прилепо Д.В., Сапронов А.Н.

### THE FORMATION OF INTERNAL ARCHITECTURE OF SHELL-CORE TYPE IN METAL MATERIALS BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS

Prokof'eva O.V., Miroshnichenko S.V., Prylepo D.V., Saponov A.N.

*Методами винтовой экструзии (ВЭ) и реверсивной закрытой прошивки (РЗП) показана возможность формирования в металлических материалах внутренней архитектуры типа оболочка-сердечник, сочетающей в себе области с крупнокристаллической (КК) и субмикрокристаллической (СМК) структурой.*

**Ключевые слова:** интенсивные пластические деформации, винтовая экструзия, реверсивная закрытая прошивка, субмикрокристаллическая структура, архитектурные материалы, гибриды.

**Введение.** Традиционно, процессы, относящиеся к классу интенсивных пластических деформаций [1], были нацелены на формирование в материале однородных по объёму субмикрокристаллических (размер структурного элемента  $d \leq 1$  мкм) или нанокристаллических ( $d \leq 0,1$  мкм) структур. Однако, в последние годы актуальность приобрело направление исследований, связанное с формированием на базе СМК структур гибридных или архитектурных материалов, обладающих усовершенствованными функциональными свойствами. Понятие «гибридности» предполагает наличие в материале двух и более составляющих, комбинация которых и обеспечивает ему приобретение новых свойств, не присущих ни одному из компонентов в отдельности [2,3]. При этом определяющую роль начинает играть геометрия взаимного расположения составляющих, изменяя которую можно регулировать свойства гибрида.

Предшествующими исследованиями показаны хорошие перспективы для металлических материалов, комбинирующих области с СМК и КК структурой. В частности, обладая всеми преимуществами СМК объёмных металлов (сочетание высокого предела текучести с приемлемой пластичностью), такие архитектурные материалы приобретают повышенные значения равномерного удлинения до образования шейки при растяжении (см., напр., [4]). Это повышает устойчивость материала к перегрузкам в случае

использования его в конструкциях ответственного назначения, поскольку малое равномерное удлинение – один из недостатков однородных СМК-материалов, снижающий их конкурентоспособность.

Внутренняя СМК-КК архитектура может быть сформирована в металлах с помощью процессов ИПД. В работе продемонстрирована возможность получения методом ВЭ коаксиальной двухкомпонентной структуры с СМК-оболочкой и КК-сердцевинной. Применение такой архитектурный материал сможет найти в любой области промышленности, где востребованы изделия стержневого типа, и критичным является снижение веса без потери в прочностных свойствах элемента конструкции. Например, в качестве рулевой тяги транспортных средств (автомобилей, самолётов) – будучи изготовленным из титанового сплава, он позволит снизить вес всей конструкции и, как следствие, внесёт вклад в уменьшение выброса  $CO_2$ .

Для процесса РЗП в работе показана возможность формирования внутренней архитектуры с обратной комбинацией составляющих – сильнодеформированного прочного сердечника в сочетании со слабодеформированной оболочкой.

**Формирование СМК-оболочки и КК-сердечника методом ВЭ.** Процесс ВЭ представляет собой продавливание призматического образца через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделённых участком винтовой формы [5]. Теоретически формирование этим процессом в заготовках внутренней архитектуры типа КК-сердечник/СМК-оболочка показано на основе математического моделирования методом конечных элементов в пакете Deform с последующим применением RVA-модели [6]. Последняя описывает эволюцию структуры при больших пластических деформациях и позволяет прогнозировать размер зерна и пористость деформированного материала в любой точке заготовки, основываясь на данных по изменению

напряженно-деформированного состояния вдоль линии тока для этой точки. На рис. 1 сопоставлены данные МКЭ расчёта деформации  $E$  с размером зерна  $D$ , рассчитанным по RVA-модели. Видно, что в центральной зоне заготовки вплоть до середины радиуса сохраняется исходный размер зерна в 100 мкм, а формирование СМК структуры прогнозируется во внешних слоях заготовки толщиной в несколько миллиметров.

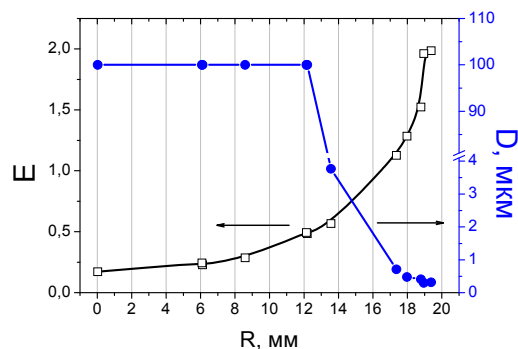


Рис. 1. Изменение накопленной деформации  $E$  и размера зерна  $D$  вдоль радиуса заготовки после 1 прохода ВЭ

Идея предлагаемого метода получения СМК-КК архитектур основана на эффекте снижения интенсивности фрагментации металлов при циклической деформации [6-8]. Этот эффект связан с тем, что при реверсировании деформации происходит разрядка дислокационных скоплений, приводящих к образованию высокоугловых границ. Измельчение зерен при деформации обратного знака начинается лишь после образования новых дислокационных зарядов достаточной величины. Поэтому реверсирование приводит к «люфтам» по деформации, снижающим ее эффективность в плане фрагментации. Если амплитуда деформации не достаточна для формирования необходимых дислокационных зарядов за половину цикла нагружения, то высокоугловые границы не образуются. Таким образом, при циклической деформации фрагментация имеет порог по амплитуде.

При ВЭ деформация циклическая, с амплитудой, убывающей от периферии образца к его оси. Поэтому, если будут созданы условия, при которых максимальное значение амплитуды больше порога, а минимальное – меньше, то фрагментация будет происходить, лишь начиная с определенного удаления от оси образца [9]. Это и позволяет создавать СМК структуру во внешнем слое образца, сохранив крупные зерна в его приосевой зоне. Многопроходная обработка ВЭ в этом случае будет приводить лишь к дальнейшему измельчению внешних слоёв заготовки, не изменяя КК состояние центральной зоны.

Математическим моделированием для ВЭ были установлены условия формирования СМК-КК

внутренней архитектуры – это малый угол ската винтового канала матрицы (менее  $40^\circ$ ) и симметричная форма его сечения, близкая к кругу [10]. При выборе формы сечения было принято во внимание, что среди наиболее востребованных промышленных профилей самую высокую симметрию имеет шестигранник. Также моделированием было показано, что положение границы СМК-КК можно изменять для одной и той же формы профиля, варьируя угол ската винтового канала матрицы. С его увеличением СМК-КК граница сдвигается к оси заготовки и, соответственно, доля КК сердечника в объёме заготовки будет уменьшаться вплоть до полного исчезновения.

Экспериментальная проверка спрогнозированного теоретически эффекта, была проведена на заготовках из медного сплава М1 шестигранного сечения. Они прошли деформационную обработку в 4 прохода ВЭ через матрицу, удовлетворяющую условиям формирования архитектурного материала. Замеры твёрдости по Виккерсу вдоль радиусов в поперечном сечении заготовки показали качественное соответствие с данными математического моделирования, что иллюстрирует рис. 2 (пользуясь симметрией сечения, данные приведены на четвертях шестигранника). Как эксперимент, так и теория показали снижение твёрдости от поверхности к сердцевине с резким перепадом от максимума в поверхностных слоях (сосредоточенного преимущественно в углах) к минимуму в центральной области сечения. При этом следует отметить, что в случае использования стандартных винтовых матриц (прямоугольного сечения с большим углом ската винтового канала) после 3-4 проходов ВЭ наблюдалось выравнивание структуры и прочностных свойств металла по всему объёму заготовки [11, 12].

Более выраженная разница в прочностных свойствах поверхностной и центральной областей сечения может быть достигнута с применением дорекристаллизационного отпуска обработанной ВЭ заготовки. Цель данной термообработки - снятие наклепа приосевой КК зоны, что приведёт к снижению прочностных свойств в этой области вплоть до значений, близких к исходному, недеформированному материалу. При этом правильно подобранный режим отпуска позволит оставить без изменения прочностные свойства внешних слоев заготовки, поскольку упрочнение последних обусловлено измельчением зерен, а упрочнение сердцевины - высокой плотностью дислокаций. На полученных заготовках кратковременный отпуск при температуре  $250^\circ\text{C}$  выявил сложную структуру с КК сердцевинной и СМК оболочкой протяженностью в несколько мм каждый, и градиентным переходным слоем между ними.



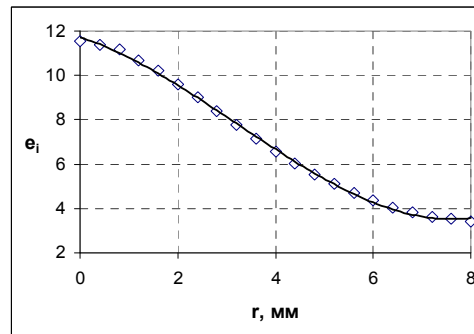


Рис. 5. Распределение накопленной деформации вдоль радиуса заготовки после обработки РЗП

Расчёт показал, что среднее главное напряжение имеет отрицательное значение по всему очагу деформации на всех этапах обработки, что способствует повышению пластичности и снижает вероятность разрушения металла. Своих минимальных значений ( $\sigma_0 = -700$  МПа) оно достигает под торцом деформирующего пуансона, а максимальных ( $\sigma_0 = -250$  МПа) в стенках выдавливаемого «стакана» и по всей длине формируемого стержня.

**Выводы.** Показана возможность формирования методом ВЭ архитектурного медного материала, сочетающего в себе СМК-оболочку и КК-сердечник. Получено качественное соответствие экспериментальных данных по твёрдости модельному прогнозу. Представлена возможность получения более выраженной разницы в прочностных свойствах сердечника и поверхностных слоёв заготовки с применением последеформационной термообработки.

Математическим моделированием процесса РЗП показана возможность формирования полуфабрикатов с СМК-сердечником и КК-оболочкой – комбинацией составляющих структуры, противоположной к получаемой методом ВЭ. При этом соотношением составляющих можно управлять, варьируя геометрию деформирующего инструмента.

#### Л и т е р а т у р а

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. М., "Академкнига", 2007г.
2. M.F. Ashby. Materials Selection in Mechanical Design. Butterworth Heinemann, Oxford, 2010.
3. M. Ashby. Designing architected materials. Scr. Mater., 2013.
4. Y.L. Wang, A. Molotnikov, M. Diez, R. Lapovok, H.-E. Kim, J.T. Wang, Y. Estrin. Gradient structure produced by three roll planetary milling: Numerical simulation and microstructural observations. Mat. Sci. and Eng. A., 2015.
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков. Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций. Донецк. ТЕАН, 2003г.
6. Y. Beygelzimer. Grain refinement versus voids accumulation during severe plastic deformations of

polycrystals: mathematical simulation. Mech. of Mater., 2005.

7. D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Beygelzimer, Z. Horita, N. Tsuji. Plastic Flow and Grain Refinement Under Simple Shear-Based Severe Plastic Deformation. Mater. Sci. Forum., 2009.

8. D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, N. Tsuji Role of strain reversal in grain refinement by severe plastic deformation. Mater. Sci. and Eng. A., 2009.

9. Международная РСТ заявка WO2015/156750 A1, № РСТ/UA2014/000044, 2015.

10. О.В. Прокофьева, Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю. Кулагин, Ю.З. Эстрин, В.Н. Варюхин. Получение субмикроструктурных композитов с большим равномерным удлинением методом винтовой экструзии: математическое моделирование процесса. Металлы, №2, 2017г.

11. Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, I. Korotchenkova. Features of Twist Extrusion: Method, Structures & Material Properties. Solid State Phenom, 2006.

12. A. Reshetov, A. Korshunov, A. Smolyakov, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, I. Kaganova, A. Morozov. Distribution of Mechanical Properties by Volume in Titanium Billets Processed by Twist Extrusion. Mater. Sci. Forum, 2011.

13. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, С.Г. Сынков. Реверсивная закрытая прошивка с противодействием. Кузнечно-штамповочное производство, №6, 2003.

14. С.В. Мирошниченко, В.Г. Влияние параметров реверсивной закрытой прошивки на накопление деформаций в заготовках труб и прутков. Обработка материалов давлением, № 2 (39), 2014.

#### R e f e r e n c e s

1. Valiev R.Z., I.V. Alexandrov. Objomnye nanostrukturnye metallicheskie materialy. Poluchenie, struktura i svojstva. M., "Akademkniga", 2007g.
2. M.F. Ashby, Materials Selection in Mechanical Design, fourth ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2010.
3. M. Ashby. Designing architected materials. Scr. Mater., 2013.
4. Y.L. Wang, A. Molotnikov, M. Diez, R. Lapovok, H.-E. Kim, J.T. Wang, Y. Estrin. Gradient structure produced by three roll planetary milling: Numerical simulation and microstructural observations. Mat. Sci. and Eng. A., 2015.
5. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, S. Sinkov. Twist Extrusion - a Process for Accumulating Deformations. Donetsk, TEAN, 2003g.

6. Y. Beygelzimer. Grain refinement versus voids accumulation during severe plastic deformations of polycrystals: mathematical simulation. *Mech. of Mater.*, 2005.

7. D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Beygelzimer, Z. Horita, N. Tsuji. Plastic Flow and Grain Refinement Under Simple Shear-Based Severe Plastic Deformation // *Mater. Sci. Forum.* 2009. V.604-605. P.171–178.

8. Orlov D., Todaka Y., Umemoto M., Tsuji N. Role of strain reversal in grain refinement by severe plastic deformation. *Mater. Sci. and Eng. A.*, 2009.

9. WO2015/156750 A1. № PCT/UA2014/000044, 2015.

10. O.V. Prokof'eva, Y.Y. Beygelzimer, R.Y. Kulagin, Y.Z. Estrin, V.N. Varyukhin. Poluchenie submikrokristallicheskih kompozitov s bolshim ravnomernym udlineniem metodom vintovoj ekstruzii: matematicheskoe modelirovanie processa. *Металлы*, №2, 2017.

11. Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, I. Korotchenkova. Features of Twist Extrusion: Method, Structures & Material Properties. *Solid State Phenom.*, 2006.

12. A. Reshetov, A. Korshunov, A. Smolyakov, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, I. Kaganova, A. Morozov. Distribution of Mechanical Properties by Volume in Titanium Billets Processed by Twist Extrusion. *Mater. Sci. Forum.*, 2011.

13. S.V. Miroshnichenko, V.G. Synkov, S.G. Synkov. Reversivnaja zakrytaja proshivka s protivodavleniem. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo*, № 6, 2003.

14. S.V. Miroshnichenko, V.G. Synkov. Influence of parameters enclosed reversing broaching on the accumulation of deformation in tubes and rods. *Materials working by pressure*. № 2 (39), 2014.

**Prokof'eva O.V., Miroshnichenko S.V., Prylepo D.V., Sapronov A.N.**

#### THE FORMATION OF INTERNAL ARCHITECTURE OF SHELL-CORE TYPE IN METAL MATERIALS BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS

*By means of twist extrusion (TE) and enclosed reversing broaching (ERB) methods the possibility of formation an internal architecture of shell-core type, that*

*combining areas with coarse-grained (CG) and submicrocrystalline (SMC) structures in metallic materials was shown.*

**Key words:** *severe plastic deformation, twist extrusion, enclosed reversing broaching, submicrocrystalline structure, architected materials, hybrid*

**Прокофьева Оксана Викторовна**, к.т.н., с.н.с Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**E-mail:** prokofok@mail.ru

**Мирошниченко Светлана Вадимовна**, н.с. Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**E-mail:** svmiro@mail.ru

**Прилепо Денис Вячеславович**, м.н.с. Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**E-mail:** prilepo@pisem.net

**Сапронов Александр Николаевич**, вед. инж. Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**Oksana Prokof'eva**, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin.

**E-mail:** prokofok@mail.ru

**Svetlana Miroshnichenko**, Researcher of Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin.

**E-mail:** svmiro@mail.ru

**Denis Prylepo**, Junior researcher of Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin.

**E-mail:** prilepo@pisem.net

**Alexandr Sapronov**, Leading engineer of Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin.

**Рецензент: Ульшин В.О.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 621.762.4

## ЭВОЛЮЦИЯ ОЧАГА ДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРА ПОРОШКОВОЙ ЗАГОТОВКИ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИИ

Рябичева Л.А., Бабич И.Н.

## EVOLUTION OF THE DEFORMATION ZONE AND STRUCTURE OF POWDER BILLETS AT EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

Ryabicheva L., Babich I.

*Представлены результаты конечно-элементного моделирования равноканального углового прессования порошковых заготовок с противодавлением. Получены распределения деформации твердой фазы, показана трансформация очага деформации при прессовании порошковых заготовок разной начальной пористости. Рассмотрено влияние РКУ-прессования на структурообразование. Выполнен анализ эволюции микроструктуры после третьего проходов по продольному сечению образца. Рассмотрены особенности полученных структур в материале, обеспечивающих оптимизацию свойств материала.*

**Ключевые слова:** равноканальное угловое прессование, пористая заготовка, противодавление, деформация, микроструктура.

**Введение.** Для получения наноструктурированных материалов с высокими механическими свойствами наиболее эффективны технологии порошковой металлургии в сочетании с интенсивными пластическими деформациями, в частности, равноканальным угловым прессованием (РКУП) [1, 2].

В порошковой спеченной заготовке после РКУП выделяют три зоны: центральную область с достаточно равномерным распределением плотности и деформаций и концевые области с пониженной плотностью и значительной неравномерностью деформаций. Структура материала в концевых областях весьма неоднородна, в то время как в центральной области формируется ультрамелкозернистая структура в результате равномерного напряженно-деформированного состояния [3].

Минимально возможная длина заготовки после РКУП зависит от наибольшего размера ее поперечного сечения. Для цилиндрической заготовки минимальная длина  $l_{min}$  составляет полтора ее диаметра  $d_{заг}$ , а для призматической  $l_{min}$  равна наибольшей диагонали прямоугольника, образующего поперечное сечение. В случае квадратного сечения  $l_{min} = h\sqrt{2}$ , где  $h$  - длина

стороны заготовки [4]. Следует отметить, в этом случае протяженность центральной области в заготовке будет минимальной, а ее размеры недостаточны, чтобы изготовить образцы для проведения стандартных механических испытаний или заготовки для последующей обработки. При этом максимальная длина заготовки определяет размеры входного и выходного канала матрицы, от которых зависят габаритные размеры инструмента и выбор необходимого для РКУП технологического оборудования [1, 5]. Установлено, что соотношение размеров заготовки оказывает заметное влияние на длину указанных выше областей после РКУП [5, 6]. Практически отсутствуют научное обоснование рекомендаций выбора соотношений размеров пористой заготовки, достаточных для получения из деформированного по схеме РКУП материала стандартных образцов для механических испытаний или заготовок под последующую ковку и штамповку.

**Целью работы** является исследование влияния начальной пористости на эволюцию очага деформации при равноканальном угловым прессовании порошковых заготовок различной длины для определения предельных соотношений размеров, обеспечивающих получение наибольшей центральной области с высокой плотностью и мелкозернистой структурой.

**Моделирование равноканального углового прессования.** Моделирование процесса РКУП выполняли для порошковых заготовок различной длины квадратного поперечного сечения со стороной квадрата  $h = 15$  мм. Длина заготовок после РКУП  $l$  составляла 30, 45, 60, 75 и 90 мм. Отношение длины заготовки  $l$  к стороне квадрата  $h$  ( $l/h$ ) составило 2, 3, 4, 5 и 6, соответственно. Исходная пористость  $\theta_0$  первой партии заготовок составила 40%, исходная длина  $l_0 = 42, 63, 84, 105$  и 126 мм. Исходная пористость  $\theta_0$  второй партии



заготовок равнялась 10%, исходная длина  $l_0' = 33, 50, 66, 83$  и  $100$  мм. Моделирование выполняли для одного цикла РКУП. Конечно-элементная модель РКУП представлена на рис. 1, а. Входной и выходной каналы матрицы пересекаются под углом  $90^\circ$ .

Теоретические и экспериментальные исследования [6, 7] показали, что места сопряжения рабочих поверхностей каналов матрицы являются зонами концентрации напряжений, оказывающих отрицательное влияние на стойкость инструмента. Одним из путей повышения стойкости штампового инструмента является правильный выбор радиусов сопряжения рабочих поверхностей. Для уменьшения концентрации напряжений при РКУП использованы матрицы, в которых радиусы сопряжения каналов варьировали от минимальных, соответствующих радиусам заточки режущего инструмента, до величины радиуса окружности, описанной вокруг «застойной» зоны, формирующейся у внешнего сопряжения входного и выходного каналов. Исходя из результатов упомянутых выше исследований, а также данных о величине «застойной» зоны, внутренний радиус сопряжения каналов матрицы приняли равным  $2$  мм, а внешний радиус сопряжения  $5$  мм.

Прессование заготовки осуществляется за счет перемещения пуансона  $2$  во входном канале матрицы, а противодействие обеспечивалось гидроцилиндром через контрпуансон  $5$ , перемещающийся в выходном канале матрицы. При моделировании штампового инструмента использовали модель упругопластического материала: модуль упругости  $220000$  МПа, предел текучести  $1100$  МПа, предел прочности  $1460$  МПа, коэффициент Пуассона  $0,27$ . Материал заготовки также упругопластический: модуль упругости  $124000$  МПа, коэффициент Пуассона  $0,35$ . Зависимость интенсивности напряжений от интенсивности деформаций построена по результатам испытаний на сжатие пористых порошковых образцов и задана таблично в массиве исходных данных.

В процессе моделирования использована модель трения по Кулону, коэффициент трения составил  $0,1$ . Величину противодействия  $p_{пр}$  для заготовок с  $\theta_0 = 40\%$  принимали  $130$  МПа, а при  $\theta_0 = 10\%$ ,  $p_{пр} = 150$  МПа.

Распределение интенсивности деформаций исследовали в осевом сечении параллельном горизонтальной оси на установившейся стадии течения, когда заготовка полностью находится в выходном канале матрицы (рис. 1, б).

Рис. 1. Схема процесса РКУ прессования – а и фото заготовки - б: 1 – заготовка; 2 – пуансон; 3 – полуматрица верхняя; 4 – полуматрица нижняя; 5 – контрпуансон

**Результаты исследований.** На рис. 2 представлены распределения интенсивности деформаций для заготовок с начальной пористостью  $40\%$  и  $10\%$  для разных размеров исходной заготовки. Анализ зависимостей показал, что интенсивности деформаций при всех длинах заготовок имеют максимум в очаге деформации, который увеличивается с ростом длины заготовки и совпадает с очагом уплотнения в центральной области. Увеличение длины заготовки с  $30$  до  $45$  мм при начальной пористости  $40\%$  приводит к увеличению длины очага деформации с  $9$  до  $15$  мм, а уменьшение  $\theta_0$  до  $10\%$  способствует увеличению длины очага деформации до  $15$  и  $27$  мм, соответственно (рис. 2, а). При этом в заготовках с  $\theta_0 = 40\%$  значительное влияние на процесс

формоизменения оказывает структурная деформация. В связи с этим деформация твердой фазы составляет от  $2,2-2,8$  в концевых областях до  $3,3-3,5$  в центральной области, что на  $20-30\%$  ниже, чем в заготовках с  $\theta_0 = 10\%$ , где величины деформации достигали  $3,7-4,2$  в концевых областях и  $4,6-4,8$  в очаге деформации. Дальнейшее увеличение длины заготовки до  $60, 75$  и  $90$  мм при  $\theta_0 = 40\%$  характеризуется увеличением очага деформации в направлении течения металла до  $30, 39$  и  $60$  мм. При тех же длинах заготовки и  $\theta_0 = 10\%$  длина очага деформации возросла до  $46, 63$  и  $76$  мм, соответственно (рис. 2, б).

Следовательно, увеличение конечной длины заготовки с  $30$  до  $90$  мм ведет к увеличению длины очага деформации в  $6,3$  раза с  $15$  до  $76$  мм при  $\theta_0 =$

10%, а при  $\theta_0 = 40\%$  - в 6,7 раза, с 9 до 60 мм (рис. 2). В то же время уменьшение  $\theta_0$  с 40% до 10% приводит к увеличению очага деформации в 1,5 раза, поэтому наращивание длины заготовки является более эффективным способом увеличения центральной области.

В связи с этим возникает необходимость в определении оптимальной величины отношения  $l/h$  при деформировании за один цикл РКУП. Для этого используем зависимость отношения длины центральной области  $l_d/l$  от  $l/h$ :  $l_d/l = f(l/h)$ , представленную на рис. 3. Анализ данной зависимости показал, что при увеличении длины

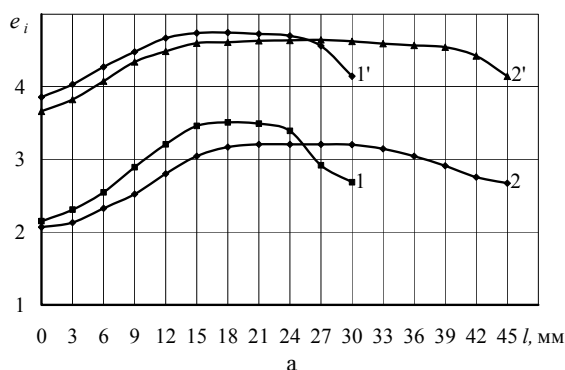


Рис. 2. Эволюция очага деформации при различной начальной пористости и длине заготовки: 1 –  $l = 30$  мм,  $\theta_0 = 40\%$ ; 1' –  $l = 30$  мм,  $\theta_0 = 10\%$ ; 2 –  $l = 45$  мм,  $\theta_0 = 40\%$ ; 2' –  $l = 45$  мм,  $\theta_0 = 10\%$ ; 3 –  $l = 60$  мм,  $\theta_0 = 40\%$ ; 3' –  $l = 60$  мм,  $\theta_0 = 10\%$ ; 4 –  $l = 75$  мм,  $\theta_0 = 40\%$ ; 4' –  $l = 75$  мм,  $\theta_0 = 10\%$ ; 5 –  $l = 90$  мм,  $\theta_0 = 40\%$ ; 5' –  $l = 90$  мм,  $\theta_0 = 10\%$

Рис. 3. Зависимость относительной длины очага деформации  $l_d/l$  от исходной пористости и размеров заготовки после РКУП: 1 –  $\theta_0 = 40\%$ ; 2 –  $\theta_0 = 10\%$

Исследование распределения плотности по длине на примере медных порошковых заготовок после РКУП методом гидростатического взвешивания подтвердило соответствие расчетных размеров центральной области экспериментальным при относительной погрешности 4-5%. Увеличение длины заготовки с 30 мм до 90 мм при  $\theta_0 = 40\%$ , способствовало повышению плотности центральной зоны с  $8,64$  г/см<sup>3</sup> до  $8,78$  г/см<sup>3</sup>, а при  $\theta_0 = 10\%$ , плотность возросла с  $8,86$  г/см<sup>3</sup> до  $8,93$  г/см<sup>3</sup>. При длине заготовки 60 мм, плотность центральной области составила  $8,91$  г/см<sup>3</sup>.

заготовки с 30 до 90 мм, центральная область увеличивается с 50% до 84% при  $\theta_0 = 10\%$ , и с 30% до 67% при  $\theta_0 = 40\%$ .

При этом наиболее интенсивный рост доли очага деформации от общего размера заготовки происходит вплоть до  $l/h = 4$ , после чего при  $l/h = 6$  достигается близкой к пределу величины: 84% при  $\theta_0 = 10\%$ , в то время как для  $\theta_0 = 40\%$  и  $l/h = 6$ ,  $l_d/l = 0,67$ .

Зависимость деформации твердой фазы  $e = f(l/h)$  на рис. 4 позволяет сделать вывод, что наиболее интенсивный рост деформации происходит до  $l/h = 4$  при  $\theta_0 = 10\%$  и до  $l/h = 5$  при  $\theta_0 = 40\%$ .

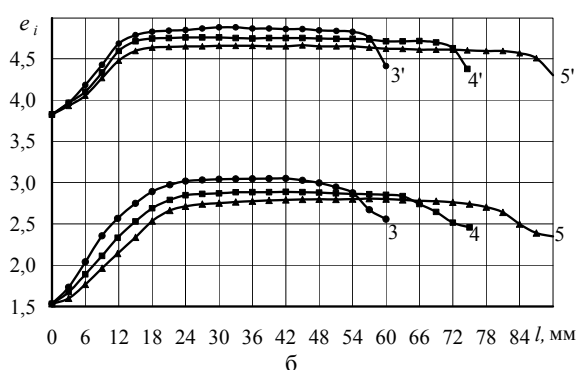


Рис. 4. Зависимость средней величины деформации твердой фазы от исходной пористости и размеров заготовки после РКУП: 1 –  $\theta_0 = 40\%$ ; 2 –  $\theta_0 = 10\%$

Исследование микроструктуры в центральной области медных порошковых заготовок после РКУП показало, что средняя величина зерна меди уменьшилась с 7–9 мкм до 0,4–0,5 мкм при изменении длины заготовки с 30 мм до 90 мм при  $\theta_0 = 40\%$ , и до 0,2–0,3 мкм при  $\theta_0 = 10\%$ , причем наиболее интенсивное измельчение зерна под влиянием сдвиговых деформаций происходило в заготовках длиной 60 мм, с 7-9 мкм до 0,5 мкм при  $\theta_0 = 40\%$ , и до 0,3 мкм при  $\theta_0 = 10\%$  [8].

а

б

в

Рис. 5. Микроструктура центральной зоны образцов после первого – а, второго – б, третьего – в прохода РКУП

**Выводы.** При РКУП порошковых заготовок прямоугольного и квадратного сечения начальной пористостью от 10% до 40%, рационально использовать такие заготовки, у которых после прессования отношение длины к высоте  $l/h$  равно 4, что обеспечивает получение заготовок с равноплотной наноструктурированной центральной областью наибольших размеров, достаточных для изготовления образцов для механических испытаний и заготовок деталей машин под последующую обработку.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов Процессы пластического структурообразования металлов. Минск, «Наука и техника» 1994г.
2. H.S. Kim, S.H. Hong, M.H. Seo Effects of strain hardenability and strain rate sensitivity on the plastic flow and deformation homogeneity during equal-channel angular pressing. *Journal of Materials Research*. Vol. 16, No.3, 2001.
3. H.S. Kim, M.H. Seo, S.H. Hong Finite element analysis of equal-channel angular pressing of strain rate sensitive metals. II *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 130–131, 2002.
4. H.S. Kim, M.H. Seo, S.H. Hong On the die corner gap formation in equal-channel angular pressing. II *Journal of Materials Science and Engineering*. A291, 2000.
5. N. Biba, Lishny, A. Vlasov, S. Stebounov N. Optimal design of assembled and pre-stressed dies by means of numerical simulation. *Proceedings of IMECE*. 2000.
6. V.M. Segal Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 345.
7. А.В. Периг, А.М. Лаптев, А.В. Тышкевич, Е.А. Бондаренко Моделирование процесса равноканального углового прессования: двухпараметрический анализ методом жестких блоков и экспериментальная верификация методом кольцевых сеток. *Обработка материалов давлением: сб. науч. тр. Краматорск. ДГМА*. 2009. №2(21).
8. Л.А. Рябичева, В.В. Смоляк Анализ эволюции микроструктуры порошковой пористой заготовки при РКУ–прессовании. Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у

машинобудуванні: Зб. наук. пр. Луганськ, Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2011. №1 (12).

#### R e f e r e n c e s

1. Segal V.M., Reznikov V.I., Kopylov V.I. *Processes of plastic structure formation in metals* [The processes of plastic structure formation in metals], Minsk: Nauka i tehnika, 1994. – 232 p.
2. Kim H.S., Hong S.H., Seo M.H. Effects of strain hardenability and strain rate sensitivity on the plastic flow and deformation homogeneity during equal-channel angular pressing. II *J. Mater. Res*. Vol. 16, No.3, 2001, pp. 856–864.
3. Kim H.S., Seo M.H., Hong S.H. Finite element analysis of equal-channel angular pressing of strain rate sensitive metals. II *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 130–131, 2002, pp. 497–503.
4. Kim H.S., Seo M.H., Hong S.H. On the die corner gap formation in equal-channel angular pressing. II *Materials Science and Engineering*. A291, 2000, pp. 86–90.
5. Optimal design of assembled and pre-stressed dies by means of numerical simulation / N. Biba, A. Lishny, A. Vlasov, S. Stebounov // *Proceedings of IMECE2000*. – P. 3224–3228.
6. Segal V.M. Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – Vol. 345. – pp. 36–46.
7. Modeling of equal channel angular pressing: two-parameter analysis by the rigid blocks and experimental verification using ring nets A.V. Perig, A. M. Laptev, A. V. Tyshkiewicz, E. A. Bondarenko // *Metal forming, Kramatorsk: DSEA*, 2009, Issue 2 (21). – pp. 40–45.
8. Ryabicheva L.A., Smolyak V.V. Analysis of microstructure evolution of powder porous samples after ECAE-pressing // *Resursozberigauchi tehnologii virobництва ta obrobki tiskom materialiv u mashinobuduvanni: Book of scientific papers*. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Lugansk, Issue 1(13), 2011. – pp. 148–154.

#### Ryabicheva L., Babich I. EVOLUTION OF THE DEFORMATION ZONE AND STRUCTURE OF POWDER BILLETS AT EQUAL- CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

*Results of final and element modeling of equal-channel angular extrusion of powder preparations with counter-pressure are presented. Distributions of deformation of a firm*

*phase are received transformation of the center of deformation when pressing powder preparations of different initial porosity is shown. Influence of RKU-pressing on structurization is considered. The analysis of evolution of a microstructure after the first, second and third passes on the longitudinal section of a sample is made. Features of the received structures in material providing optimization of their properties are considered.*

**Key words:** *equal-channel angular pressing, porous preparation, counter-pressure, deformation microstructure.*

**Рябичева Людмила Александровна** доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и строительства Луганского национального университета имени Владимира Даля.  
**E-mail:** ryabic@gmail.com.

**Lyudmula Ryabicheva** D.Sc (Eng), Associate Professor, Head of the Material and Civil Engineering Department, Vladimir Dalh Lugansk National University.  
**E-mail:** ryabic@gmail.com

**Бабич Ирина Николаевна** аспирант кафедры материаловедения и строительства Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Irina Babich** graduate student Vladimir Dalh Lugansk National University.  
**E-mail:** babichirinikolaevna89@mail.ru

**Рецензент: Витренко В.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 546.26-162

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАССЛОЕНИЕМ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Ракша Е.В., Берестнева Ю.В.,  
Вишнеvский В.Ю., Алемасова Н.В., Глазунова В.А.

## CARBON NANOPARTICLES PRODUCTION BY EXFOLIATION OF THE TRIPLE GRAPHITE COINTERCALATION COMPOUNDS IN LIQUID MEDIA

Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Raksha E.V., Berestneva Yu.V.,  
Vishnevskij V.Yu., Alemasova N.V., Glazunova V.A.

*В работе представлен метод получения углеродных наночастиц (малослойных графенов и наноскроллов) расслоением тройных соединений соинтеркалирования графита в этиловом спирте под действием ультразвука. Микроструктура полученных углеродных наночастиц исследована методом просвечивающей электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** углеродные наночастицы, наноскроллы, графен, тройные соединения соинтеркалирования, просвечивающая электронная микроскопия

**Введение.** Для получения коллоидных дисперсий графена и углеродных наночастиц [1] в качестве предшественников можно использовать как природный или высокоориентированный пиролитический графит, так и различные другие материалы, в структуре которых содержатся графеновые слои, например, соединения интеркалирования графита. Такие соединения образуются при внедрении между слоями кристаллической решетки графита атомов или молекул интеркалантов [2, 3, 4]. При этом в соединениях включения межплоскостные расстояния между соседними слоями графита сильно увеличиваются. Согласно расчетам в рамках теории функционала плотности, внедрение молекулы брома приводит к уменьшению энергии взаимодействия графитовых плоскостей более чем в десять раз [5]. Благодаря этому соединения интеркалирования графита являются перспективными предшественниками углеродных наночастиц. Для расщепления графеновых пачек на индивидуальные листы необходимо преодолеть силы притяжения, существующие между слоями в исходном предшественнике, и стабилизировать углеродные наночастицы. Одним из перспективных и достаточно простых методов для этого является получение суспензий графена и углеродных наночастиц в органических растворителях или в водных растворах под действием ультразвука [1].

**Экспериментальная часть.** В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56 % мас. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в три этапа: кипячением в HCl, обработкой HF и повторным кипячением в HCl. Зольность полученного таким образом обеззоленного графита составила 0,01 % мас.

Синтез соединений соинтеркалирования нитрата графита проводили в термостатируемом реакторе при 20 °С. К навеске графита ГТ-1 добавляли азотную кислоту плотностью  $\rho = 1,505 \text{ г/см}^3$  и перемешивали смесь в течение 10 мин. Затем добавляли органическое вещество – соинтеркалант или обрабатывали нитрат графита последовательно двумя соинтеркалантами в равных по объему количествах. Расходы дымящей азотной кислоты и соинтеркалантов составляли  $0,6 \text{ см}^3$  и  $6 \text{ см}^3$  на 1 г исходного графита, соответственно.

Исследования морфологии и внутренней структуры наночастиц, полученных из соединений соинтеркалирования нитрата графита проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Образцы для микроскопии формировали на покрытых углеродом медных сетках из этанольных дисперсий путем помещения капли дисперсии наночастиц на сетку или нанесением с помощью ультразвукового распылителя. Изображение в виде негативов фиксировали на фотопленку фирмы «AGFA» (CAMERA CE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED). Размеры негатива составляют 70 x 55 мм. После проявления и сушки негативы оцифровывали при помощи сканера CanoScan 8800F (Canon). Картины электронной дифракции для определения кристаллической структуры образца получали путем изменения фокусной площади магнитной линзы.

**Обсуждение результатов.** Наноструктурные углеродные материалы нашли широкое применение в научных исследованиях и промышленности, а в скором времени они войдут в число важнейших промышленных продуктов. В связи с этим существует необходимость поиска оптимальных условий для их препаративного получения. В данной работе предложен подход, делающий возможным масштабирование процессов получения углеродных наночастиц, базирующийся на расслоении частиц соединений интеркалирования графита в жидких средах.

Систематические исследования по синтезу и изучению свойств бинарных соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ), выполненные нами ранее [3, 4], показали возможность, как увеличения, так и уменьшения межслоевого расстояния в соединениях соинтеркалирования нитрата графита по сравнению с исходным нитратом графита. То есть, с помощью варьирования природы соинтеркалантов можно осуществлять регулирование силы межслоевых взаимодействий в образующихся структурах, а последующая обработка ССНГ ультразвуком в жидких средах приведет к образованию углеродных наночастиц.

Для получения углеродных наночастиц расслоением суспензии в растворителе были выбраны образцы нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, а также этилформиатом и этилацетатом. Отметим, что для данных соединений наблюдается реагентное вспучивание частиц при их высушивании без нагревания.

Синтезированные ССНГ диспергировали ультразвуком (42 кГц, 70 Вт) в этиловом спирте в течение 1 ч, далее суспензию наночастиц наносили

на специальную медную сеточку с углеродной подложкой и исследовали микроструктуру полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Следует отметить, что обработка образцов интеркалированного графита спиртами является широко используемым способом расслаивания графитовой матрицы без дополнительного температурного воздействия [6 – 8]. Ввиду того, что данное исследование выполнено, в основном, на соединениях интеркалирования IV и II стадии интеркалирования, трудно было ожидать полного расслоения графитовой решетки на монослойные графеновые частицы, образование которых продемонстрировано ранее [7].

Микрофотографии полученных углеродных наночастиц представлены на рис. 1. Уже при таком, относительно небольшом увеличении, видны графеноподобные частицы, причем края этих частиц во многих случаях подкручены. Обработка ССНГ этиловым спиртом не приводит к полному расслоению графитовой матрицы. В полученных таким образом образцах присутствуют и более плотные (до 100 атомных слоев) непрозрачные частицы. Плоскостные размеры образующихся графеноподобных частиц составляют от 1 до 5 мкм.

Помимо плоскостей толщиной в несколько атомарных слоев с закрученными краями обнаружены частицы, в которых во время проведения исследований образцов в условиях вакуума и воздействия электронного пучка наблюдается вздутие углеродного слоя, возможно в результате испарения интеркаланта между соседними углеродными плоскостями. При этом на поверхности таких частиц наблюдается образование дефектов, выглядящих как разрывы сплошности графенового слоя (рис. 1. – а, б, г).

Рис.1. Микрофотографии (ПЭМ) углеродных наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (а, б), этилформиатом и этилацетатом (в, г) в этиловом спирте

Выдерживание образцов на углеродной подложке при комнатной температуре на воздухе в течение одних суток способствует дальнейшей деструкции частиц и увеличению размеров

дефектов. Образующиеся относительно мелкие частицы имеют удлиненную форму с зазубренными краями (рис. 2.).

Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ) образцов углеродных наночастиц, полученных расслоением в этиловом спирте нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (*а, б, в*), этилформиатом и этилацетатом (*г, д, е*), через 1 сутки после напыления

С увеличением времени выдержки образцов на углеродной подложке при комнатной температуре на воздухе для всей поверхности образцов, где наблюдалась эрозия графитовых плоскостей, характерно образование скроллоподобных частиц (рис. 2.). Для наноскроллов, образовавшихся при расслоении нитрата графита, последовательно

соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом в этиловом спирте была получена микроэлектроннограмма, представленная на рис. 2. – *г*, на которой видны точечные рефлексы. Это свидетельствует о том, что полученные наночастицы находятся в кристаллическом состоянии.

Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) образцов углеродных наночастиц, полученных расслоением в этиловом спирте нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (снято через 7 суток после напыления – *а, б, в*), этилформиатом и этилацетатом (снято через 40 суток после напыления – *г, д*)

Диаметр наночастиц, полученных при расслоении нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, составляет порядка 30 – 90 нм, а длина –

от 100 до 400 нм. Для углеродных наночастиц, полученных из нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом, диаметр равен 390 нм, а длина – от

1500 до 2000 нм. Следует отметить, что в образцах присутствуют скроллы и с меньшими размерами, а относительно крупные графеноподобные частицы без явных признаков дефектов поверхности остаются стабильными, как показано на рис. 3 – в, д.

**Выводы.** Таким образом, методом просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие углеродных наночастиц в продуктах расслоения соинтеркалированных нитратов графита в этиловом спирте. Данный подход может быть перспективным для получения углеродных наночастиц в укрупненных масштабах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Графен: Химические подходы к синтезу и модифицированию / Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров [и др.] // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784 – 804.

2. Dresselhaus M.S. Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Adv. Phys. – 2002. – Vol. 51, Is. 1. – P. 1 – 186.

3. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability / M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, R.D. Mysyk // J. Phys. Chem. Sol. – 2006. – Vol. 67. – P. 1127 – 1131.

4. Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds / M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko [et al.] // Carbon – 2007. – Vol. 45. – P. 2797 – 2800

5. Mild sonochemical exfoliation of bromine-intercalated graphite: a new route towards graphene / E. Widenkvist, D.W. Boukhvalov, S. Rubino [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 112003 – 112009.

6. Some novel attributes of graphene / C.N.R. Rao, A.K. Sood, R. Voggu, K.S. Subrahmanyam // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – Vol. 1. – P. 572 – 580.

7. The Superior Dispersion of Easily Soluble Graphite / J.H. Lee, D.W. Shin, V.G. Makotchenko [et al.] // Small. – 2010. – Vol. 6. – P. 58 – 62.

8. Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphite / E.D. Grayfer, A.S. Nazarov, V.G. Makotchenko [et al.] // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 3410 – 3414

#### R e f e r e n c e s

1. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E., Kim S.J. Graphene: Chemical approaches to the synthesis and modification. Russian Chemical Reviews, 2011, Vol. 80, No 8., pp. 751 – 770.

2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. Adv. Phys., 2002, Vol. 51, Is. 1., pp. 1 – 186.

3. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability. J. Phys. Chem. Sol., 2006, Vol. 67, pp. 1127 – 1131.

4. Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P., N.I. Lazareva, T.E. Konstantinova, I.V. Barsukov, I.G. Prokofiev Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds. Carbon, 2007, Vol. 45, pp. 2797 – 2800.

5. Widenkvist E., Boukhvalov D.W., Rubino S., Akhtar S., Lu J., Quinlan R.A., Katsnelson M.I., Leifer K., Grennberg H., Jansson U. Mild sonochemical exfoliation of bromine-

intercalated graphite: a new route towards graphene. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, Vol. 42., pp. 112003 – 112009.

6. Rao C.N.R., Sood A.K., Voggu R., Subrahmanyam K.S. Some novel attributes of graphene. J. Phys. Chem. Lett., 2010, Vol. 1., pp. 572 – 580.

7. Lee J.H., Shin D.W., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E., Yoo J.H., Yu S.M., Choi J.Y., Kim J.M., Yoo J.B. The Superior Dispersion of Easily Soluble Graphite // Small. – 2010. – Vol. 6. – P. 58 – 62.

8. Grayfer E.D., Nazarov A.S., Makotchenko V.G., Kim S.J., Fedorov V.E. Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphite. J. Mater. Chem., 2011, Vol. 21, pp. 3410 – 3414.

**Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Vishnevskij V.Yu., Alemasova N.V., Glazunova V.A.**

#### CARBON NANOPARTICLES PRODUCTION BY EXFOLIATION OF THE TRIPLE GRAPHITE COINTERCALATION COMPOUNDS IN LIQUID MEDIA

*Obtaining of nanoscrolls and few-layer graphenes by sonication of triple graphite nitrate cointercalation compounds (GNCC) in the ethyl alcohol was investigated. Samples of graphite nitrate sequentially cointercalated with ethyl formate and acetic acid as well as ethyl formate and ethyl acetate were selected as precursors of carbon nanoparticles. Spontaneous bloating of particles for these compounds in their drying process at 20<sup>0</sup>C has been observed. The microstructure of obtained carbon nanoparticles was investigated by transmission electron microscopy. GNCC treatment with ethyl alcohol does not lead to a complete graphite matrix exfoliation. In addition to planes with a thickness of several atomic layers with scrolled edges there were particles in which carbon layers bloating were observed. It was due to boiling of the intercalant between adjacent carbon planes under vacuum and electron beam conditions. There was defects formation on the surface of such particles. Further particles destruction and growing of defects goes in drying process at room temperature. As a result formed nanoparticles looks like nanoscrolls. Large graphene-like particles without visible signs of surface defects can be produced by the method as well.*

**Key words:** carbon nanoparticles, nanoscrolls, graphene, triple graphite cointercalation compounds, transmission electron microscopy

**Савоськин Михаил Витальевич** кандидат химических наук, старший научный сотрудник, директор ГУ «Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко»

**E-mail:** m.savoskin@yandex.ru

**Savoskin Michael Vitalievich** candidate of chemical sciences, senior research fellow, director Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

**E-mail:** m.savoskin@yandex.ru

**Вдовиченко Александр Николаевич** кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам. директора по науке ГУ «Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко»

**E-mail:** vdovychenko@mail.ru



**Vdovichenko Alexander Nikolaevich** candidate of chemical sciences, senior research fellow, deputy director Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** vdovychenko@mail.ru

**Ракша Елена Владимировна** кандидат химических наук, научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»  
**E-mail:** elenaraksha411@gmail.com

**Raksha Elena Vladimirovna** candidate of chemical sciences, research fellow Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** elenaraksha411@gmail.com

**Берестнева Юлия Васильевна** младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»  
**E-mail:** berestnevayuv@mail.ru

**Berestneva Yulija Vasilievna** junior research fellow Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** berestnevayuv@mail.ru

**Вишнеvский Владислав Юрьевич** младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»  
**E-mail:** vishnevskiy.vladislav@yandex.ru

**Vishnevskij Vladislav Yurievich** junior research fellow Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** vishnevskiy.vladislav@yandex.ru

**Алемасова Наталья Витальевна** кандидат химических наук, научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»  
**E-mail:** nv.alemasova@yandex.ru

**Alemasova Natalya Vitalievna** candidate of chemical sciences, research fellow Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** nv.alemasova@yandex.ru

**Глазунова Валентина Александровна** научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
**E-mail:** glasunova-2007@rambler.ru

**Glazunova Vasentina Alexandrovna** research fellow Public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin»  
**E-mail:** glasunova-2007@rambler.ru

**Рецензент: Дрозд Г.Я.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 21.03.2017*

УДК 621.325

## ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Санникович Д.Д., Марончук И.И.

## LABORATORY TECHNOLOGY FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS FROM THE LIQUID PHASE

Sanikovich D.D., Maronchuk I.I.

*В работе рассмотрены основы получения наноструктур методом жидкофазной эпитаксии с импульсным охлаждением подложки. Разработана лабораторная технология выращивания наногетероэпитаксиальных структур методом жидкофазной эпитаксии с импульсным охлаждением подложки включающая в себя: технологическую схему проведения процесса изготовления наноструктур с квантовыми точками из жидкой фазы; четыре структурные схемы получения наноструктур с квантовыми точками и технический регламент их реализации; технологические подходы подготовки к процессам выращивания основных и вспомогательных материалов, а так же технологического оборудования; методики проведения измерений свойств полученных материалов на измерение удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом, на измерение спектральных зависимостей фотолюминесценции, на измерение структурных свойств полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии; методику химической подготовки пластин кремния к процессам получения наноструктур с квантовыми точками.*

**Ключевые слова:** жидкофазная эпитаксия, наноструктуры, квантовые точки, лабораторная технология.

**Введение.** Мировой рынок солнечной фотоэнергетики (ФЭ) растет с 2005г. в среднем на 40% в год. Это гораздо больше, чем для любой другой отрасли промышленности [1]. По пессимистическим оценкам с 2017г. ежегодное производство солнечных электростанций будет составлять 50 ГВт, а по оптимистичным оценкам 90 ГВт. Ожидается, что в ближайшие 20 лет солнечная ФЭ, создаст более 2 млн. рабочих мест, сократит выбросы парниковых газов в атмосферу на 350 млн. тонн CO<sub>2</sub>, что эквивалентно остановке 140 угольных электростанций. Общая мощность солнечной ФЭ до 2030 г. превысит 650 ГВт [2,3].

Общая мощность солнечных электростанций в России на сегодня (не считая солнечных станций установленных в Крыму) составляет чуть более 60 МВт. В Китае на конец 2015 года энергия, получаемая от солнечного света, составила 43 ГВт,

что в 700 раз больше, чем в нашей стране. В России в ближайших планах реализация строительства солнечных электростанций суммарной мощностью более 900 МВт [4].

Несмотря на бурное развитие солнечной ФЭ, себестоимость производства электроэнергии на солнечных электростанциях остается одной из самых высоких среди альтернативных способов генерации. Согласно открытым данным Open EI Transparent Cost Database стоимость производства электроэнергии на фотоэлектрических станциях намного превосходит другие источники генерации: в среднем на треть — тепловую солнечную электроэнергетику, в 2 раза — континентальную ветровую и 4-5 раз — все остальные виды. Однако, в последние несколько лет отмечается снижение себестоимости электроэнергии, производимой солнечными ФЭП. Так, за 2008-2015 годы минимальная стоимость снизилась с 0,21 до практически 0,10 долл./кВт·ч., при средней стоимости электроэнергии получаемой ТЭС и АЭС порядка 0,05 долл./кВт·ч [3].

Поэтому любые технологические решения способные понизить стоимость солнечной энергии приблизив ее и сделав более дешевой, чем энергия, генерируемая классическими методами, являются весьма актуальными.

Цель нашей работы заключалась в разработке лабораторной технологии выращивания наногетероэпитаксиальных структур (НГЭС) с квантовыми точками (КТ) на основе полупроводниковых соединений III-V перспективных для производства высокоэффективных солнечных элементов, используя наши предыдущие наработки. При этом решали задачи связанные с: изучением возможностей процессов выращивания и модернизации технологического оборудования при получении НГЭС с КТ методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) с импульсным охлаждением подложки (ИОП); разработкой лабораторной

технологии изготовления НГЭС с КТ методом ЖФЭ с ИОП; разработкой методик измерения свойств НГЭС с КТ методами: зондовой микроскопии, изучения спектральных зависимостей фотолуминесценция (ФЛ), измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом; разработкой методики химической подготовки поверхности кремниевых пластин к процессам получения на них НГЭС с КТ.

**Эксперимент.** Используемый нами метод выращивания НГЭС с массивами КТ при импульсном изменении температуры подложки основан на процессах кристаллизации и растворения твердого тела в жидкой или газовой фазе [5-9].

Область исследования относится к нанотехнологическим процессам, и разработанные технологии могут быть использованы для получения различных полупроводниковых НГЭС с массивами КТ.

Эпитаксиальные НГЭС с массивами КТ относятся к наноразмерным образованиям, которые формируются на монокристаллической подложке матричного (как правило, широкозонного) материала, с выращенным на ней буферным слоем этого же материала, и массивов КТ другого (узкозонного) материала, разделенных наноразмерными слоями матричного или другого (широкозонного) материала.

Сущность используемого нами способа получения эпитаксиальных структур из жидкой фазы заключается: в нагреве раствора-расплава до температуры насыщения; приведение его в контакт с рабочей поверхностью подложки, нагретой до такой же температуры; приведение поверхности подложки, противоположной рабочей, в контакт с теплопоглопителем; проведение кристаллизации многослойных эпитаксиальных структур при использовании растворов-расплавов различного состава путем многократного создания на рабочей стороне подложки импульсов охлаждения величиной, длительностью и скоростью нарастания переднего фронта в интервалах  $(0,5-15)^\circ\text{C}$ ,  $(5 \times 10^{-2} \div 5)$  сек.,  $(5 \div 0,5) \times 10^3$  град./сек соответственно; кристаллизацию массивов КТ из растворенных материалов с постоянными решеток отличающихся более чем на 0,6% от постоянных решеток монокристаллических материалов, на которых они наращиваются.

Суть используемого метода ЖФЭ с ИОП состоит в том, что на тыльную поверхность подложки, которая находится лицевой поверхностью в контакте с насыщенным раствором-расплавом при данной температуре  $T$ , помещается теплопоглотитель, температура которого  $T_p$  меньше температуры подложки на величину  $\Delta T = T - T_p$ . Через некоторое время  $\tau \approx 10^{-3} \div 10^{-1}$  сек, определяющее длительность импульса охлаждения подложки, теплопоглотитель принимает температуру подложки. За время  $\tau$  на лицевой поверхности

подложки происходит кристаллизация нанослоя или массива КТ.

В связи с различием постоянных решеток материала КТ и материала, на поверхности которого наращиваются массивы КТ, в начальной стадии формируется сплошной «смачивающий» слой по механизму Странского-Крастанова, с ростом толщины которого в нем возникают периодические механические напряжения с максимумами в середине периода нониуса совершенного строения на гетерогранице. Таким образом, плотность КТ лимитируется в основном периодом нониуса совершенного строения. Наличие растворителя в процессе релаксации импульса охлаждения приводит к формированию структурно-совершенных КТ, т.к. в процессе низкого пересыщения происходит «залечивание» структурных дефектов в растущих КТ в связи с тем, что процесс их формирования происходит в условиях близких к динамическому равновесию. При дальнейшей релаксации импульса охлаждения «смачивающий» слой в промежутке между КТ растворяется.

Затем массив КТ зарастивается наноразмерным слоем матричного материала (спейсерным слоем).

Спейсерные слои выращиваются толщиной, которая обеспечивает туннельный переход носителей заряда от КТ одного массива, расположенного параллельно поверхности подложки, к КТ другого массива, т.е. по вертикально-связанным КТ. Расположение сверхрешеток с вертикально-связанными КТ в области  $p-n$  перехода, приводит к разделению электростатическим полем  $p-n$  перехода генерируемых в КТ носителей заряда.

Многократное последовательное повторение стадий выращивания массивов КТ, зарощенных спейсерными слоями различного типа проводимости, позволяет сформировать многослойную  $p-n$  НГЭС с КТ. В качестве матричного материала планируем использовать широкозонные полупроводники как Si и III-V такие как GaAs и GaP, а для получения квантовых точек узкозонные полупроводники такие как InAs и Ge.

Метод ЖФЭ с ИОП из растворов-расплавов позволяет получать НГЭС с массивами КТ, не содержащие «смачивающих» слоев в промежутках между КТ.

При этом осуществляется выращивание многослойной структуры в одном технологическом процессе, содержащей наноразмерные слои и массивы КТ различной толщины, что достигается путем использования теплопоглотителя, растворов-расплавов различного состава и различных импульсов охлаждения на рабочей поверхности подложки.

Используемый нами метод выращивания НГЭС в процессе ЖФЭ при ИОП позволяет получать массивы КТ не содержащих упруго-напряженных «смачивающих» слоев в промежутках между КТ,

что позволяет осуществлять процесс формирования КТ в условиях близких к равновесию и, тем самым, выращивать структуры с минимальными генерационно-рекомбинационными токами, а это способствует возможности получения как высокоэффективных КФЭП с КТ с эффективностью более 30%, так и других приборов электронной техники с улучшенными характеристиками [10].

**Результаты и их обсуждение.** Для реализации целей нами выращивались НГЭС с КТ на модернизированном оборудовании и оснастке описанной в наших предыдущих работах [6-9] по следующим разработанным нами 4 структурным схемам:

1. Подложка *n*-типа GaAs толщина 300 мкм – буферный слой *n*-типа GaAs толщина 100 нм – сверхрешетка (массивы КТ InAs - спейсерные слои *n*-типа GaAs) – толстый слой *n*-типа GaAs толщина 100 нм – толстый слой *p*-типа GaAs толщина 100 нм – сверхрешетка (массивы КТ InAs - спейсерные слои *p*-типа GaAs) – слой для оптического окна Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As *p*-типа толщина 10-30 нм – толстый подконтактный слой *p*-типа GaAs толщина 100 нм – охлаждающий раствор-расплав, содержащий более 10 ат.% Al.

2. Подложка *n*-типа Si толщина 300 мкм – буферный слой *n*-типа GaP толщина 100 нм – сверхрешетка (массивы КТ Ge - спейсерные слои *n*-типа GaP легированный Te) ~ 40 нм (по 6 слоев) –

слой *n*-типа GaP легированный Te толщина 20 нм – слой *p*-типа GaP легированный Zn толщина 20 нм – сверхрешетка (массивы КТ Ge - спейсерные слои *p*-типа GaP легированные Zn) ~ 40 нм (по 6 слоев) – толстый подконтактный слой *p*-типа GaP толщина 80 нм.

3. Подложка *n*-типа Si толщина 300 мкм – буферный слой *n*-типа GaP толщина 100 нм – сверхрешетка (массивы КТ Ge - спейсерные слои *n*-типа GaP легированный Te) ~ 40 нм (по 6 слоев) – сверхрешетка (массивы КТ Ge - спейсерные слои *p*-типа GaP легированные Zn) ~ 40 нм (по 6 слоев) – толстый подконтактный слой *p*-типа GaP толщина 80 нм.

4. Подложка *n*-типа GaAs толщина 300 мкм – буферный слой *n*-типа GaAs толщина 100 нм – сверхрешетка (массивы КТ - спейсерные слои *n*-типа InAs) ~ 40 нм (по 6 слоев) – сверхрешетка (массивы КТ Yb - спейсерные слои *p*-типа InAs) ~ 40 нм (по 6 слоев) – толстый слой *p*-типа GaAs толщина 100 нм

Для получения НГЭС с КТ по вышеупомянутым структурным схемам, методом ЖФЭ с ИОП была разработана и обоснована лабораторная технологическая схема проведения процесса, представленная на рисунке 1, был использован и учтен опыт ранее проведенных работ в этом направлении [10].

Рис. 1. Лабораторная технологическая схема проведения процесса выращивания НГЭС с КТ методом ЖФЭ с ИОП

Условно схему можно разбить на пять технологических групп: подготовку исходных материалов, технологической оснастки и установки к процессу получения НГЭС с КТ; подготовку исходных пластин к процессам выращивания; проведение процесса получения буферных слоев; проведение процесса получения НГЭС с КТ; контроль качества и параметров исходных материалов и выращенных НГЭС с КТ.

К первой технологической группе можно отнести работы связанные с подготовкой материалов для изготовления твердых растворов-расплавов, а именно порционное разделение исходных материалов, обезжиривание и химическая обработка с целью очистки от поверхностных загрязнений, тщательная отмывка, сушка, изготовление навесок. Подготовка готовых твердых растворов к повторному использованию, путем их химической обработки, отмывки и сушки. Подготовка графитовой и кварцевой оснастки к процессу эпитаксии, сбор теплового узла установки, вакуумирование его и отжиг заранее подготовленной оснастки. Набивка баллонов необходимыми в процессе технологическими газами.

Ко второй технологической группе можно отнести подготовку пластин к процессу эпитаксии, а именно, их химико-механическую и химико-динамическую полировки с дальнейшей тщательной промывкой и сушкой. В процессе работы разработана методика химической подготовки пластин кремния к процессам получения НГЭС с КТ.

Третья технологическая группа включает в себя процесс выращивания буферных слоев на исходной подложке, уже в начале проведения полного цикла технологического процесса выращивания НГЭС с КТ.

Четвертая технологическая группа включает в себя сам процесс выращивания НГЭС с КТ по технологическим схемам, обеспечивающим получение материалов с необходимыми, заданными свойствами [10].

Контроль качества и параметров исходных материалов и выращенных НГЭС с КТ входит в пятую технологическую схему, в нее же входит и подготовка образцов к процессам исследования их свойств. В проводимой НИР полученные образцы исследовали методами оптической и зондовой микроскопии на микроскопе МИИ-4 и мультимикроскопе СММ-2000, на установке «ПИУС»-1М с целью контроля их удельного сопротивления, а также измерением спектральных зависимостей ФЛ на наборе спектральной аппаратуры на базе монохроматоров МДР-41. Разработаны методики проведения измерений свойств полученных материалов на установке «ПИУС» -1УМ-К (измерение удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом), на комплекте спектральной аппаратуры

на базе монохроматоров МДР-41 (измерение спектральных зависимостей ФЛ), на мультимикроскопе СММ-2000 (измерение структурных свойств полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии).

Стадии выращивания НГЭС с КТ для СЭ на подложке GaAs или Si *n*-типа проводимости для всех четырех структурных схем разбили на следующие пункты:

1. Выращивание буферного слоя (GaAs или GaP), *n*-типа проводимости на подложке GaAs или Si *n*-типа проводимости;

2. Выращивание многослойной структуры, состоящей из слоев массивов квантовых точек (InAs, Ge, Yb), зарощенных спейсерными слоями матричного материала (GaAs, InAs или GaP) *n*-типа проводимости;

3. Выращивание толстого слоя GaAs или GaP *n*-типа проводимости (для 1 и 2 структурных схем);

4. Выращивание толстого слоя GaAs или GaP *p*-типа проводимости (для 1 и 2 структурных схем);

5. Выращивание многослойной структуры, состоящей из слоев массивов квантовых точек (InAs, Ge, Yb), зарощенных спейсерными слоями матричного материала (GaAs, InAs или GaP) *p*-типа проводимости;

6. Выращивание слоя Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As или GaP *p*-типа проводимости толщиной 10-30 нм для оптического окна (для 1 структурной схемы);

7. Выращивание подконтактного слоя GaAs или GaP *p*-типа проводимости толщиной до 100 нм;

8. Нанесение охлаждающего раствора-расплава, содержащего более 10 ат. % Al для формирования качественной поверхности подконтактного слоя (для 1 структурной схемы).

Аналогичные стадии использовали при получении наногетероструктур с КТ на подложках *p*-типа проводимости, но при этом вместо слоев *n*-типа проводимости выращивали слои *p*-типа проводимости, а вместо слоев *p*-типа проводимости выращивали слои *n*-типа проводимости.

Количество импульсов холода позволяет создавать слои различной толщины. Например в проводимых нами процессах мы использовали  $\Delta T$  теплопоглотителя равной 5°C, что дает возможность в процессе использования разового импульса холода получать слои порядка 8 нм [10].

По разработанной лабораторной технологии выращены экспериментальные образцы НГЭС с КТ на основе полупроводниковых соединений III-V и с КТ из германия, антимонида галлия и металлического итербия в процессе структурного фазового перехода металл-полупроводник на подложках арсенида галлия и кремния. Получены образцы, как с незарощенными КТ, так и полностью сформированные по вышеописанным структурным схемам. Проведен комплекс исследований материалов при различных стадиях процесса получения наноструктур. Морфологию поверхности

структур изучали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Размеры квантовых точек, полученные из анализа методом атомно-силовой микроскопии изображения в результате исследований образцов структур с незарощенными КТ на мультимикроскопе СММ-2000, анализ спектральных зависимостей ФЛ, полученных образцов, на комплексе спектральной аппаратуры на базе монохроматоров МДР-41. В [10] отображено, что полученные образцы имеют хорошую воспроизводимость, и улучшенные характеристики в сравнении с образцами, полученными до оптимизации технологического оборудования и технологического регламента.

**Заключение.** Разработана лабораторная технология выращивания НГЭС с КТ из жидкой фазы включающая: технологическую схему проведения процесса изготовления НГЭС с КТ методом ЖФЭ с ИОП; четыре структурные схемы получения НГЭС с КТ и технический регламент их реализации; технологические подходы подготовки к процессам выращивания основных и вспомогательных материалов, а так же технологического оборудования; методики проведения измерений свойств полученных материалов на установке «ПИУС» -1УМ-К, комплекте спектральной аппаратуры на базе монохроматоров МДР-41, на мультимикроскопе СММ-2000; методику химической подготовки пластин кремния к процессам получения НГЭС с КТ.

#### Л и т е р а т у р а

1. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2012 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2012 45
2. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2013 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2013 58
3. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2014 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2014 50
4. И.А. Гречухина, О. В. Кудрявцева, Е. Ю. Яковлева Экономика региона. 2016 12 4 1167–1177
5. І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, І.І. Марончук. Спосіб вирощування епітаксійних наногетероструктур з масивами квантових точок, Патент України UA № 94699 Кл. С 30В 19/00, С 30В 29/00, Н 01L 21/20. замов. 20.09.2010; опуб. 10.06.2011, Бюл. №5.
6. І.Є. Марончук, І.І. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, С.Ю. Быковский. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, збірник наукових праць, 10 №1(2012) 77-88
7. S.Y. Bykovsky, S.V. Bondarec, I.I. Maronchuk A.A. Velchenko. TEKA, Polish academy of sciences. UEER, 14 No.1(2014) 154 - 163
8. D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 558 (2014) 012049
9. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 700 (2016) 012043.
10. І.І.Марончук, С.В. Бондарец, І.Є.Марончук, Д.Д. Санікович, П.В.Потапков, А.С. Черкашин Получение НГЭС с КТ для высокоэффективных приборов полупроводниковой энергетики. Промежуточный, 1-этап. ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Севастополь, 2015 № ГР 115042010036, № 3868 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2015/702 78

#### R e f e r e n c e s

1. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2012 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2012 45
2. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2013 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2013 58
3. A. Jeger-Waldau PV Status Report 2014 Luxembourg: Publications Office of the European Union 2014 50
4. I.A. Grechukhina, O. V. Kudryavtseva, Ye. YU. Yakovleva Экономика региона. 2016 12 4 1167–1177
5. І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, І.І. Марончук Sposib viroshchuvannya epitaksiynikh nanogeterostuktur z masivami kvantovikh tochok. Patent Ukraini UA № 94699 Kl. S 30V 19/00. S 30V 29/00. N 01L 21/20. zamov. 20.09.2010; opub. 10.06.2011. Byul. №5.
6. І.Є. Марончук, І.І. Марончук, Т.Ф. Кулютькіна, С.Ю. Быковский. Nanosistemi. nanomateriali. nanotekhnologii. zbirnik naukovikh prats, 10 №1(2012) 77-88
7. S.Y. Bykovsky, S.V. Bondarec, I.I. Maronchuk A.A. Velchenko. TEKA, Polish academy of sciences. UEER, 14 No.1(2014) 154 - 163
8. D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 558 (2014) 012049
9. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I.I. Maronchuk, I.E. Maronchuk, D.D. Sanikovich. Journal of Physics: Conference Series, 700 (2016) 012043.
10. І.І.Марончук, С.В. Бондарец, І.Є.Марончук, Д.Д. Санікович, П.В.Потапков, А.С. Черкашин Polucheniyе NGES s KT dlya vysokoeffektivnykh priborov poluprovodnikovoy energetiki. Provezhutochnyy, 1-etaп. Sevastopol'skiy gosudarstvennyy universitet, Sevastopol', 2015 № GR 115042010036, № 3868 v ramkakh bazovoy chasti gosudarstvennogo zadaniya v sfere nauchnoy deyatel'nosti po Zadaniyu № 2015/702 78

#### Sanikovich D.D., Maronchuk I.I.

#### LABORATORY TECHNOLOGY FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS FROM THE LIQUID PHASE

*In the work the fundamentals of obtaining nanostructures by liquid-phase epitaxy with pulsed cooling substrate are considered. A laboratory technology was developed for growing nanoheteroepitaxial structures by liquid-phase epitaxy with pulsed cooling substrate. The technology includes: a technological scheme for the process of manufacturing nanostructures with quantum dots from the liquid phase; four structural schemes for obtaining nanostructures with quantum dots and technical regulations for their implementation; technological approaches of preparation for the processes of growing basic and auxiliary materials and technological equipment; methods of measuring the properties of the materials obtained for the measurement of the specific electrical resistance, measuring the spectral dependences of photoluminescence, measuring the structural properties of the samples obtained by atomic force microscopy; method of chemical preparation of silicon wafers to the processes of obtaining nanostructures with quantum dots.*

**Keywords:** liquid phase epitaxy, nanostructures, quantum dots, laboratory technology.

---

**Санникович Дарья Дмитриевна**, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории Прикладной физики и нанотехнологий в энергетике Севастопольского государственного университета.  
**E-mail:** sanikovichd@mail.ru

**Марончук Игорь Игоревич**, к.т.н., заведующий научно-исследовательской лабораторией Прикладной физики и нанотехнологий в энергетике Севастопольского государственного университета.  
**E-mail:** igimar@mail.ru

**Daria Sanikovich** researcher of Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Power Engineering Sevastopol State University  
**E-mail:** sanikovichd@mail.ru

**Igor Maronchuk** cand. sc., head of Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Power Engineering Sevastopol State University  
**E-mail:** igimar@mail.ru

**Рецензент: Старченко В.Н.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

УДК 535.015; 535-92; 535.372

## ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КАК КРИТЕРИЙ ВЫБОРА МОДЕЛИ СЛОЯ $CN_x : Eu_y O_z$ НА $SiO_2$

Свиридов В.В., Шемченко Е.И., Вербенко И.А., Павелко А.А.

## ELLIPSO-METRIC IMAGE AS A SELECTION CRITERION OF A MODEL OF THE $CN_x : Eu_y O_z$ LAYER ON $SiO_2$

Sviridov V.V., Shemchenko E.I., Verbenko I.A., Pavelko A.A.

*Методами эллипсометрии и микроскопии исследован слой  $CN_x : Eu_y O_z$  на  $SiO_2$ . Образец изготовлен в плазме планарного магнетрона постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. Выявлены сложные распределения показателя преломления, поглощения и толщины. Результаты исследования подтвердили прогноз о целесообразности использования эллипсометрического изображения в качестве критерия выбора модели слоя.*

**Ключевые слова:** эллипсометрия, эллипсометрическое изображение, алмазоподобный слой, эллипсометрическая модель, градиентная оптика, микроскопия, редкоземельный элемент, люминесценция, лазер.

Среди технологий наноустройств и микросистемной техники, входящих в перечень критических технологий, реализуются программы исследования физико-технических основ и принципов создания оптико-информационных систем для видимого, инфракрасного и миллиметрового диапазона длин волн.

Исследование различных материалов, легированных  $Ln^{3+}$ , актуально вследствие создания светоизлучающих приборов для различных областей спектра. В частности, изучается возможность построения излучающей или переизлучающей алмазоподобной полосковой структуры, активированной ионами  $Eu^{3+}$ , для изделий оптоэлектроники квантовых вычислительных систем. Такие материалы могут быть использованы одновременно в качестве как отдельных элементов, например, кубитов и полосковых лазеров, так и сразу в виде единого твердотельного комплекса кубит-лазер [1].

При создании и усовершенствовании приборов оптоэлектроники различного функционального назначения, где используются оптические системы с градиентными и волоконно-оптическими

элементами, возникает проблема неразъемных соединений.

Большая чувствительность поляризационных характеристик отраженного света к наличию градиентов оптических параметров позволяет использовать эллипсометрический метод для контроля образца [2–6].

Отображающая эллипсометрия объединяет в себе высокое разрешение оптической микроскопии с возможностью эллипсометрических измерений оптических параметров тонких слоев [7]. Такая комбинация представляется актуальной для широкого спектра применений. Здесь можно выделить такие важные задачи, как диагностика топологии оптических свойств образцов и обнаружение дефектов поверхности, невидимых с помощью оптической микроскопии. С помощью отображающего эллипсометра можно исследовать целые микрочипы без использования красителей, требуемых традиционной флуоресцентной микроскопией.

Цель работы состоит в экспериментальном обосновании применения эллипсометрического изображения в качестве критерия выбора модели слоя  $CN_x : Eu_y O_z$  на  $SiO_2$ .

Алмазоподобные пленки  $CN_x : Eu_y O_z$  получены на серийной вакуумной установке методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в азотной атмосфере. Был применен планарный магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использован графит, на котором располагали примесь в виде порошкообразного оксида европия.

Углеродную мишень стравливали тлеющим разрядом для удаления загрязненных поверхностных слоев. Порошкообразный оксид европия подвергали температурному воздействию



для удаления абсорбированной воды, что контролировалось методами рентгеноструктурного анализа.

В качестве подложки слоя использованы пластины из кварца марки КУ-1, обработанные в условиях производства по стандартной технологии не хуже 14-го класса чистоты обработки поверхности с волнистостью не более двух интерференционных колец, что контролировалось стеклянным стандартом.

Одна из сторон каждой пластин была частично заматована с неоптимизированной шероховатостью, но так, что диаграмма направленности рассеянного отраженного света на базе оптической установки не подсвечивала образец. Финальную очистку поверхности подложки (непосредственно перед процессом выращивания пленки) осуществляли азотной плазмой тлеющего разряда.

При напылении использован экран, что позволило контролировать топографию подложки и провести ступенчатое нанесение слоя разной толщины в одну операцию синтеза.

Пленки выращивали при стабильном токе магнетрона и напряжении разряда в атмосфере азота при температуре подложки не более 340 К.

Ранее нами сообщалось о сохранении валентности европия после окончания всех процессов в плазме магнетрона, что контролировалось методами микролюминесцентного анализа. В спектрах люминесценции  $CN_x : Eu_yO_z$  наблюдаются изменения по сравнению со спектрами  $Eu_2O_3$  (рис. 1). Последнее детально не анализировалось.

Рис. 1. Экспериментальные спектры люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  в соединениях  $Eu_2O_3$  и  $CN_x : Eu_yO_z$  при 300 К

Спектральный анализ проводился на спектрофлуориметре, собранном на базе серийного люминесцентного микроскопа. Применялась оригинальная фотометрическая насадка, снабженная цифровой камерой и голографической решеткой.

Возбуждение люминесценции осуществлялось через фильтры лампой накаливания с кварцевой колбой в фиолетовые полосы поглощения ионов  $Eu^{3+}$ .

В оптике тонких слоев используется теория, в которой рассматриваются две модели: первая модель — модель одного слоя на атомарно чистой поверхности; вторая модель — модель большого количества слоев на атомарно чистой поверхности. Модели предполагают, что слои системы однородны, изотропны, имеют строго параллельные границы и бесконечную протяженность по площади, т. е. вариации поля в этих направлениях отсутствуют. Окаймляющие среды также предполагаются однородными и изотропными. Зондирующее излучение считается таким, что оно описывается плоской линейно-поляризованной монохроматической волной с фронтом бесконечной ширины. Угол преломления в  $j$ -ом слое связан с

углом падения излучения соотношением Снеллиуса. В рамках таких моделей оптические свойства структуры полностью определяются заданием оптических параметров (комплексным показателем преломления и толщиной слоев).

На практике при эллипсометрических измерениях и спектрофотометрических измерениях нормального отражения большой трудностью является определение модели.

В рамках однослойной модели спектрофотометрический метод нормального отражения позволяет определить толщину и оптические постоянные слоя по экспериментально измеренному спектральному коэффициенту отражения  $\rho(\lambda)$  системы слой-подложка. Формула для коэффициента отражения системы слой-поверхность подложки при нормальном зондировании, полученная с учетом многолучевой интерференции в слое, имеет следующий вид:

$$\rho(\lambda) = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_2 d_2\right)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_2 d_2\right)}, \quad (1)$$

где  $r_{12}$ ,  $r_{23}$  — амплитудные коэффициенты отражения границ раздела воздух-слой и слой-подложка. Графики, соответствующие формуле (1) при  $n_2 > n_3$  и  $n_2 < n_3$ , приведены на рис. 2.

Фактически речь идет о решении уравнения эллипсометрии для углов падения близких к нулю. Здесь  $\rho_{\text{под}}$  — коэффициент отражения чистой поверхности подложки. Измеряя длины волн ( $\lambda_m, \lambda_{m+1}$ ), соответствующие двум экстремумам  $\rho(\lambda)$ , и значение экстремума  $\rho_m$ , можно определить параметры прозрачного слоя по следующим формулам:

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{\rho_m}}{1 - \sqrt{\rho_m}}}; \quad d_2 = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{4n_2(\lambda_{m+1} - \lambda_m)},$$

где  $\rho_m = \rho_{\text{min}}$  при  $n_2 < n_3$ ;  $\rho_m = \rho_{\text{max}}$  при  $n_2 > n_3$ .

Такие модельные зависимости спектрального коэффициента отражения должны выполняться для каждого разрешенного элемента поверхности из площади сечения пучка на образце. В действительности этого может и не быть вследствие неоднородности комплексного показателя преломления слоев (и/или их геометрии). Последнее обстоятельство дает возможность судить о величине и характере неоднородности слоев по спектрофотометрическим кривым коэффициентов отражения.

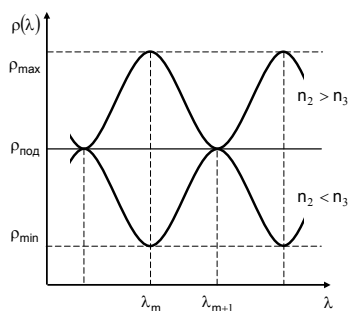


Рис. 2. Теоретическая спектральная зависимость коэффициента отражения монослоя на некоторой подложке

Оптические исследования были проведены на оптической установке для эллипсометрических и спектрофотометрических измерений. Установка позволяет выполнять сканирование по поверхности образца, по углу падения и по спектру.

На рис. 4 приведен результат численного моделирования спектральной зависимости коэффициента отражения монослоя  $\text{CN}_x : \text{Eu}_y \text{O}_z$  на подложке  $\text{SiO}_2$ , а на рис. 5 — экспериментальная зависимость.

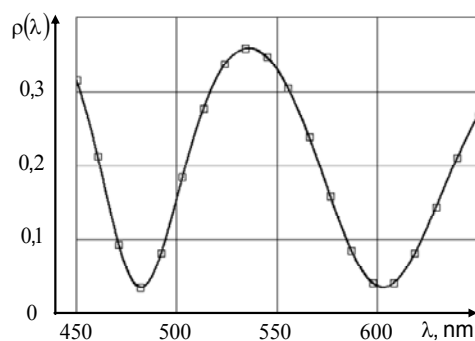


Рис. 4. Численное моделирование спектральной зависимости коэффициента отражения монослоя  $\text{CN}_x : \text{Eu}_y \text{O}_z$  на подложке  $\text{SiO}_2$

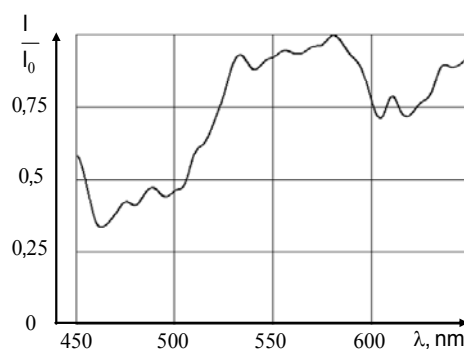


Рис. 5. Экспериментальная спектральная зависимость коэффициента отражения слоя  $\text{CN}_x : \text{Eu}_y \text{O}_z$  на подложке  $\text{SiO}_2$

Из практики оптической промышленности известно, что полученный вид спектральной зависимости коэффициента отражения при нормальном падении указывает на наличие многослойной неперидической системы. Кроме того, «негладкость» экспериментальной кривой свидетельствует о присутствии в такой системе образований с размерами, сравнимыми с длиной волны света.

В основе метода отображающей (обзорной) эллипсометрии лежит нулевая схема эллипсометрических измерений. Изображение формируется в условиях наибольшего эллипсометрического контраста, обеспечивающего высокую чувствительность к изменению оптических и структурных свойств поверхности образца.

В области отображающей (обзорной) эллипсометрии в качестве фотоприемного устройства используются широкоформатные матрицы. Дело в том, что традиционная эллипсометрия работает с использованием широких зондирующих пучков диаметром один миллиметр и более, что не позволяет проводить измерения поверхности микроструктур и локальных объектов.

Обработка и отображение результатов анализа поверхности образца представляет собой карту распределения искомых параметров (рис. 6).

Технические решения отображающих эллипсометров позволяют осуществлять разрешение по площади образца 10 мкм ; диапазон измеряемых толщин слоев до 10 000 нм ; чувствительность к изменению толщины слоя 0,1 нм ; разрешение по площади изображения не хуже 1280×1024 пиксел ; размер пиксела не более 5,2×5,2 мкм ; размер зондируемой области 10×20 мм .

Отображающая эллипсометрия объединяет в себе высокое разрешение оптической микроскопии с возможностью эллипсометрических измерений оптических параметров тонких пленок.

Задача выделения неразличимых областей слабоконтрастных изображений имеет большое прикладное значение. Ключевой проблемой для осуществления чувствительной сегментации является формирование нового пространства признаков на основе анализа локального контраста его элементов.

Рис. 6. Экспериментальный график распределения отражающей способности вблизи главного угла (изолинии коэффициента серости)

Одним из наиболее востребованных направлений современных информационных технологий, которое затрагивает, в той или иной степени, все области техники, является обработка цифровых изображений. Они все чаще используются для представления информации для обнаружения и идентификации малоразмерных объектов. В частности, эллипсометрические методы измерений обладают наибольшей чувствительностью к вариациям оптических параметров тонкослойных покрытий.

Изображения полученные с помощью цифровой камеры представимы матрицами, задающими координаты их точек — пикселов. Каждый элемент возвращаемой матрицы соответствует пикселу исходного изображения и имеет значение кода плотности черного цвета. Над матрицей изображения могут выполняться все доступные для матриц преобразования.

Физически (применение микрообъективов) и программно можно из матрицы выделить подматрицу меньшего размера. Программно можно выделить из общего массива несколько массивов, несущих информацию отдельно по каждому из них.

Никаких преобразований (например, вейвлет-обработки и компрессии изображения) не требуется.

Рис. 7. Экспериментальные зависимости эллипсометрических параметров для трех пикселов эллипсометрического изображения для слоя  $CN_x : Eu_y O_z$  на  $SiO_2$  ( $\lambda = 0,632$  мкм )

Задачи отражения от неровных поверхностей делятся, прежде всего, на прямые и обратные. Прямая задача — определение параметров отраженного электромагнитного излучения для поверхности, для которой высота, форма, плотность и закон распределения неровностей известны. Обратная задача — это нахождение параметров неровной поверхности по измеренным поляризационным характеристикам отраженного сигнала.

В любом случае, если поверхность статистически неоднородна, то необходимо решить задачу ее описания, т. е. выбрать достаточное число параметров, однозначно ее описывающих [8, 9]. Способы решения обратной задачи эллипсометрии делятся на два класса: а) аналитические на основе формул Френеля, учитывающие тип поляризации света; и б) физические, использующие моделирование шероховатой поверхности для установления корреляционной связи между

известными параметрами модели и состоянием поляризации отраженного света.

Работа выполнена с использованием одноволновой многоугловой эллипсометрии на длине волны 0,632 мкм. Решение обратной задачи эллипсометрии проведено для каждого пиксела изображения, полученного от выбранного фрагмента площади образца (рис. 7). Определение координат пиксела осуществлено программно. Выбор фрагмента изображения определен близостью к центру пучка зондирующего излучения.

Для всех расчетов выбрана модель одного однородного слоя на известной подложке. Такой выбор обусловлен целенаправленными действиями при приготовлении образца.

Образец подвергался раскалыванию на две части. Чтобы упростить процедуру поиска решения по сколу одной из частей методами микроскопии оценивалась геометрическая толщина слоя (рис. 8, 9).

Рис. 8. Внешний вид фрагмента поверхности и скола слоя  $CN_x : Eu_yO_z$  на  $SiO_2$ , полученное методами ПЭМ

Рис.9. Распределение показателя преломления для выбранного фрагмента площади образца (решение обратной задачи эллипсометрии)

Спектрофотометрические и эллипсометрические исследования результатов напыления слоя  $CN_x : Eu_y O_z$  на  $SiO_2$  показали, что слой характеризуется сложным распределением показателя преломления. Также имеют место сложные распределения показателя поглощения и толщины.

Последний результат указывает на возможность не использовать «метод секционирования», связанный с послойным стравливанием слоев. Также отпадает необходимость применения метода эффективной подложки, связанного с проведением иммерсионных эллипсометрических измерений.

Следует признать, что существующие методы эллипсометрии не снимают в полной мере научно-технических проблем, связанных с определением физико-технических характеристик элементов градиентной оптики по поляризационно-оптическим параметрам отраженного светового пучка, учитывающих влияние поляризационно-оптических свойств неоднородного слоя.

Метод отображающей эллипсометрии дает возможность получать экспресс-анализ распределения оптических параметров данного образца при выбранных режимах синтеза, а эллипсометрическое изображение является критерием выбора модели слоя.

Активный или функциональный слой устройства оптоэлектроники может иметь сложную геометрическую форму и иметь малые размеры по сравнению с рабочей длиной волны излучения. Контролировать такие объекты целесообразно с помощью визуализирующего эллипсометра, позволяющего производить локальные измерения оптических параметров и запись карты их распределения.

Эллипсометрические изображения слабо градиентной области слоев могут дополнять информацию о зоне оптического контакта деталей. Это можно использовать в качестве «обобщенного критерия качества» оптических соединений элементов оптоэлектроники, поскольку их значения определяют характеристики оптического соединения в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых

за-поминающих систем», по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

#### References

1. K. Ohno, J. Heremans, C. F. de las Casas, B. A. Myers, B. J. Aleman, A. C. Bleszynski Jayich, D. D. Awschalom. Three-dimensional localization of spins in diamond using  $^{12}C$  implantation. — Appl. Phys. Lett. 105, 052406 (2014)
2. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam (1977).
3. H. G. Tompkins and W. A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
4. M. Schubert, Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons, and Polaritons, Springer, Heidelberg (2004).
5. H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and applications, John Wiley & Sons, Ltd (2007).
6. M. Serenyi, T. Lohner, P. Petrik, and C. Frigeri, Comparative analysis of amorphous silicon and silicon nitride multilayer by spectroscopic ellipsometry and transmission electron microscopy. Thin Solid Films, 515 (2007) 3559–3562.
7. D. Kinoshenko Metrical Properties of Nested Partitions for Image Retrieval [Text] / D. Kinoshenko, V. Mashtalir, E. Yegorova, V. Shlyakhov; C.-H. Wei, Y. Li (Ed.) // Machine Learning Techniques for Adaptive Multimedia Retrieval: Technologies Applications and Perspectives, 2010. — P. 18–49.
8. Vijay R. D'Costa, Candi S. Cook, A. G. Birdwell, Chris L. Littler, Michael Canonico, Stefan Zollner, John Kouvetakis, and José Menéndez, Optical critical points of thinfilm  $Ge_{1-y}Sn_y$  alloys: A comparative  $Ge_{1-y}Sn_y/Ge_{1-x}Si_x$  study, Physical Review B 73, (2006) 125207.
9. S. N. Svitashva, V. G. Mansurov, K. S. Zhuravlev, A. Yu. Nikitin, D. V. Sheglov, and B. Pecz. Correlation between optical properties of MBE films of AlN and morphology of their surface // Phys. Status Solidi (a) –2008– Vol. 205, No. 4, P. 941–944.

**Sviridov V.V., Shemchenko E.I.**

#### **ELLIPSO-METRIC IMAGE AS A SELECTION CRITERION OF A MODEL OF THE $CN_x : Eu_y O_z$ LAYER on $SiO_2$**

*Methods of ellipsometry and microscopy are applied to studying the  $CN_x : Eu_y O_z$  layer on  $SiO_2$ . The sample is fabricated in the plasma of a planar magnetron of direct current with induction stabilization of the plasma. Complex distributions of the refractive index, absorbance index, and thickness are revealed. The results of the study confirm expected applicability of an ellipsometric image as a selection criterion of a layer model. It appears possible to eliminate the "partitioning method", which is associated with layer-by-layer etching of the layers. Besides, there is no longer any necessity to apply the method of effective substrate. The existing methods of ellipsometry do not completely remove the*

*scientific and technical problems associated with the determination of the physical and technical characteristics of the elements of gradient optics. The method of mapping ellipsometry makes it possible to obtain an express analysis of the distribution of the optical parameters of a given sample in the selected synthesis modes. It is advisable to control the active or functional layer by a visualizing ellipsometer, which allows local measurements of optical parameters and the record of a map of their distribution. Ellipsometric images of a weakly graded layer region can supplement information on the optical contact zone of the parts.*

**Key words:** *ellipsometry, ellipsometric image, diamond-like layer, ellipsometric model, gradient optics, microscopy, rare earth element, luminescence, laser.*

**Свиридов Владимир Владимирович** к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** vvs\_pan@mail.ru

**Шемченко Евгений Иванович** м.н.с. Физико-технического института им. А. А. Галкина НАН Украины, г. Донецк  
**E-mail:** shemal@mail.ru

**Вербенко Илья Александрович** д.ф.-м.н., директор Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Павелко Алексей Александрович** к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Vladimir Sviridov** Ph.D. in Phys. and Math., Associate Prof. of Department of Physics and Nanotechnology, Lughansk National University named after Taras Shevchenko  
**E-mail:** vvs\_pan@mail.ru

**Euvgene Shemchenko** junior researcher, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin NAS of Ukraine, Donetsk  
**E-mail:** shemal@mail.ru

**Verbenko Ilya A.**, Doctor of sciences, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Pavelko Alexey. A.** PhD, Leading Researcher of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** dipoleglass@gmail.com

**Рецензент: Семин Д.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*

УДК 537.523 – 621.387.14

## РАСЧЁТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

Сергиенко С.Н., Парфений В.И., Юрьев С.А.

### CALCULATION OF ELECTRIC ARC IN LAMINAR FLOW GAS

Sergienko S.N, Parfeniy V.I, Yuriev S.A.

В работе представлено решение системы уравнений, описывающих основные параметры электрической дуги. Представлена зависимость распределения напряжённости электрического поля вдоль разрядного канала плазмотрона.

**Ключевые слова:** плазмотрон, электрическая дуга, ламинарный поток газа.

Электрическая дуга в плазмотроне характеризуется сложными газодинамическими, тепловыми и электромагнитными явлениями, а потому для отображения ее свойств необходимо привлечение системы уравнений, которая включает уравнения сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнения электродинамики [1,2,3].

Решение таких уравнений представляет довольно сложную задачу. Поэтому основным подходом к определению параметров электрической дуги является решение уравнений, полученных эмпирическим путём [1,3].

Получение же аналитических зависимостей, которые в полной мере описывали бы параметры электрической дуги, а также их верификация с уже известными зависимостями является на данный момент актуальной задачей.

Для описания основных свойств электрической дуги в ламинарном потоке воспользуемся следующей системой уравнений [1]:

сохранения энергии

$$\frac{\rho V_z i_s}{l} \frac{\partial S}{\partial z} + \frac{\rho V_r i_s}{R} \frac{\partial S}{\partial r} = \frac{1}{R^2 r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \sigma_s E^2 S - W_{rs} S \quad (1)$$

где  $S$  – функция теплопроводности,  $E$  – напряжённость электрического поля,  $\rho$  – плотность рабочего газа,  $\sigma_s$  – электропроводность газа,  $R$  – радиус разрядного канала,  $l$  – длина разрядного канала,  $i_s$  – энтальпия газа,  $V_z$  и  $V_r$  – осевая и радиальная составляющие скорости рабочего газа,  $W_{rs}$  – излучательная способность; неразрывности

$$\frac{R}{l} \frac{\partial}{\partial z} (\rho V_z) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho V_r) = 0; \quad (2)$$

и закона Ома в интегральной форме

$$I = 2\pi \cdot R^2 \sigma_s E \int_0^{\bar{\zeta}} S \bar{r} d\bar{r}; \quad (3)$$

с граничными условиями

$$S(\bar{r}, 0) = \psi(\bar{r} / \bar{\zeta}_0),$$

$$S_r(0, \bar{z}) = 0,$$

$$S(\bar{\zeta}, \bar{z}) = 0,$$

$$V_r(0, \bar{z}) = 0$$

$$\pi R^2 \rho V_z = G_o / \bar{\zeta}^2.$$

Режим течения газа определяется числом Рейнольдса, которое зависит от геометрии разрядного канала и скорости течения газа, поэтому ламинарное течение хорошо реализуется в каналах малого диаметра, что соответствует геометрии разрядного канала микроплазмотрона.

Поскольку разрядный канал имеет малый диаметр, то можно пренебречь влиянием излучения и записать уравнение (1) без составной, что учитывает его влияние. Из-за ламинарного характера течения рабочего газа радиальная компонента  $V_r$  его скорости обращается в нуль. Таким образом, используя граничное условие  $\pi R^2 \rho V_z = G_o / \bar{\zeta}^2$  уравнение сохранения энергии (1) принимает вид:

$$\frac{G_o \cdot i_s}{\pi \cdot R^2 \bar{\zeta}^2 l} \frac{\partial S}{\partial z} = \frac{1}{R^2 r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \sigma_s E^2 S, \quad (4)$$

при граничных условиях  $S(\bar{r}, 0) = \psi(\bar{r} / \bar{\zeta}_0)$ ,  $S_r(0, \bar{z}) = 0$ ,  $S(\bar{\zeta}, \bar{z}) = 0$ .

Решая данную систему уравнений, получим зависимость для силы тока дуги

$$I = 2\pi R^2 \bar{\zeta}^{-2} \sigma_s E Y \frac{J_1(\lambda_1)}{\lambda_1}, \quad (5)$$

где  $\lambda_1 = 2.4048$  — первый нуль функции Бесселя;

$J_1(\lambda_1) = 0.519$  — значение функции Бесселя первого порядка при значении аргумента  $\lambda_1$ ,

$$Y = \frac{b}{\ln \zeta}, \quad b = \frac{S_w - S_*}{J_1(\lambda_1)\lambda_1}.$$

Так же решение этой системы уравнений позволяет определить зависимость, отображающую характер изменения радиуса столба дуги вдоль разрядного канала

$$-\frac{b^2 \bar{\zeta}}{\ln \zeta} \bar{\zeta}' = -a^2 \lambda_1^2 b^2 \bar{\zeta}^2 + K \ln^2 \bar{\zeta}, \quad (6)$$

$$\text{где } a^2 = \frac{\pi \cdot l}{G_o \cdot i_s}, \quad K = \frac{I^2 l \lambda_1^2}{4 \cdot G_o \cdot i_s \cdot \pi \cdot R^2 \sigma_s J_1^2(\lambda_1)}.$$

Из (5) следует, что значение напряженности электрического поля будет равняться

$$E = \frac{I \cdot \lambda_1}{2\pi R^2 \bar{\zeta}^{-2} \sigma_s Y \cdot J_1(\lambda_1)}, \quad (7)$$

Для того, чтобы проверить правильность решения, сопоставим данные, полученные нами с данными, полученными при использовании методики [3]. Поэтому примем значение силы тока равным  $10 \text{ A}$ , в качестве рабочего газа – аргон с расходом  $G = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг/с}$  при давлении  $p = 10^5 \text{ Па}$ .

Подставляя соответствующие значения в (6) и (7), получим изменение радиуса столба дуги и напряженности электрического поля вдоль разрядного канала плазматрона.

Зная, как распределяется электрическое поле в разрядном канале, можно получить значение напряжения на дуге. Для этого воспользуемся выражением  $U = l \cdot \int_0^l E(l) dl$ , а так же известной методикой [3]. В первом случае получим значение напряжения равным  $U = 24 \text{ В}$ , во втором -  $U = 23 \text{ В}$ .

Рис. 1. Зависимость изменения радиуса столба дуги от длины разрядного канала плазматрона

Рис. 2. Зависимость распределения напряженности электрического поля от длины разрядного канала плазматрона

Таким образом, полученное нами решение приведенной выше системы уравнений для распределения напряженности электрического поля в разрядном канале плазматрона согласуется с результатами эмпирической методики [3]. Однако в дальнейшем необходимо проанализировать вольтамперные и тепловые характеристики плазматрона, полученные в результате аналитического решения и использования эмпирических методик.

#### Л и т е р а т у р а

- 1 Даутов Г.Ю., Дзюба В.Л., Карп И.Н. Плазматроны со стабилизированными электрическими дугами. К.: Наук. думка, 1984.
- 2 Финкельбург В., Меккер Г., Электрические дуги и термическая плазма. М., Издательство иностранной литературы, 1961.
- 3 Жуков М.Ф. Основы расчёта плазматронов линейной схемы. Н., 1979.

#### R e f e r e n c e s

- 1 Dautov G.Yu., Dzyuba V.L., Karp I.N. Plasma torches with stabilized electric arcs. K.: Nauk. dumka, 1984.
- 2 Finkelburg V., G. Mekker, Electric arc and thermal plasma. Moscow, Foreign Literature Publishing House, 1961.
- 3 Zhukov M.F. Basics of calculation of plasmotrons of the linear scheme. N., 1979.

#### Sergienko S.N, Parfeniy V.I, Yuriev S.A. CALCULATION OF ELECTRIC ARC IN LAMINAR FLOW GAS

*The paper presents a solution of a system of equations describing the main parameters of an electric arc. The dependence of the distribution of the electric field strength along the discharge channel of the plasma torch is presented.*

**Key words:** *plasmatron, electric arc, laminar gas flow.*

**Сергиенко Сергей Николаевич** к.т.н., доц. каф. радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета

**Парфений Валерия Игоревна** бакалавр специальности радиофизика Донбасского государственного технического университета



---

**Юрьев Сергей Александрович** ас. каф.  
радиофизики и электроники Донбасского  
государственного технического университета  
**E-mail: ysa.dmmi@gmail.com**

**Sergienko Sergey** Ph.D., Assoc. dept. Radiophysics  
and electronics of the Donbass State Technical University

**Parfeniy Valeriya** bachelor of radiophysics at Donbass  
State Technical University

**Yuryev Sergey** as. dept. Radiophysics and electronics  
of the Donbass State Technical University  
**E-mail: ysa.dmmi@gmail.com**

**Рецензент: Авершин А.А.**, к.т.н. ГОУ ВПО ЛНР  
«Луганский национальный университет имени Владимира  
Даля».

*Статья подана 29.03.2017*

УДК 621. 926. 9

## ГИДРОСТАТИЧЕСКАЯ МЕЛЬНИЦА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ ( $ZrO_2$ )

Соколов В.К., Шажко Я.В., Соколов К.И.

## HYDROSTATIC MILL FOR THE PRODUCTION OF FINELY DISPERSED ZIRCONIA ( $ZrO_2$ )

Sokolov V.K., Shazhko Ya.V., Sokolov K.I.

*Разработана и изготовлена гидростатическая мельница для измельчения прочных, хрупких и мягких материалов. Предложен и реализован технологический процесс измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ).*

**Ключевые слова:** гидростатическая мельница, измельчение, диоксид циркония ( $ZrO_2$ ).

Обобщение и анализ ряда работ развитых зарубежных стран показывает, что стоимость измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) на существующих мельницах довольно высока, что предопределяет высокую стоимость изготовленных из него изделий. Кроме того на существующих мельницах нельзя получить порошок диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) высокой чистоты и с удельной поверхностью выше 9000  $см^2/г$ . По имеющимся у нас сведениям, гидростатические мельницы для измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) в практике не принимаются. Гидростатическая мельница предназначена для окончательного измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) до зернистости порядка 0,1 - 0,5 мкм. Гидростатическая мельница является универсальной для получения тонкодисперсных продуктов и может заменить размольное оборудование на других стадиях технического процесса измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) и других компонентов[1...4].

Гидростатическая мельница, которая монтируется в рабочей зоне гидравлического пресса усилием 500 тс, показана на рис. 1.

Она включает в себя контейнер, установленный на столе гидропресса с заглушенным нижним отверстием и шток закрепленный на подвижной траверсе гидропресса. Полость контейнера заполнена рабочей жидкостью, измельчаемый материал засыпается в резиновую оболочку и герметизируется в ней металлическими пробками. Для осуществления процесса измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) оболочка закрепляется на штоке, а затем траверса пресса опускается вниз. Резиновая оболочка заходит в полость контейнера, и шток

создает давление жидкости в полости. Под действием периодического давления рабочей жидкости, находящийся в резиновой оболочке материал измельчается.

Рис. 1. Гидростатическая мельница

Гидростатический метод измельчения заключается в следующем, материал засыпается в герметичную эластичную оболочку и подвергается периодическому воздействию гидростатическому давлению, величина которого превышает предел прочности на сжатие зерен измельчаемого материала.

На рис.2 показана технологическая схема гидростатического измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), который был получен с удельной поверхностью 9200  $см^2/г$ .

Рис. 2. Технологическая схема гидростатического измельчения диоксид циркония ( $ZrO_2$ )

Из измельченного диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) был изготовлен комплект плунжеров для маслостанции СНТ-32. Испытания в производственных условиях ПАО ш. им. А.Ф. Засядько показали, что стойкость плунжеров составила в 30 раз больше по сравнению с теми, что выпускает завод производитель из стали марки 9Х18.

#### Л и т е р а т у р а

1. Галкин А.А., Белоцерковский А.М., Бобошко В.С. А.С. 282045 Способ тонкого измельчения материалов. Опубликовано в БИ № 16, 1970.
2. Ачеркан С. Сборник материалов по расчету конструированию. Том 1, 2. М., 1954.
3. Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Загоратский Л. Г. и др. Селективное разрушение минералов. Под общей редакцией Ревнивцева В. И. - М.: Недра, 1988.
4. Ходаков Г.С. Физика измельчения. - М.: Недра, 1972.

#### R e f e r e n c e s

1. Galkin A.A., Belotserkovsky A.M., Boboshko V.S. A.S. 282045 Method for fine grinding of materials. Published in BI No. 16, 1970.
2. Atsherkhan S. Collection of materials on the calculation of design. Volume 1, 2. M., 1954.
3. Revnivitsev V.I., Gaponov G.V., Zagoratsky L.G., etc. Selective destruction of minerals. Under the general editorship Revnivitseva V.I. - M.: Nedra, 1988.
4. Khodakov G.S. Physics of grinding. - Moscow: Nedra, 1972.

#### **Sokolov V.K., Shazhko Ya.V., Sokolov K.I.** **HYDROSTATIC MILL FOR THE PRODUCTION OF FINELY DISPERSED ZIRCONIA ( $ZrO_2$ )**

*A hydrostatic mill was developed and manufactured for grinding of strong, brittle and soft materials. The technological process of grinding zirconia ( $ZrO_2$ ) is proposed and implemented.*

**Key words:** hydrostatic mill, grinding, zirconia ( $ZrO_2$ )

**Соколов Виталий Константинович** м.н.с. ГУ «Институт физики горных процессов».  
**E-mail:** sokolov\_v.k@mail.ru

**Шажко Ярослав Витальевич** кан. тех. наук, Зам. директора по научной работе ГУ «Институт физики горных процессов»

**Соколов Константин Иванович** н. с. ГУ «Институт физики горных процессов».

**Sokolov Vitaliy Konstantinovich** Junior researcher State Institution "Institute of Physics of Mining Processes"/  
**E-mail:** sokolov\_v.k@mail.ru

**Shazhko Yaroslav Vitalievich p.h.d. (teh)** director on scientific work State Institution "Institute of Physics of Mining Processes".

**Sokolov Konstantin Ivanovich** Researcher State Institution "Institute of Physics of Mining Processes".

**Рецензент: Губачева Л.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 30.03.2017*

УДК 53.08:535.016

## КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК НА ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Грицких В.А., Давыдова А.Л., Кара-Мурза С.В., Корчи́кова Н.В., Красня́кова Т.В.,  
Тихий А.А., Павленко А.В., Севастьянов Б.Я., Бурховецкий В.В.

## COMPLEX METHOD OF DETERMINING THE OPTICAL PARAMETERS OF TRANSPARENT FILMS ON TRANSPARENT SUBSTRATES USING THE RESULTS OF ELLIPSOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS

Gritskikh V.A., Davidova A.L., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Krasnyakova T.V.,  
Tikhii A.A., Pavlenko A.V., Sevastyanov B.Ya., Burkhovetski V.V.

*В работе предлагается упрощенный комплексный метод нахождения оптических параметров прозрачных тонкопленочных покрытий на прозрачных подложках. Метод основан на использовании результатов спектральных измерений оптического пропускания и результатов эллипсометрических измерений.*

**Ключевые слова:** спектр пропускания, эллипсометрия, главный угол, показатель преломления, пленка BSN.

**Введение.** Нахождение оптических параметров прозрачных тонкопленочных покрытий (в отсутствие затухания), нанесенных на прозрачные подложки, оптическими методами связано с определенными затруднениями. Так, исследование спектров пропускания (зеркального отражения) позволяет с невысокой степенью точности определить оптическую толщину пленки  $nd$ ; при этом показатель преломления  $n$  и толщина пленки  $d$  в отдельности не определяются. Аналогичная ситуация имеет место и при исследованиях многоугольного отражения поляризованного зондирующего излучения (в том числе и методами эллипсометрии) на определенной длине волны. Дополнительное использование спектральных измерений позволяет найти величину показателя преломления с достаточно высокой точностью, но толщина пленки в этом случае оказывается определенной лишь с точностью до целого числа полуволен.

Нами разработан комплексный способ определения показателя преломления и толщины прозрачных пленок на прозрачных подложках по результатам спектральных измерений оптического пропускания [1] и результатам, полученным

методами отражательной многоугольной эллипсометрии.

**Метод определения оптических параметров прозрачных тонкопленочных покрытий.** При отражении эллиптически поляризованного света от поверхности твердого тела вследствие взаимодействия электромагнитного излучения с веществом параметры эллипса поляризации отраженной волны изменяются. Эти изменения характеризуются эллипсометрическими углами  $\psi$  и  $\Delta$ , которые, в свою очередь, являются функциями показателей преломления пленки  $n_2$  и подложки  $n_3$ , толщины пленки  $d$ , угла падения  $\varphi$  и длины волны  $\lambda$  зондирующего излучения. Эллипсометрические углы связаны с амплитудными коэффициентами отражения s- и p-поляризованных электромагнитных волн основным уравнением эллипсометрии

$$e^{i\Delta} \operatorname{tg} \psi = \frac{R^{(p)}}{R^{(s)}}. \quad (1)$$

Углы  $\psi$  и  $\Delta$  как функции угла падения и длины волны зондирующего излучения могут быть рассчитаны, если известны показатели преломления пленки и подложки, а также толщина пленки (прямая задача эллипсометрии). При этом характерным для зависимостей  $\psi(\varphi)$  и  $\Delta(\varphi)$  является существование угла  $\varphi_0$ , называемого главным. Он такой, что значение  $\psi(\varphi_0)$  минимально, а точка  $\Delta(\varphi_0)$  является точкой перегиба, причем  $\Delta(\varphi_0) = \pm \pi / 2$ .

Основная задача эллипсометрии (обратная задача) заключается в нахождении оптических параметров исследуемой поверхности, если известны углы  $\psi$  и  $\Delta$ , найденные по результатам эллипсометрических измерений. Для прозрачного однослойного покрытия такая задача может быть решена достаточно просто с использованием условия

$$\operatorname{Re} \left\{ \frac{R^{(p)}(\varphi_0)}{R^{(s)}(\varphi_0)} \right\} = 0. \quad (2)$$

В этом случае обратная задача эллипсометрии сводится решению квадратного уравнения относительно

$$X = \cos \alpha, \quad \alpha = \frac{4\pi}{\lambda} d \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi_0} : \\ (B^p B^s + C^p C^s) X^2 + (A^p B^s + A^s B^p) X + (A^p A^s - C^p C^s) = 0. \quad (3)$$

Общий вид коэффициентов А, В и С для s- и р-поляризаций одинаков:

$$A = r_{12}(1 + r_{23}^2), \quad B = r_{23}(1 + r_{12}^2) \quad \text{и} \quad C = r_{23}(1 - r_{12}^2),$$

$r_{12}$  и  $r_{23}$  - френелевские амплитудные коэффициенты отражения на границах воздух-пленка и пленка-подложка. Корням уравнения (3)  $|X| \leq 1$  соответствуют значения аргумента

$$\left| \begin{aligned} \alpha = \arccos X + 2\pi m_0, \text{ если } \operatorname{Im} \left\{ \frac{R^{(p)}(\varphi_0)}{E^{(s)}(\varphi_0)} \right\} = \frac{\pi}{2}, \text{ и} \\ \alpha = -\arccos X + 2\pi(m_0 + 1), \text{ если } \operatorname{Im} \left\{ \frac{R^{(p)}(\varphi_0)}{E^{(s)}(\varphi_0)} \right\} = \frac{3\pi}{2}, \quad (m_0 = 0, 1, 2, \dots). \end{aligned} \right. \quad (4)$$

Анализ уравнения (3) приводит к важным следствиям:

1) если  $r_{12} + r_{23} = r_{13} = 0$  при

$$d \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi_0} = m_0 \lambda / 2, \quad m_0 = 1, 2, \dots \quad (5)$$

то уравнению (3) удовлетворяет  $X = 1$  (эта ситуация соответствует случаю, когда зондирующий луч «не видит» материал пленки, т.е.  $\operatorname{tg} \varphi_0 = n_3$ );

2) ситуации  $d \rightarrow \infty$  соответствуют условия

$$(B^p B^s + C^p C^s) \rightarrow 0, \quad (A^p B^s + A^s B^p) \rightarrow 0, \quad (A^p A^s - C^p C^s) \rightarrow 0,$$

т.е.  $\operatorname{tg} \varphi_0 \rightarrow n_2$ .

Если независимым способом определить фазовую толщину пленки  $n_2 d$ , то, назначая значения  $n_2$  и решая уравнение (3), методом последовательных приближений можно определить

истинные значения показателя преломления материала пленки и ее толщину. Таким независимым способом нами предлагается нахождение  $n_2 d$  из спектра оптического пропускания (порядок интерференции определяется анализом интерференционных экстремумов и их экстраполяцией в область больших длин волн).

**Экспериментальные результаты.**

Тестирование метода осуществлялось при изучении оптических свойств пленки BSN -  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  (001), полученных в НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Россия), методом газоразрядной распыления керамической мишени стехиометрического состава в атмосфере чистого кислорода [2].

Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью многоугольного отражательного эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера  $\lambda = 632,8$  нм, сконструированного в лаборатории спектрометрии кафедры физики ЛНУ. Спектры пропускания снимались в диапазоне длин волн 200 – 1000 нм при комнатной температуре спектрофотометром Shimadzu UV-2450. Исследованная нами пленка BSN содержала две визуально различимые области разной толщины, которые в дальнейшем будут рассматриваться как два объекта – область № 1 и область № 2.

По экстраполяции экстремумов спектров пропускания в область больших длин волн строились дисперсионные зависимости фазовой толщины для каждой из областей пленки BSN. Рис. 1 иллюстрирует такую зависимость для области № 2; экспериментальные точки на кривых соответствуют наблюдаемым экстремумам с порядками интерференции от 6,5 до 3 на верхней кривой и от 5,5 до 2 - на нижней. Дисперсионная зависимость, представленная нижней кривой, согласуется с дисперсией показателя преломления кристаллического BSN в диапазоне 450 – 650 нм [3]. Таким образом, фазовая толщина области № 2 пленки на той или иной длине волны может быть определена именно по нижней кривой рис. 1. Аналогичным способом анализировался спектр пропускания пленки и для области № 1.

Для области № 1 пленки в таблице 1 представлены полученные из эллипсометрических измерений углы  $\psi$  и  $\Delta$ , значение  $n_2 d$  на длине волны зондирующего излучения в эллипсометрических измерениях 632,8 нм, найденное из спектральных измерений оптического пропускания ( $m_1$  - порядок интерференционного максимума на длине волны 688 нм), а также значения  $n_2$  и  $d$  как результат решения обратной задачи эллипсометрии ( $m_0$  - номер периода в выражении (4)). Рис. 2 иллюстрирует степень согласия расчетных и экспериментальных результатов: сплошная кривая на этом рисунке

представляет собой решение уравнения (1) в прямой задаче с полученными результатами в качестве входных данных.

Интересно отметить, что именно в этой области реализуется ситуация, когда зондирующий луч «не видит» материал пленки, и главный угол является

углом Брюстера для материала подложки ( $\operatorname{tg} 60,5^\circ = 1,73 = n_3$ ). В этом случае

$$d\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi_0} = m_0 \lambda / 2 = \lambda .$$

Таблица 1

Область № 1 пленки BSN

$n_3$	$\varphi,^\circ$	$\psi,^\circ$	$\Delta,^\circ$	$n_2 d$ , нм	$n_2$	$d$ , нм
1,73	40	27,012	180,745	691 ( $m_1 = 2, m_0 = 2$ )	2,17	324
	45	21,323	178,922			
	50	14,38	173,477			
	55	8,332	159,351			
	60	3,529	100,684			
	60,5	3	90			

С другой стороны, из спектра пропускания длине волны зондирующего излучения 632,8 нм соответствует  $n_2 d = 691$  нм. Поэтому

$$\frac{n_2}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi_0}} = \frac{n_2 d}{\lambda} = \frac{690}{632,8} = 1,09 .$$

Отсюда  $n_2 = 2,17$  и  $d = 324$  нм.

Аналогичные результаты для области № 2 представлены в таблице 2 и на рис. 3. Здесь порядок интерференции на длине волны 585 нм составляет  $m_1 = 2,5$ , а номер периода  $m_0$  в (4) равен, по-прежнему, 2. Отметим, что полученные результаты в целом согласуются с результатами обработки экспериментально полученных эллипсометрических данных оптимизационными методами [4, 5].

Таблица 2

Область № 2 пленки BSN

$n_3$	$\varphi,^\circ$	$\psi,^\circ$	$\Delta,^\circ$	$n_2 d$ , нм	$n_2$	$d$ , нм
1,73	40	32,862	182,345	730 ( $m_1 = 2,5, m_0 = 2$ )	2,17	336
	45	28,904	184,655			
	50	24,174	188,421			
	55	18,306	194,556			
	60	11,904	207,694			
	65	6,304	247,325			

**Обсуждение результатов.** Известно [5], что вблизи длины волны 632,8 нм двулучепреломляющие кристаллы  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Nb_2O_6$  характеризуются значениями показателя преломления  $n_o = 2,3$  и  $n_e = 2,26$ . Серьезные отличия полученных нами значений показателя преломления для пленки не могут быть связаны с тем, что нами не учитывалась анизотропия материала. Наиболее вероятной причиной такого отличия является нарушение однородности материала пленки на ее поверхности, которое приводит к уменьшению эффективной плотности и, следовательно, к уменьшению показателя преломления.

С целью изучения степени однородности поверхности методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония) исследовалась морфология поверхности пленки  $BSN/Al_2O_3$  (001) толщиной 0,4 мкм (рис.4).

Как видно из рисунка 4, поверхность пленки характеризуется нарушениями регулярности с линейными размерами  $\square$  2-5 нм. Как правило, коррекция результатов обработки данных эллипсометрических измерений в однослойной модели поверхности путем введения поверхностного нарушенного слоя толщиной до 5 нм приводит к нормализации значения показателя преломления собственно материала пленки. В процессе дальнейших исследований оптических свойств пленок BSN нами планируется выполнение такой коррекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№16-32-60095 мол\_а\_дк) в рамках реализации Государственного задания ЮНЦ РАН, проект № гос.рег.: 01201354247.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, Ю.Ф. Ревенко, И.Ю. Решидова, И.В. Жихарев. Оптические и магниторезистивные свойства поликристаллических LSMO пленок на кристаллических подложках  $Al_2O_3$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Физика низких температур, 2014, т. 40, № 8, с. 968–974.
2. Алиев И.М. Оптические и диэлектрические свойства плёнок ниобата бария-стронция: Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов н/Д, 2015 – 25.
3. D. Kip, S. Aulkemeyer, K. Buse, F. Mersch, R. Pankrath, E. Kratzig Refractive Indices of  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$  Single Crystals. Physica Status Solidi (a), 1996, Vol. 151, pp. K5-K7.
4. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев. Особенности интерпретации результатов эллипсометрических измерений. Оптика и спектроскопия, 2012, том 112, № 2, с. 329–334
5. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, В.В. Фарапонов, И. В. Жихарев. Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со

Рис. 4. Морфология поверхности пленки  $BSN/Al_2O_3$  (001)

сложной структурой // оптика и спектроскопия, 2015, том 119, № 2, с. 282–286

### References

1. A.A. Tikhii, V.A. Gritskikh, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova Yu.M. Nikolaenko, Yu.F. Revenko, I.Yu. Reshidova, and I.V. Zhikharev. Optical and magnetoresistive properties of polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films on crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  substrates Low Temperature Physics 2014, Vol. 40, № 8, pp. 756–760.

2. Aliyev I.M. Opticheskiye i dielektricheskiye svoystva plonok niobata bariya-strontsiya: Avtoref. ... kand. fiz.-mat. nauk. Rostov n/D, 2015 – 25.

3. D. Kip, S. Aulkemeyer, K. Buse, F. Mersch, R. Pankrath, E. Kratzig. Refractive Indices of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals. Physica Status Solidi (a), 1996, Vol. 151, pp. K5-K7.

4. A.A. Tikhii, V.A. Gritskikh, S.V. Kara-Murza, Yu.M. Nikolaenko, and I.V. Zhikharev. Features of Interpreting Ellipsometric Measurement Results Optics and Spectroscopy, 2012, Vol. 112, No. 2, pp. 300–304.

5. A.A. Tikhii, V.A. Gritskikh, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, Yu.M. Nikolaenko, V.V. Faraponov, and I.V. Zhikharev. An Ellipsometric Method for Determining the Optical Parameters of Thin-Film Coatings with a Complex Structure. Optics and Spectroscopy, 2015, Vol. 119, No. 2, pp. 268–272.

**Gritskikh V.A., Davidova A.L., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Krasnyakova T.V., Tikhii A.A., Pavlenko A.V., Sevastianov B.Ya., Burhovetskii V.V. C**

### OMPLEX METHOD OF DETERMINING THE OPTICAL PARAMETERS OF TRANSPARENT FILMS ON TRANSPARENT SUBSTRATES USING THE RESULTS OF ELLIPSOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS

*A simplified complex method is proposed for finding optical parameters of transparent thin-film coatings on transparent substrates. The method is based on the results of spectral measurements of optical transmission and the results of ellipsometric measurements. The reflection of an elliptically polarized electromagnetic wave from the investigated surface is considered at an angle of incidence equal to the so-called main angle. This makes it possible to substantially simplify the solution of the inverse ellipsometry problem. The developed method and the corresponding algorithm showed their validity in studying the optical properties of films  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  (BSN) (001)*

**Keywords:** transmission spectrum, ellipsometry, main angle, refractive index, film BSN

**Грицких Владимир Алексеевич** зав. лабораторией сецфизпрактикума кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Давыдова Анастасия Леонидовна** магистрант кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Кара-Мурза Светлана Витольдовна** к.ф.-м.н., доц., доц. кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Корчикова Наталья Всеволодовна** ассистент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доц., доц., и.о. зав. кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Тихий Александр Александрович** инженер кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** ea0000ffff@mail.ru

**Павленко Анатолий Владимирович** к.ф.-м.н. ст.нс. Южного научного центра Российской академии наук.  
**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Севастьянов Борис Яковлевич** инженер-исследователь Южного научного центра Российской академии наук.  
**E-mail:** antvpr@mail.ru

**Бурховецкий Валерий Викторович** научный сотрудник Донецкого физико-технического института имени А.А.Галкина.

**Gritskikh Vladimir Alekseevich** Head of the Laboratory of Special Physical Practicum of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**Davydova Anastasia Leonidovna** Master Student of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**Kara-Murza Svetlana Vitoldovna** Ph.D. in Phys. and Math., Assoc., Associate Professor of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**Korchikova Natalia Vsevolodovna** Assistant of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**Krasnyakova Tatyana Vadimovna** Ph.D. in Chemistry, Assoc., Assoc., Acting. Head of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Tikhii Alexander Alexandrovich** Engineer of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.  
**E-mail:** ea0000ffff@mail.ru

**Pavlenko Anatoly Vladimirovich** Ph.D. in Phys. and Math. Senior Researcher of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science.  
**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Sevastianov Boris Yakovlevich** Engineer-Researcher of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science.  
**E-mail:** antvpr@mail.ru

**Burhovetskiy Valeriy Viktorovich** Researcher of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A.Galkin

**Рецензент: Гутько Ю.И.,** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

Статья подана 22.03.2017



УДК 533.901, 533.9.072

## О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМОРАЖИВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КИСЛОРОДА

Громенко В.М., Харченко Е.И.

## ABOUT THE POSSIBILITY OF FREEZING OF THE EXCITED STATE IN SOME COMPOUNDS OF OXYGEN

Gromenko V.M., Kharchenko E.I.

*В работе представлены экспериментальные данные наблюдения долгоживущих светящихся образований при электрическом разряде в воде. С помощью теории групп проведен анализ спектра этих образований.*

**Ключевые слова:** плазма, метастабильное состояние, правила отбора, континуум.

До настоящего времени в литературе было много сообщений о том, что авторы экспериментально получают различными методами плазмиды, время высвечивания которых намного превышает время высвечивания идеальной плазмы [1-4]. Настоящая работа посвящается выяснению причин возникновения светящихся образований при электрическом разряде в воде.

Электрический пробой дистиллированной воды осуществляется подключением к вольфрамовым электродам через управляемый разрядник конденсатора емкостью 0,025 мкФ, заряженного до 12 кВ. Длительность протекания тока контролировалась поясом Роговского и составляла 6 мс, расстояние между электродами равнялось 0,003 м. После пробоя в воде образовывалась пульсирующая полость максимальным диаметром 0,02 м. Динамика светящихся образований и пульсирующей полости исследовалась при помощи время анализирующего электронно-оптического преобразователя ПИМ-103, работающего в режиме лупы времени, и позволяющего получить 9 кадров. Типичная фотография приведена на рис.1.

Здесь нумерация кадров идет снизу вверх и слева направо. Экспозиция кадра 5 мс, и время между кадрами 50 мс. Задержка начала съемки после окончания разряда 0,7 мс. Для визуализации полости проводилась слабая сквозная подсветка. На данных фотографиях видно, что светящиеся образования внутри полости произвольно меняют светимость, а в конце зафиксирован выход их за пределы плоскости. Типичное время свечения образований 1,5-2 мс и ограничивается временем пульсации полости. Для съемки эмиссионных спектров использовался монохроматор УМ-2, в

котором вместо выходной щели располагался мультищелочной фотокатод электронно-оптического преобразователя ЭП-13, который имеет стекловолоконный вход и выход, что позволило оптически сочленить его с таким же ЭОПом.

Рис. 1 Многокадровая съемка светящихся образований

Данная система имела коэффициент усиления по свету более  $10^4$ . Регистрация спектров осуществлялась на фотопленку. Время экспонирования задавалось импульсным питанием ЭОПа. Спектральный состав излучения светящихся образований приведен на рис. 2. Время экспонирования составляло 50 мс, задержка 1 мс.

Рис. 2. Спектр светящихся образований

Спектр представляет собой континуум, похожий на спектр люминесценции твердых тел или красителей.

В спектре излучения послеразрядной плазмы на начальных стадиях расширения полости были обнаружены полосы, которые появлялись только в тех случаях, если в последующем обнаруживались светящиеся образования. Эти спектры снимались уже при помощи дифракционного монохроматора типа МУМ и время анализирующего электронно-оптического преобразователя ПИМ-103, работающего в режиме фотохронографа, состыкованного с усилителем ПМУ-2В. Общий коэффициент усиления данной системы  $3 \cdot 10^4$ . Полученные спектры представлены на рис. 3. Протяжка спектра осуществлялась снизу вверх.

Рис. 3. Спектр полос послеразрядной плазмы в светящихся образованиях

Задержка съемки 20  $\mu$ s, время протяжки 50  $\mu$ s. Для выяснения природы носителя этих полос, была проделана стандартная процедура. Менялся материал электродов, чтобы выяснить, входят ли атомы электродов в молекулы, спектры которых мы наблюдаем. Замена электродов не изменяла характер и положение полос. Для того, чтобы выяснить, входит ли в состав молекулы водород, дистиллированная вода была заменена на тяжелую ( $D_2O$ ). Эта процедура так же не повлияла на характер спектров. Из всего высказанного можно заключить, что эти спектры принадлежат молекулам кислорода, при чем эти спектры имеют в своем составе не менее чем три атома кислорода, потому что данный спектр не совпадает со спектрами  $O_2$ , которые хорошо изучены.

Поскольку максимум континуума (рис. 2) и положения полос (рис.3) совпадают, а также то, что они появляются только вместе, можно утверждать, что эти спектры обусловлены одинаковыми электронными переходами одной и той же молекулы, поэтому можно предположить, что это трехатомный кислород (озон  $O_3$ ).

Из характера спектров можно также сделать вывод, что полосы обусловлены разрешенным электронным переходом, а континуум запрещенным (об этом свидетельствует время высвечивания).

Проведем теоретико-групповой анализ данной ситуации. Из правил отбора для многоатомных молекул следует, что переход будет разрешенным, если матричный элемент

$$R_{\psi' \psi''} = \int \psi'^* M \psi'' d\tau,$$

отличен от нуля [6]. Он не равен нулю, если произведение  $\psi'^* M \psi''$  полносимметрично. Исходя из принципа Борна-Опенгеймера, можно написать, что

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r,$$

где  $\psi_e$ ,  $\psi_v$ ,  $\psi_r$  – соответственно электронная, колебательная и вращательная волновые функции.

Основным состоянием озона  $O_3$ , является  $\tilde{X}^1 A_1$  [6], возбужденным состоянием, исходя из литературных данных, близким по энергии к нашему случаю, будет  $1^1 A_2$  [5]. Колебательная структура наблюдаемого электронного перехода обусловлена переходами для валентного симметричного колебания, и мы наблюдаем два члена прогрессии  $\omega_1$  и секвенцию по деформационному колебанию. Оба колебания являются симметричными, и поэтому волновая функция  $\psi_v$  при переходах характер не меняет.

При изменении вращательного квантового числа  $J$  характер волновой функции  $\psi_r$  меняется, поэтому меняется и полный характер волновой функции  $\psi$ . Если  $J$  не изменяется, то произведение  $\psi_e \psi_v \psi_r$  не будет полносимметричным, и переход будет запрещен. Если  $J$  меняется согласно правилу отбора  $\Delta J = \pm 1$ , произведение  $\psi_e \psi_v \psi_r$  становится полносимметричным, и переход будет разрешен. Кроме этого существует дополнительный запрет [6]

$$J = 0 \leftarrow 1 \rightarrow J = 0.$$

Анализ электронно-колебательно-вращательных правил отбора для молекулы озона, проведенный по методике [6], показывает следующее. Молекула озона обладает симметрией  $C_{2v}$  и является асимметричным волчком. Ось «b» совпадает с осью симметрии молекулы, т.е.  $C_2 = b = z$ ,  $x = a$ . Следовательно, для электронно-колебательных термов  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , будут соответственно следующие электронно-колебательно-вращательные состояния:

$$A_1 - \text{''++''}, B_1 - \text{''+-''}, B_2 - \text{''-+''}, A_2 - \text{''--''}.$$

Общие правила отбора для молекул типа асимметричного волчка для случая, когда момент перехода направлен вдоль оси «b», позволяют следующие переходы

$$++ \leftrightarrow --, \text{ и } +- \leftrightarrow -+$$

Следовательно, разрешенными будут переходы  $A_1 - A_2$  и  $B_1 - B_2$ , запрещенные для электронно-колебательных переходов.

Таким образом, можно сделать следующий вывод. Если молекулы озона, находясь в возбужденном состоянии  $1^1A_2$ , сконденсировались, то это состояние будет метастабильным, т.е. состояние замораживается. Если же происходит испарение молекул, то переход  $A_2 - A_1$  становится разрешенным, что мы и наблюдаем в эксперименте.

#### Л и т е р а т у р а

1. П.И. Голубничий, В.М. Громенко, Ю.М. Крутов. Долгоживущие светящиеся образования внутри пульсирующей каверны, инициированной мощным энерговыделением в воде. Доклады АН СССР. 1990. Т311 №2. Изд.-во «Наука» с. 356-360.

2. П.И. Голубничий, В.М. Громенко, О.С. Громенко. Спектральные и фотометрические исследования долгоживущих плазменных образований. Вісник СН-2002-№12 (2. 11) с. 57-60.

3. Г.Д. Шабанов. Оптические свойства долгоживущих светящихся образований. Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып. 4. с. 81-86.

4. Е.Т. Протасевич. Разновидности свечения ВЧ разряда в зависимости от влажности воздуха. Журнал технической физики, 2005, т. 75, вып. 7. С. 134-138.

5. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. Физическая химия озона. – М. Издательство МГУ, 1998. – 480с.;

6. Г.Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. – с.772.

#### R e f e r e n c e s

1. Golubnichiy P. I., Gromenko V. M., Krutov Yu. M. Long-lived luminescent education within a pulsating cavern, initiated by a powerful energy release in water. Reports of the USSR Academy of Sciences. 1990. T311 No. 2. Ed.-in "Science," pp. 356-360.

2. Golubnichiy P. I., Gromenko V. M., S. O. Gromenko. Spectral and photometric studies of long-lived plasma formations. SNJ-2002-№12 (2. 11) p. 57-60.

3. G.D. Shabanov. Optical properties of long-lived luminous formations. Technical physics letters, 2002, vol. 28, issue. 4. pp. 81-86.

4. E.T. Protasevich. Varieties of glow RF discharge depending on air moisture. Journal of technical physics, 2005, V. 75, no. 7. S. 134-138.

5. V.V. Lunin, M.P. Popovich, S.N. Tkachenko. Physical chemistry of ozone. – М. IZDATEL'stvo MGU, 1998. – 480 S .

6. G. Herzberg. Electronic spectra and structure of polyatomic molecules. М.: Mir, 1969. – S. 772.

**Gromenko V.M., Kharchenko E.I.**

#### ABOUT THE POSSIBILITY OF FREEZING OF THE EXCITED STATE IN SOME COMPOUNDS OF OXYGEN

*The paper presents experimental observations of long-lived luminous formations during electrical discharge in water. Using group theory the analysis of the spectrum of these entities.*

**Key words:** *plasma, metastable state, selection rules, continuum.*

**Громенко Владимир Михайлович** – старший преподаватель кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.  
**E-mail:** kaf\_fizkhim@mail.ru

**Харченко Евгений Иванович** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.  
**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Gromenko Vladimir Mikhailovich** - senior lecturer of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University  
**E-mail:** kaf\_fizkhim@mail.ru

**Kharchenko Evgeniy Ivanovich** – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University  
**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Рецензент: Семин Д.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 26.03.2017*

УДК 538.956:53.087

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДАТЧИКОВ ВИБРАЦИИ ПРИ ЗАМЕНЕ ТОКСИЧНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА БЕССВИНЦОВЫЕ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИХ КОНСТРУКЦИИ

Юрасов Ю.И., Назаренко А.В., Гринь П.Г., Горбенко Е.Е.,  
Краснякова Т.В., Митченко С.А., Резниченко Л.А.

## FEATURE FORECASTING OF VIBRATORY SENSORS WHILE SUBSTITUTING TOXIC PIEZOELECTRICS FOR LEAD-FREE ONE AND ITS SUBSEQUENT CONSTRUCTION MODIFICATION

Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Grin P.G., Gorbenko Ie.Ie.,  
Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A., Reznichenko L.A.

*Исследованы семь групп датчиков детонации (ДД) основанных на различных бессвинцовых пьезоматериалах, а также получены зависимости напряжения регистрируемого электронным блоком управления автомобиля ВАЗ 1118 (Калина) ( $U_{\text{ДД-ЭБУ}}$ ) от величины оборотов двигателя. Установлены закономерности изменения амплитуды выходного сигнала ( $U_n$ ) и резонансной частоты ( $F_n$ ) ДД в зависимости от геометрических размеров, пьезочувствительности ( $g_{33}$ ) и скорости звука ( $V_1^E$ ) бессвинцовых пьезокерамик.*

**Ключевые слова:** датчики вибрации, датчики детонации, сегнетоэлектрики, автомобильная промышленность.

**Введение.** В настоящее время в судо-, авиа-, ракето- и автомобилестроении, а также в радиотехнической промышленности применяются датчики и устройства различного назначения (давления, детонации, деформации, расстояния и т.д.). Значительная часть этих датчиков имеет в качестве активного элемента свинецсодержащие пьезокерамические композиции, которые не способны работать в интервале температур свыше  $600^\circ\text{C}$ , так как претерпевают фазовый переход ниже данной температуры. В добавок мировое сообщество обеспокоено экологической обстановкой и переходом к так называемым "зеленым технологиям", о чем свидетельствует директива Европарламента [1] и желание правительства Российской Федерации запретить токсичные элементы в радиоэлектронной промышленности в 2018 г. на территории России [2].

В настоящее время исключение сделано для пьезоэлектриков [3]. Это связано с отсутствием бессвинцовых керамик, способных заменить

свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения. Несмотря на то, что в продлении действия исключения пьезоэлектриков из объектов, подпадающих под юрисдикцию «Об ограничении использования ряда опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (RoHS), заинтересованы практически все производители сложной электронной техники, этот вопрос ежегодно пересматривается комиссией Евросоюза с целью анализа возможности перехода на использование бессвинцовых пьезоэлементов. Внедрения же свинецсодержащих материалов могут иметь место только, если научно доказано и подтверждено технически, что замена или устранение свинецсодержащих компонентов невозможны. В настоящее время исключается использование свинца практически во всех новинках бытовой электроники. Таким образом, очевидно, что доминирующей на европейском рынке в будущем станет продукция, основанная на бессвинцовых материалах [4]. Однако, в последние годы, несмотря на значительные усилия, предпринятые для разработки таких материалов, окончательно эта проблема остаётся нерешённой.

Анализ международного патентования изобретений показал, что ведущие Японские, Китайские, а так же Южнокорейские компании - разработчики и производители продукции данного вида, осуществляют сплошное патентование всех разработанных датчиков, а в последние годы есть уже 2 патента [5,6] посвященные патентованию датчиков на основе пьезокерамических составов, не содержащих свинец, способа их получения и создания датчика детонации (ДД) (частный случай датчиков вибрации) на их основе. При всем этом изобретательская активность компаний постоянно

возрастает. Лучшие датчики патентуются по дорогостоящей международной процедуре РСТ с переводом на национальную фазу в США, Германии, Китае и др. странах с целью защиты экспорта продукции.

Несмотря на большое количество исследований проводимых в области создания датчиков отсутствуют конструкции датчиков позволяющие использовать экологически чистые бессвинцовые пьезоматериалы с меньшими значениями продольного пьезомодуля  $d_{33}$ . В большинстве запатентованных датчиков решаются проблемы упрощения конструкции, повышения надежности и прочности сборки датчиков, а так же улучшения их основных характеристик (увеличение ширины полосы пропускания виброколебаний и улучшение амплитудно-частотной характеристики в рабочем диапазоне частот). В мировом сообществе только 3 страны добились успеха в разработке датчиков на основе безсвинцовых пьезокерамик: Япония (патент в 2012 г.[5]); Корея (патент 2015г. [6]); Россия (патент 2015г. [7]). Это говорит о важности проводимых исследований и «пионерстве» развития бессвинцовой датчиковой аппаратуры в Мире и в Российской Федерации. Кроме того появляется возможность импортозамещения свинецсодержащих зарубежных аналогов.

В настоящее время в материаловедении пытаются увеличить электрофизические параметры систем твердых растворов (ТР) на основе ниобатов натрия, лития и калия и сделать их сходными с параметрами свинецсодержащих композиций не обращая внимание на наличие у многих из них уникального набора параметров: экстремально низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низкого удельного веса (меньше 4,5 г/см<sup>3</sup>),

что дает возможность разработки нового подхода к изготовлению устройств на их основе не изменяя габаритные размеры датчиковой аппаратуры, её производственный цикл и создавать аналоги не уступающие по функциональным возможностям имеющимся устройствам использующих в качестве активного элемента свинецсодержащую пьезокерамику. Всё это позволило развить на основе таких материалов новое направление физического приборостроения, например, акустоэлектронику, использующую как ультразвуковые волны высокочастотного диапазона, так и гиперзвуковые (от 10 МГц до 1,5 ГГц) объемные и поверхностные волны. Тот факт, что упомянутые материалы имеют в 1,5 раза меньший удельный вес, чем все известные Рb-содержащие пьезоматериалы, позволил использовать бессвинцовые материалы в устройствах, где весовые характеристики являются решающими. В том числе, стало возможным производить из них легкие миниатюрные датчики, применяемые в различных устройствах контроля динамических конструкций (летательных аппаратов). С ультравысокими температурами точки Кюри и бесконечной анизотропией пьезосвойств некоторых из них связана разработка дефектоскопов и толщиномеров для неразрушающего контроля качества горячего проката, а также экспертно-диагностических систем оценки состояния оборудования различных энергетических комплексов (в том числе, атомных реакторов) [8]. Несмотря на очевидные достоинства, эта группа бессвинцовых материалов заняла лишь очень узкий сегмент пьезотехнических приложений [9] и не смогла заменить известные промышленные Рb-содержащие аналоги, так как их пьезоэлектрические параметры не достигли уровня соответствующих свойств ЦТС-материалов.

Таблица 1

Таблица материалов использующихся в исследуемых ДД и заводских

№ ДД	Шифр/ материал	№ образца	C, пФ	tgδ	$d_{33}$ , пКл/Н	толщ $h_n$ , мм	$g_{33}$ , (В*м)/Н	Материал электроизоляционной пленки	Удл.эбв, В при оборотах двигателя, 3080 Об./мин
Bosch	ЦТС-19/ PZT-5/ Sonox P5	-	1650	0,03	360	2,4	0,223	-	2,85
1	39Б	39,3,2	623	0,14	116	2,04	0,19	Стекловолокно клееное	1,82
		39,3,3	715	0,20	110	2,04	0,15		
2	2Б	2,2,2	685	0,28	108	2,74	0,16	Стекловолокно клееное	0,66
		2,2,3	558	0,28	108	2,74	0,19		
3	1Б	1,5,1	629	0,10	67	2,45	0,11	Поплипропилен	0,55
		1,5,3	540	0,07	61	2,45	0,11		
4	3Б	3,4,1	658	0,20	109	2,61	0,17	Поплипропилен	1,02
		3,4,2	765	0,26	96	2,61	0,13		
5	36Б	36,1,2	764	0,03	78	2,67	0,10	Стекловолокно клееное	0,61
		36,1,3	725	0,28	98	2,67	0,14		
6	38Б	38,1,2	798	0,23	80	2,19	0,10	Поплипропилен	0,54
		38,1,3	743	0,21	80	2,19	0,11		
7	39Б	39,1,1	719	0,14	100	2,79	0,14	Поплипропилен	0,65
		39,1,3	720	0,16	92	2,79	0,13		

**Объекты. Методы получения и исследования образцов.** Объектами выступили керамики состава ЦТС-19 [10,11] использующихся в токсичных датчиках и 7 групп материалов на основе ниобатов щелочных металлов. Характеристики пьезоэлементов и данные исследуемых ДД приведены в таблице 1.

Элементы для ДД изготовлены по данным [10] с разными толщинами  $h_p$  (см. рис.1 и табл. 1).

Рис. 1. Внешний вид пьезоэлемента для ДД по [10]

Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\varepsilon'/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ ) на частотах ( $0-2 \cdot 10^5$ ) Гц исследовались на специальных программно-аппаратных комплексах с использованием прецизионного LCR-метра НЮКИ 3522 и Измеритель иммитанса Е7-20- в интервалах температур ( $20-600$ ) °С [12,13]. Исследование ДД произведено на автомобиле ВАЗ Калина 1118, с помощью разработанного в НИИ физики ЮФУ программного комплекса [14,15].

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис.2 показан частный случай датчиков вибрации используемых в автомобильной промышленности, так называемый датчик детонации.

При продольной деформации пьезоэлемента обеспечивается максимальное значение разности

потенциалов ( $U_p$ ) на электродах электрически не нагруженного пьезоэлемента

$$U_p = Q_p C_p = d_{33} m_n \alpha_a / C_p, \quad (1)$$

где  $Q_p$  - электрический заряд, Кл;  $C_p$  - ёмкость пьезоэлемента, Ф;  $m_n$  - масса инерционного элемента, кг;  $\alpha_a$  - ускорение при гармоническом колебательном движении контролируемого объекта,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Рис. 2. Конструкция датчика детонации при использовании пьезокерамики на основе ниобатов щелочных металлов. 1- электроизоляционный корпус, 2- электрический разъем, 3,4 - токовыводы, 5 - основание, 6 – пьезоэлемент, 7,8 - токосъемники 9.10 - электроизоляционные пленки, 11 инерционная масса, 12 – демпфер

На рисунке 3 показаны зависимости напряжения регистрируемого электронным блоком управления (ЭБУ) автомобиля ВАЗ 1118 (Калина) при разных оборотах двигателя одного из исследуемых датчиков ДД1 и ДД производителя фирмы Bosch. На графиках хорошо видно, что аппроксимированные зависимости обоих ДД увеличиваются по экспоненте и чем больше обороты двигателя, тем больше расхождение между  $U_{\text{ДД-ЭБУ}}$ . В момент оптимальных оборотов двигателя 3080 об/мин  $U_{\text{ДД-ЭБУ}}$  расходятся в 1,5 (см. табл. 1), что хорошо согласуется с формулой 1 ведь пьезочувствительность  $g_{33}$  бессвинцовой 39Б сегнетокерамики в исследуемом ДД также в 1,5 раза меньше чем у заводского.

**а**

**б**

Рис. 3. Зависимости напряжения регистрируемого электронным блоком управления (ЭБУ) автомобиля ВАЗ 1118 (Калина)  $U_{\text{ДД-ЭБУ}}$  при разных оборотах двигателя: а – ДД производителя фирмы Bosch; б – Изготовленного образца в НИИ физики ЮФУ ДД1

Использование в качестве материала пьезоэлемента бесвинцовой пьезоэлектрической керамики на основе ниобатов щелочных металлов с пьезочувствительностью  $g_{33} = d_{33}/C_{11}$  (В\*м)/Н незначительно ниже, чем свинецсодержащих пьезокерамику вибрациях приводит к уменьшению значения амплитуды выходного сигнала  $U_n$  в 1,5 раза согласно выше приведенной формуле 1, что позволяет без изменения значительного изменения конструкции ДД увеличить амплитуду выходного сигнала  $U_n$  за счет увеличения инерционной массы  $m_n$ . При этом нижнее значение резонансной частоты датчика  $F_n$ , определяющей ширину рабочего частотного диапазона и неравномерность амплитудно-частотной характеристики уменьшится согласно следующей формуле,

$$F_n = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{\frac{S_n E_n}{h_n m_n}}, \quad (2)$$

где  $S_n$ ,  $E_n$ ,  $h_n$  - площадь, модуль упругости материала и высота пьезоэлемента, соответственно. Это приводит к уменьшению диапазона рабочих частот датчика.

На рисунке 4 показана осциллограмма момента детонации полученная одновременно для двух датчиков - производителя фирмы Bosch и изготовленного образца в НИИ физики ЮФУ ДД1. Как видно из рисунка момент детонации у обоих датчиков одинаково прослеживается. Это говорит о том, что резонансная частота у ДД1 находится в пределах частотного диапазона позволяющего обнаружить детонацию. Согласно формуле 2  $F_n$  даже увеличилась, так как толщина (высота) пьезоэлемента  $h_n$  у ДД1 меньше (см. табл.1), чем у стандартного образца, а модуль упругости  $E_n$  пропорционален скорости звука  $V_1^E$  пьезоэлемента, а так как скорость звука у бесвинцовых пьезокерамик выше [16], чем у свинец содержащих [10,11], это позволяет не снижая резонансной частоты увеличить  $U_n$  при увеличении массы инерционного элемента  $m_n$  (см. рис. 2).

Рис. 4. Осциллограмма момента детонации полученная одновременно для двух датчиков - производителя фирмы Bosch и изготовленного образца в НИИ физики ЮФУ ДД1

**Выводы.** При замене токсичных свинецсодержащих пьезокерамик на бесвинцовые

необходимо обращать внимание не на величину продольного пьезомодуля  $d_{33}$ , а на пьезочувствительность  $g_{33}$  и скорость звука  $V_1^E$ . Варьируя геометрическими размерами пьезокерамик по формулам 1,2 можно добиться оптимального сочетания величины амплитуды выходного сигнала  $U_n$  и резонансной частоты  $F_n$ , что позволит создать методы прогнозирования свойств датчиков вибрации при замене свинец содержащих пьезокерамик и новые конструктивные особенности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-08-01724 «Разработка методов прогнозирования свойств и создание новых конструкционных особенностей экологически чистой датчиковой аппаратуры основанной на бесвинцовых пьезокерамических материалах». Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания: проект № 3.6371.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35; проект № 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета, а также базовой части госзадания ЮНЦ РАН.

#### Л и т е р а т у р а

- 1 Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54, pp. 88 – 110.
- 2 Технику в России избавят от тяжелых металлов. // Электронный ресурс - <https://hi-tech.mail.ru/news/hardmetal-electronic-russia/>. 7 марта 2017.
- 3 Martin Noll, Peter Rapps. Ultrasonic Sensors for a K44DAS // Handbook of Driver Assistance Systems. 2015 P.1-17. DOI 10.1007/978-3-319-09840-1\_16-1.
- 4 Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Бесвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. В кн.: Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного со-стояния и перспективы развития) (“LFPM-2013”). Материалы Второго Международного молодежного симпозиума. Под ред. Ю.М. Гуфана. Ростов н/Д, изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ: 52–64.
- 5 Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same// WO2015163685 (A1) 2015-10-29;
- 6 Lead-free piezoelectric ceramic composition, piezoelectric element comprising same, knock sensor, and process for production of lead-free piezoelectric ceramic composition// US2012146462 (A1) 2012-06-14.
- 7 Юрасов, Ю.И. Датчик детонации / Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Садыков Х.А. // Патент на полезную модель № 158291 от 27.12.2015. Бюл. № 36. по заявке №2015132986 от 06.08.2015.
- 8 Трофимов А.И. Ультразвуковые системы контроля искривлений технологических каналов ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат. 1994. – 230 с

9 А.Я.Данцигер, О.Н.Разумовская, Л.А.Резниченко и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону. 1994. - 30С.

10 Справочный каталог «Аврора-ЭЛМА» // [http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo\\_catalog.pdf](http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo_catalog.pdf).

11 Product CeramTec // <http://www.ceramtec.ru/applications/piezo-applications/sensor-technology/>

12 Юрасов, Ю. И. Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето-пьематериалов в широком интервале температур и частот./ Ю. И. Юрасов// Патент на полезную модель. Регистрационный номер 66552 от 10.09.2007. Решение о выдаче патента от 21.05.2007. По заявке 2007102548 от 23.01.2007.

13 Павленко, А.В. Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов. /Павленко А.В., Юрасов Ю.И.// Патент на полезную модель №119894, зарегистрирован 27.08.2012 в Государственном реестре полезных моделей РФ; по заявке №2012124140 от 08.06.12 г.

14 Юрасов, Ю.И. Программа для проведения исследований сегнетопьематериалов в широком интервале температур при использовании прибора «Измеритель RLC E7-21» и терморегулятора Варта TP403 / Юрасов Ю.И., Блажко Р.С., Павленко А.В., Вербенко И.А.// Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2015619892.- Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 16 сентября 2015г.

15 Юрасов, Ю. И. Датчики основанные на бесвинцовых пьезокерамических композициях и способ их тестирования/ Ю.И. Юрасов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко //Доклады IX Всероссийской конференции. Керамика и композиционные материалы: Сыктывкар, 23–26 мая 2016. (Коми научный центр УрО РАН). С. 452-455.

16 Юрасов, Ю. И. Датчики детонации на основе бесвинцовых композиционных сегнетопьематериалов / Ю.И. Юрасов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 4. С. 81-83.

## References

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54, pp. 88 – 110.

2. The Russian equipments will get rid of heavy metals. // electronic source - <https://hi-tech.mail.ru/news/hardmetal-electronic-russia/>. 7<sup>th</sup> of march 2017. (in Russian)

3. Martin Noll, Peter Rapps. Ultrasonic Sensors for a K44DAS // Handbook of Driver Assistance Systems.2015 P.1-17. DOI 10.1007/978-3-319-09840-1\_16-1.

4. Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Lead-free ferroelectric ceramics basis of alkali metal niobates: history, technology, perspectives. / Physics of lead-free piezoelectric and relative materials (analysis of current state and prospects of development) (“LFPM-2013”). Proceedings of the 2<sup>nd</sup> international symposium // edited by Yu.M. Gufan. Rostov-on-Don, NCSC HS SFEDU publishers : pp52–64 (in Russian)

5. Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same// WO2015163685 (A1) 2015-10-29;

6. Lead-free piezoelectric ceramic composition, piezoelectric element comprising same, knock sensor, and process for production of lead-free piezoelectric ceramic composition// US2012146462 (A1) 2012-06-14

7. Yurasov Yu.I. Knock sensor / Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Sadykov Kh.A.// useful model patent № 158291. of 27.12.2015 bul. № 36. Reg №2015132986 of 06.08.2015.

8. Trofimov A.I. Control ultra sound systems of technological channel of nuclear reactors / M.: Energoatomizdat 1994. – 230 c (in Russian)

9. Danciger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A. etc. High efficiency piezoelectric ceramics. Data book. // Rostov-on-Don. 1994. – p30

10. Repertory catalog «Аврора-ELMA» // [http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo\\_catalog.pdf](http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo_catalog.pdf)

11. Product CeramTec // <http://www.ceramtec.ru/applications/piezo-applications/sensor-technology/>

12. Patent useful model. № 66552 of 10.09.2007. / Yu. I. Yurasov// Reg. 2007102548 of 23.01.2007.

13. Patent useful model №119894 of 27.08.2012. /Pavlenko A.V., Yurasov Yu.I. // Reg. №2012124140 of 08.06.12 г.

14. Yurasov, Yu.I. Research program of ferro-piezoelectric materials at wide interval of temperature using of «Izmeritel RLC E7-21» equipment and VARTA TP403 heat controller/ Yurasov Yu.I., Blazhko R.S., Pavlenko A.V., Verbenko I.A. // Certificate of official registration of computer program №2015619892 of 16<sup>th</sup> of september 2015г.

15. Yurasov, Yu. I. Sensors based on lead-free piezoelectric composed ceramics and its testing method / Yu.I. Yurasov, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Reports of the IX All-Russian Conference. Ceramics and Composite Materials: Syktyvkar, 23–26th of may 2016. (Scientific center of Komi UrD RAS). pp452-455. (in Russian)

16. Yurasov, Yu. I. Knock sensors based on lead-free piezoelectric composite Materials / Yu.I. Yurasov, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, Kh.A. Sadykov, L.A. Reznichenko // Composite materials constructions. 2015. V4. pp 81-83. (in Russian)

**Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Grin P.G., Gorbenko Ie.Ie., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A. Reznichenko L.A.**

## FEATURE FORECASTING OF VIBRATORY SENSORS WHILE SUBSTITUTING TOXIC PIEZOELECTRICS FOR LEAD-FREE ONE AND ITS SUBSEQUENT CONSTRUCTION MODIFICATION

*Seven groups of knock sensors based on different lead-free piezoelectric materials are investigated. The dependences of voltage ( $U_{ks-ceu}$ ) registered by VAZ-1118 (Kalina) control electronic unit from engine prm speed are also obtained. Output amplitude ( $U_n$ ) and knock sensors resonant frequency objective laws are established in dependences on geometrical dimensions, piezoelectricity ( $g_{33}$ ) and acoustical velocity ( $V_1^E$ ) of lead-free ceramics.*

**Key words:** vibration sensor, knock sensor, ferroelectrics, auto industry.

**Юрасов Юрий Игоревич** Заместитель председателя Южного научного центра Российской академии наук, Зав. лабораторией ЧО «Компьютерного



моделирования физического эксперимента и датчиковой аппаратуры» Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, доцент каф. «ЭАиСК» Донского государственного технического университета.

**E-mail:** yucomp@ya.ru

**Назаренко Александр Владимирович** научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук

**E-mail:** nazarav@ssc-ras.ru

**Грин Павел Григорьевич** младший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета

**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Горбенко Евгений Евгеньевич** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко

**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Митченко Сергей Анатольевич** д.х.н., профессор, заведующий отделом исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Резниченко Лариса Андреевна** заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета

**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Yurasov Yuriy Igorevich** Vice-chairman, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Head of Head of Laboratory SSC "Computer simulation of physical

experiment and sensor equipment", Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University, associate professor "EASC" of the Don State Technical University.

**E-mail:** yucomp@ya.ru

**Nazarenko Alexander Vladimirovich** Research Scientist, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

**E-mail:** nazarav@ssc-ras.ru

**Grin Pavel Grigorevich** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University

**E-mail:** grin.pavel@inbox.ru

**Ievgen Ie. Gorbenco** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associated Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Lugansk Taras Shevchenko National University.

**E-mail:** e\_g81@mail.ru

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD, Docent, Head of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University

**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Mitchenko Sergey A.** Doctor of sciences, Full Professor, Head of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry

**E-mail:** samit\_rpt@mail.ru

**Reznichenko Larisa** Head of Department, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University

**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Рецензент: Атоян А.И.,** д.ф.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 22.03.2017*

## СЕКЦИЯ 3

**МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН**

УДК 373.091.33–027.22

**РАЗВИТИЕ ТВОРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ  
СРЕДСТВАМИ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА****Безверхний А.Л.****DEVELOPMENT OF CREATIVE ACTIVITY OF STUDENTS BY  
MEANS OF LABORATORY EXPERIMENT****Bezverkhniy A.L.**

*В работе рассматриваются возможности учителя в повышении эффективности обучения творческой деятельности учащихся, раскрывается роль лабораторного эксперимента в этом процессе*

**Ключевые слова:** физический эксперимент, исследовательская деятельность, самостоятельность, метапредметность.

Проблема развития творческой деятельности учащихся на уроках физики и во внеурочной работе подробно рассмотрена В.Г.Разумовским в работе [1, с. 56]. Автор выделяет два типа творческих задач по физике: исследовательские задачи (почему?), в которых нужно объяснить незнакомое явление на основе подходящей абстрактной модели из теории физики, и конструкторские задачи (как сделать), в которых требуется получить реальный эффект соответственно данной абстрактной модели (закону, формуле, графику).

Такое деление очень условно, поскольку исследования часто сопряжены с конструированием, а изобретения – с исследованиями. Тем не менее, автор, несомненно, прав в том, что без вовлечения детей в процесс решения исследовательских задач преподавание физики будет не столь эффективным. И обучение надо стараться построить так, чтобы ребенок делал для себя маленькое открытие.

Физический эксперимент может сыграть ведущую роль в этом процессе. Надо сказать, что

лишь некоторые школьные учебники содержат задания творческого характера. Во многих учебниках нет описаний лабораторных работ, они прилагаются в отдельных пособиях. Успешную, на наш взгляд, попытку создания учебника нового поколения, ориентированного на развитие творческой активности детей, осуществили московские авторы А.Л. Пинский, В.Г. Разумовский и др. – учебник «Физика. Астрономия 7». Во-первых, они дополнили стандартный список новыми лабораторными работами, придали им элемент исследования. Во – вторых, к каждой главе прилагаются домашние экспериментальные задания, что уже подталкивает учителя и детей к дополнительной экспериментальной деятельности. Но, к сожалению, ни у одного из авторов учебников нет в этом вопросе преемственности, в учебниках для старших классов практически отсутствуют домашние экспериментальные задания. Это большой недостаток. Ведь именно в старших классах, обладая достаточным багажом знаний, дети могли бы выполнять солидные исследовательские задания.

Таким образом, идея развития творческой деятельности учащихся присутствует во многих современных педагогических исследованиях, в учебной и методической литературе всегда уделялось серьезное внимание такой работе. Но если учитель стремится сделать обучение физике

просто интересным, или хочет вовлечь как можно больше детей в творческую работу, или пытается организовать индивидуальную работу учащихся так, чтобы дети не просто проводили эксперименты ради удовольствия, но и получали приличные результаты своих исследований, то ему не стоит ограничиваться поиском готовых разработок. Для успеха в такой деятельности учителю нужна система работы, в которой все виды уроков (лекция, эксперимент, решение задач, зачет и др.), внеурочная работа были бы объединены одной целью. Особую роль физический эксперимент играет на начальном этапе обучения физике. Как показывает практика, физика может в седьмом классе стать для большинства детей любимым предметом. И уже на этом этапе необходимо серьезно учить детей экспериментальной деятельности, умению анализировать, делать выводы, обрабатывать результаты. Перегружать и заставлять детей делать что-то сверх своих способностей нельзя. Но можно так организовать совместную работу учителя и учеников с максимальным использованием эмоциональной сферы детей, что будут созданы равные для всех условия развития творческих способностей. А уже впоследствии ребята, достигшие наибольших успехов, при желании могут быть вовлечены в более серьезную творческую деятельность.

Одним из действенных средств решения перечисленных выше задач являются лабораторные работы, так как они побуждают учеников к активной деятельности, позволяя включить в поиски решения той или иной задачи одновременно весь класс. Лабораторный эксперимент становится необходимым звеном в процессе обучения, значительно помогающим углубленному усвоению материала, является полезным средством борьбы с формализмом в знаниях учащихся. Кроме того, лабораторные работы всегда считались первостепенным средством обучения учащихся некоторым начальным практическим навыкам в обращении с измерительными приборами и другой аппаратурой.

Под развитием творческой деятельности учащихся средствами физического эксперимента, в частности во время выполнения фронтальных лабораторных работ, мы понимаем формирование у них таких навыков: спланировать эксперимент, который дает возможность исследовать то или иное явление или определить какую-либо величину; самостоятельно выполнить исследование; уметь изменять условия эксперимента для достижения наиболее достоверного результата; самостоятельно оформить результаты исследований, математически их обработать; выделить причины погрешностей, проанализировать точность полученных результатов.

Мы считаем необходимым изменить подходы к выполнению учащимися лабораторных работ. Речь идет и о содержании лабораторных работ, и о виде

предлагаемой ученикам деятельности. Сейчас в большинстве методических пособий и школьных учебников содержатся описания проведения работ, в которых детально указана последовательность действий учащихся. Сам по себе этот факт снижает эффективность лабораторных работ. Учеников следует приучать к большей самостоятельности, что будет способствовать более глубокому осознанию цели и методов лабораторной работы.

Такую работу с учениками необходимо проводить на научном уровне, в системе со всеми типами уроков, с учетом возрастных, интеллектуальных и индивидуальных особенностей учащихся. Начинать надо с 7-го класса. Сложность увеличивать постепенно. В начале каждого цикла мы предлагаем давать ученикам более подробные описания, но постепенно приучать их к самостоятельности в выполнении исследований.

Ниже мы предлагаем фрагменты описаний лабораторных работ, ориентированных на развитие творческой деятельности учащихся.

**1.** На второй лабораторной работе в седьмом классе ученикам предлагается измерить объем цилиндра двумя способами: линейкой и при помощи мерного цилиндра с водой. При этом все формулы прилагаются, порядок действий также указывается. Расчет погрешностей – дополнительное задание. В конце задания 1 ученики должны сделать вывод о точности методов измерения объема. Задание 2 выглядит следующим образом:

**Задание 2. Измерение методом рядов**

Измерьте методом рядов толщину листа учебника (средний объем одной капли; среднюю массу спички). Оформите самостоятельно.

Соответствующее оборудование прилагается.

**2.** Во время четвертой лабораторной работы по измерению плотности тела ученикам также предлагается второе задание:

**Задание 2. Определение плотности неизвестной жидкости.**

При помощи имеющегося оборудования определите плотность неизвестной жидкости. Оформите самостоятельно.

Оборудование к работе; весы, мерный цилиндр с водой, тело из пластилина с крючком, набор разновесов, одноразовый стаканчик с небольшим количеством раствора соли, пустой одноразовый стаканчик, тряпка.

При выполнении этого задания ученики должны освоить такие навыки: составить план эксперимента для определения объема и массы неизвестной жидкости; подобрать необходимое оборудование; обеспечить максимальную точность и самостоятельно выполнить измерения; самостоятельно оформить результаты.

**3. Лабораторная работа № 4 (10 класс)**

**Определение коэффициента трения**

**Оборудование:** брусок, доска, набор грузов, динамометр, линейка.

**Ход работы****Задание 1. Горизонтальное движение.**

1. Разработайте методику определения коэффициента трения скольжения при равномерном перемещении бруска по доске.

2. Предусмотрите: изменение условий эксперимента; расчет среднего значения; оценку границ случайных погрешностей.

3. Смоделируйте (зарисуйте) эксперимент, укажите силы, действующие на тела.

4. Результаты измерений и вычислений оформите в виде таблицы.

**Задание 2. Наклонная плоскость.**

1. Поместите брусок на доску. Медленно поднимая один край доски, определите угол наклона, при котором брусок начинает скользить вниз.

2. Определите при помощи данного эксперимента коэффициент трения скольжения.

3. Повторите эксперимент несколько раз. Найдите среднее значение коэффициента трения скольжения.

4. Приведите теоретическое обоснование метода. Сделайте чертеж, укажите силы, действующие на тела.

5. Результаты измерений и вычислений оформите в виде таблицы.

6. Сравните результаты определения коэффициента трения. Объясните отличия. Сделайте выводы о точности предложенных методов. Каковы причины погрешностей?

4. В ГУ «Луганская специализированная школа I-III ступеней имени профессора Льва Михайловича Лоповка» с 1993 года введен спецкурс «Исследование физических закономерностей экспериментальными методами». В этом году для учащихся 11-го класса мы разработали такую лабораторную работу.

**Исследование магнитного поля электромагнита**

**Оборудование:** источник тока, катушка, реостат, амперметр, провода, компас.

**Ход работы**

1. Исследуйте зависимость индукции магнитного поля на оси катушки от силы тока. Для этого соберите цепь из источника тока, ключа, катушки, реостата и амперметра. Замкните цепь. Реостатом установите минимальную силу тока. Расположите катушку с током так, чтобы ее ось была перпендикулярна стрелке компаса и на таком расстоянии, чтобы стрелка практически не поворачивалась. ( $\alpha \approx 0$ ).

2. Начертите схему цепи. Сделайте чертеж. Исследуйте, как будет меняться угол поворота стрелки  $\alpha$  при изменении силы тока. Результаты заносите в таблицу (5-6 значений  $\alpha$ ).

Повторите исследования, вставив в катушку сердечник. Постройте соответствующие графики зависимости  $\alpha(I)$ .

3. Объясните результаты эксперимента при помощи закона Био-Савара-Лапласа.

4. По аналогичной методике определите магнитную проницаемость сердечника.

Выводы. Такой подход к выполнению лабораторных работ вполне соответствует метапредметному подходу к обучению, который задекларирован в новых образовательных стандартах. Для подавляющего большинства учеников определение указанной физической величины не оставит никакого следа в памяти. А овладение методикой выполнения исследований для многих выпускников школы могут стать чрезвычайно важным приобретением, полезным в дальнейшей жизни.

**Литература**

1. Разумовский В.Г. Развитие творческих способностей учащихся в процессе обучения физике: Пособие для учителей.– М.: Просвещение, 1985.

2. Физика и астрономия: Пробный учебник для 7 кл. сред. шк. А.Л. Пинский, В.Г. Разумовский и др. – М.: Просвещение, 1993. –192с.

3. Розвиток творчої діяльності учнів засобами фізичного експерименту. Методичний посібник для вчителів фізики/ Уклад.: Безверхній А.Л., Гладушина Н.О.– Луганськ: СПД Резніков В.С., 2007.-128с.

**References**

1. Razumovskij V.G. Razvitie tvorcheskih sposobnostej uchaschihsya v processe obucheniya fizike: Posobie dlya uchitelej.– М.: Prosveshchenie, 1985.

2. Fizika i astronomiya: Probnyj uchebnik dlya 7 kl. sred. shk. A.L. Pinskiy, V.G. Razumovskij i dr. – М.: Prosveshchenie, 1993. –192s.

3. Rozvitok tvorchoї diyal'nosti uchniv zasobami fizichnogo eksperimentu. Metodichnij posibnik dlya vchiteliv fiziki/ Uklad.: Bezverhniy A.L., Gladushina N.O.– Lugans'k: SPD Reznikov V.S., 2007.-128s.

**Bezverkhniy A.L.****DEVELOPMENT OF CREATIVE ACTIVITY OF STUDENTS BY MEANS OF LABORATORY EXPERIMENT**

*The paper considers a teacher's abilities in increasing the effectiveness of teaching students' creative activity, reveals the role of the laboratory experiment in this process.*

**Key words:** *physical experiment, research activity, independence, meta-subjectivity.*

---

**Безверхний Андрей Лаврентьевич** учитель физики ГУ «Луганская специализированная школа I-III ступеней №1 имени профессора Льва Михайловича Лоповка», учитель высшей категории, учитель-методист/  
**E-mail:** bezverkhniy\_andrey@mail.ru

**Bezverkhniy Andrey.** The teacher of physics of the State Institution «Lugansk Specialized School I-III steps № 1

named after Professor Lev Mikhailovich Lopovok», teacher of the highest category, teacher-methodologist

**Рецензент: Евдокимов Н.А.,** д.и.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 27.03.2017*

УДК 546

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ЗАВЕРШАЮЩИЕ ПЕРИОДИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ладюк Ю.А., Григорьева А.А.

## CHEMICAL ELEMENTS THAT COMPLETE THE PERIODIC SYSTEM MENDELEYEV'S

Ladyuk Yu.A., Grigoryeva A.A.

*Систематизированы данные о получении и названии р-элементов периодической системы Д.И. Менделеева*

*Ключевые слова: периодическая система, седьмой период, новые элементы.*

В 2016 году официально признано открытие новых химических элементов, завершающих седьмой период периодической системы Д.И. Менделеева. Международный Союз Теоретической и Прикладной Химии ИЮПАК принял к утверждению названия 115-го, 117-го и 118-го элементов.

Здесь отметим, что короткий вариант периодической системы Д.И. Менделеева, состоящий из 8 групп, считается устаревшим и ИЮПАК рекомендует к повсеместному употреблению полудлинный вариант, состоящий из 18 групп, включающих s-, d- и p-электронные семейства химических элементов, с вынесенными вниз f- элементами (лантаноидами и актиноидами).

Согласно разработанным ИЮПАК рекомендациям, новые элементы должны называться:

- 1) именем мифологического персонажа или понятия (включая астрономический объект),
- 2) по названию минерала или аналогичного вещества,
- 3) по названию географического пункта или области,
- 4) в соответствии со свойствами элемента,
- 5) по имени ученого.

При этом должно сохраняться историческое единообразие в латинских окончаниях химических элементов:

для всех элементов первых 16 групп окончание - ium «иум», для 17-ой группы - ine- «ин» и для 18-ой группы-окончание-on- «он».

Напоминаем узаконенные названия d-элементов 7 периода. В полудлинном варианте периодической системы это элементы от четвертой до двенадцатой групп:

<sup>104</sup>**Rf** - Резерфордий (называвшийся одно время Курчатовий, а потом Дубний),

<sup>105</sup>**Db** - Дубний (бывший Нильсборий, потом Жолиотий),

<sup>106</sup>**Sg** - Сиборгий (бывший Резерфордий),

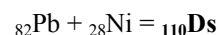
<sup>107</sup>**Bh** (борий, но с символом Bo),

<sup>108</sup>**Hs** - Гассий (бывший Ганий, символ Hn, в честь Отто Гана, работавшего над созданием атомной бомбы, а теперь названный в честь немецкой провинции Гессен, в которой находится город Дармштадт, Германия).

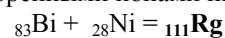
<sup>109</sup>**Mt**- Мейтнерий, назван в честь Элизы Мейтнер, которая в группе О. Гана участвовала в открытии протактиния № 91 и внесла заметный вклад в изучение распада ядер атомов. В свое время она заявила: «Я не стану делать бомбу».

Далее следуют <sup>110</sup>**Ds** -дармштадтий, <sup>111</sup>**Rg**- рентгений и <sup>112</sup>**Cn**-коперниций(кий).

Последние шесть d-элементов были впервые получены в Германии в городе Дармштадт, где расположен немецкий Центр исследования тяжелых ионов. В честь этого города и назван 110-й элемент (Унунуний, экзоплатина), символ **Ds**. Он был получен при реакции слияния ядер свинца-208 и никеля-62:



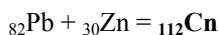
111-ый элемент - рентгений (Унунуний, экзолото), символ **Rg**, называли в 2006 году, как раз в 111-ю годовщину открытия Вильгельмом Конрадом Рентгеном X-лучей, которые мы зовем рентгеновскими. Первые 3 атома этого элемента синтезированы в 1994 году при слиянии ядер висмута-209 с ускоренными ионами никеля-62:



Эксперимент был подтвержден в других лабораториях мира, признан ИЮПАК в 2003 году, а название присвоено в 2004 году. Время жизни полученных изотопов от 1,5 миллисекунд до 26 секунд.

Данные были подтверждены в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в городе Дубна в 2000-2006 годах при исследовании альфа распада ядер 114-го элемента. Открытие признано в 2009 году.

112-й элемент (Унунбий, эка-ртуть), символ **Cn**, получен впервые в 1996 году в Дармштадте при бомбардировке свинцовой мишени ионами цинка-69:



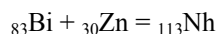
Получено 2 ядра изотопа 112-го элемента с массовым числом 277.

112-ый элемент назван коперницием (коперникием), в честь великого польского астронома Николая Коперника (1473-1543г.г.). Зигурд Хофманн, руководитель и один из авторов открытия элемента, говорил, что таким образом им хотелось отдать честь одному из величайших ученых мира, не получившему признания за годы своей жизни и подчеркнуть связь между астрономией и ядерной химией.

Открытие коперниция признано в 2009 году. Период полураспада его изотопа  ${}^{285}\text{Cn}$  34 секунды. Его электронная конфигурация (Rn)  $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$ . Предположительные свойства: жидкий, очень тяжелый металл, с плотностью около  $20\text{г/см}^3$ . Коперниций – последний из d-элементов 7-го периода.

Далее следует семейство р-элементов, завершающих седьмой период и располагающихся в 13 -18 группах полудлинного варианта периодической системы. Начинается оно 113-ым элементом (Унунтрий, экаталлий). Для него принято к утверждению имя нихоний (Nihonium) и символ **Nh**. Нихон - один из вариантов японского произношения слова Япония, что означает «Страна восходящего Солнца».

В 2004 году группа профессора Косуке Морито начала облучать мишень висмута- 209 ионами цинка- 70. Эксперимент продолжался 10 лет и за это время зарегистрировано 4 события синтеза 113-го элемента:



Одновременно в г. Дубна в Объединенном институте ядерных исследований с февраля 2004г. проводилась совместная с Национальной Лабораторией Лоренса (г. Ливермор, штат Калифорния, США) работа по получению 115-го элемента. В первый же год было получено 4 ядра 115-го элемента, которые сразу подвергались последовательному альфа-распаду с образованием ядер сначала 113-го, затем 111-го и так далее до 105-го элемента дубния (Db), который легко обнаруживался. За 10 лет такой работы в Дубне зарегистрировано около 100 случаев появления 113-го элемента и выполнены работы по изучению его химических свойств. Однако, ИЮПАК отдал предпочтение Японии, как первой азиатской

стране, которая преуспела в синтезе сверхтяжелых атомов. Следует заметить, что японские физики проходили стажировку в Дубне и использовали, так же как и немецкие физики, методику синтеза сверхтяжелых ядер, разработанную в ОИЯИ в Дубне. Нихоний предположительно должен быть серым твердым сверхтяжелым металлом, который относится к подгруппе бора.

114-ый элемент (Унунквадий, эка-свинец) был впервые зафиксирован в 1999 году в ОИЯИ при слиянии ядер плутония-244 с ионами кальция-48. При этом был получен изотоп с массовым числом 287, который сразу же подвергался последовательному альфа-распаду, конечным продуктом которого являлся свинец. Повторно 114-ый элемент был синтезирован в 2006 году в Объединенном институте ядерных исследований г. Дубна при слиянии ядер плутония  ${}^{242}\text{Pu}$  с ионами кальция  ${}^{48}\text{Ca}$ :



Он назван флеровием, символ **Fl**, в честь Лаборатории ядерных реакций (ЛЯР) имени Георгия Николаевича Флерова Объединенного института ядерных исследований.

Академик Флеров Г.Н.(1913-1990 г.г.) – автор открытия нового вида радиоактивности – спонтанного деления тяжелых ядер. Он основал и был первым директором Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Изотоп флеровия-289 живет 2,7 секунды. Физики считают, что это начало острова стабильности сверхтяжелых элементов.

115-ый элемент (Унунпентий, эка-висмут) – это совместная работа (коллаборация) ОИЯИ и Национальной Лаборатории Лоренса (г. Ливермор). Мишень из америция -243 бомбардировалась ускоренными ионами  ${}^{48}\text{Ca}$ :



Эксперимент подтвержден шведскими учеными. Этот элемент назван московием, символ **Mc**, в честь Московской области, где в г. Дубна успешно работает ОИЯИ.

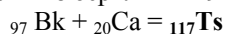
116-ый элемент (Унунгексий, эка-полоний) назван в честь Ливерморской Национальной лаборатории имени Лоуренса и назван Ливерморием, символ **Lv**. Он получен в 2006 году при слиянии ядер кюрия-249 с ионами кальция  ${}^{48}\text{Ca}$ :



Физики Ливермора 20 лет сотрудничают с учеными Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ по синтезу новых элементов. Работы по получению 114-го и 115-го химических элементов официально были признаны ИЮПАК в 2011 году, а названия и обозначения в октябре 2012 года.

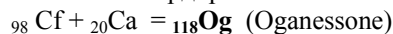
117 – ый элемент (Унунсептий, эка-астат) получен в 2009 году на ускорительном комплексе в

Дубне при совместном эксперименте ЛЯР ОИЯИ, американских ученых из Окриджской национальной лаборатории, университета Вандербильта, университета Теннесси в Ноксвилле (штат Теннесси) и Ливерморской национальной лаборатории имени Лоуренса. Он назван теннессин, символ **Ts**, в знак признания вклада ученых штата Теннесси. Эксперимент повторялся в 2010-2012 годах, в 2014 году получение 117-го элемента подтверждено в Германии. В этих экспериментах олучено не более 6 атомов нового элемента с периодами полураспада около 80 миллисекунд при облучении мишени из берклия- 249 ионами  $^{48}\text{Ca}$ :



Предполагается, что теннессин будет тяжелым металлом, на 40% тяжелее свинца.

**118** – ый элемент, (Унуноктий, эка-радон), получен впервые в 2002 году на дубнинском ускорителе элементарных частиц при совместном эксперименте с Ливерморской национальной лабораторией имени Лоуренса. Мишень из калифорния- 249 бомбардировалась ионами  $^{48}\text{Ca}$ :



Эксперименты проводились в 2002-2012 годах. Опыты повторялись на циклотроне в Беркли. Полученный атом оганесона  ${}_{118}\text{Og}$  сразу же претерпевал альфа-распад, последовательно превращаясь в ливерморий  ${}_{116}\text{Lv}$ , затем во флеровий  ${}_{114}\text{Fl}$  и, наконец, в коперниций  ${}_{112}\text{Cn}$ .

Свое название 118 – ый элемент получил в честь заслуг ныне здравствующего академика Российской Академии Наук Юрия Цолаковича Оганесяна (1933г рождения). Он разработал методику холодного слияния ядер, которая используется во всех подобного типа лабораториях мира. Предполагается, что элемент  ${}_{118}\text{Og}$  должен быть первым твердым инертным газом.

Отметим, что это второй случай в истории названия химических элементов, когда элементу присваивается имя живущего ученого. Первый произошел, когда в 60-ых годах именем жившего тогда Глена Сиборга назвали элемент «сиборгий»  ${}_{106}\text{Sg}$ .

В 2018 году физики ОИЯИ планируют начать эксперименты по получению двух первых элементов восьмого периода с атомными номерами 119 и 120. Руководством им служит периодическая система.

20-го января этого года исполнилось 110 лет со дня смерти Дмитрия Ивановича Менделеева. Его именем назван 101- ый химический элемент, синтезированный американскими учеными в 1958 году под руководством Глена Сиборга. Нарекли этот элемент «менделевием»  ${}_{101}\text{Md}$  «в знак признания пионерской роли русского химика Дмитрия Менделеева – писал Сиборг - который первым использовал периодическую систему для

предсказания химических свойств еще не открытых элементов – принцип, который послужил ключом для открытия последних (к тому времени) семи трансуранических элементов».

Укомплектованный седьмой период периодической системы химических элементов с тремя новыми русскими названиями р-элементов (флеровий, московий, оганесон) – это достойный памятник трудам Дмитрия Ивановича Менделеева. Это также высокая оценка и мировое признание заслуг российских ученых Лаборатории ядерных реакций имени Георгия Николаевича Флерова Объединенного института ядерных исследований в г. Дубна.

### Л и т е р а т у р а

1. [www.iupac.org/reports/periodic.table/](http://www.iupac.org/reports/periodic.table/)
2. [www.jinr.ru/posts/prisnan-v-otkrytii-novih-himicheskikh-elementov-113-115-117-i-118/](http://www.jinr.ru/posts/prisnan-v-otkrytii-novih-himicheskikh-elementov-113-115-117-i-118/)
3. [ru.wikipedia.org/wiki/Флеровий](http://ru.wikipedia.org/wiki/Флеровий)
4. [ru.wikipedia.org/wiki/Ливерморий](http://ru.wikipedia.org/wiki/Ливерморий)

### R e f e r e n c e

1. [www.iupac.org/reports/periodic.table/](http://www.iupac.org/reports/periodic.table/)
2. [www.jinr.ru/posts/prisnan-v-otkrytii-novih-himicheskikh-elementov-113-115-117-i-118/](http://www.jinr.ru/posts/prisnan-v-otkrytii-novih-himicheskikh-elementov-113-115-117-i-118/)
3. [ru.wikipedia.org/wiki/Флеровий](http://ru.wikipedia.org/wiki/Флеровий)
4. [ru.wikipedia.org/wiki/Ливерморий](http://ru.wikipedia.org/wiki/Ливерморий)

### Ladyuk Yu.A., Grigoryeva A.A. CHEMICAL ELEMENTS THAT COMPLETE THE PERIODIC TABLE MENDELEYEV'S

*The data on the obtaining and naming of the p-elements of the Mendeleev's periodic system are systematized.*

**Key words:** *periodic Table, seventh period, new elements.*

**Ладюк Юлия Александровна**, студентка 3 курса Луганского национального университета имени Владимира Даля, кафедра экологии  
E-mail: [julya.ladyuk.90@mail.ru](mailto:julya.ladyuk.90@mail.ru)

**Григорьева Алла Александровна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля,  
E-mail: [graa07@mail.ru](mailto:graa07@mail.ru)

**Julia Ladyuk**, 3rd year student of Lugansk National University named after Vladimir Dahl, Department of Ecology  
E-mail: [julya.ladyuk.90@mail.ru](mailto:julya.ladyuk.90@mail.ru)

**Alla Grigoryeva**, Candidate of Chemistry, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dahl  
E-mail: [graa07@mail.ru](mailto:graa07@mail.ru)

**Рецензент: Нечаев Г.И.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*



УДК 373.5.016:53-027.22

## ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ УЧАЩИХСЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИМИ НАТУРНОГО ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Грицких А.В.

### FORMATION OF STUDENTS' RESEARCH COMPETENCE IN THE PROCESS OF PERFORMING A FULL-SCALE PHYSICAL EXPERIMENT

Hrytskykh A.V.

*В статье раскрыта сущность исследовательской работы учащихся при выполнении ими лабораторных работ физического практикума, рассмотрено место и значение исследовательской компетентности учащихся при выполнении ими натурального физического эксперимента. Выполнение самостоятельных исследований на занятиях лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому. Для создания полноценной системы лабораторного практикума, конечным этапом которой было бы сформированы методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам предлагается создание спецкурсов по физике, например, – «экспериментальные исследования физических закономерностей».*

**Ключевые слова:** исследовательская компетентность, натуральный физический эксперимент, лабораторный физический практикум.

Современное общество характеризуется быстрым темпом развития наукоемких технологий, что формирует социальный заказ на подготовку будущих специалистов, способных к исследовательской деятельности, способных самостоятельно решать профессиональные задачи и задачи общества.

Развитие современной науки строится на использовании экспериментальной деятельности, основы навыков которой закладываются в курсе физики.

Изучение физики в современной школе базируется на использовании компетентностного и деятельностного подходов: в рамках школьного курса физики деятельностный подход можно рассматривать в качестве основополагающего, поскольку в основе познания ряда физических явлений лежит экспериментальная деятельность, которая направлена на формирование у учащихся представлений о методологических основах

познания с помощью учебного физического эксперимента.

В литературе физический эксперимент в обучении рассматривается с нескольких позиций: как основной метод изучения явлений окружающего мира; как способ связи теории с практикой; как необходимый элемент содержания физического образования; как методическое средство, обеспечивающее наглядность обучения; развивающее интерес к физике; способ организации самостоятельной, творческой, и исследовательской деятельности учащихся. Особый интерес представляет физический эксперимент как средство формирования исследовательской компетентности.

Использование физического эксперимента является процессуальной основой реализации исследовательского подхода в основе которого лежит организация учебной и внеучебной научно-образовательной, поисково-творческой деятельности; актуализация внутрипредметных, межпредметных и межцикловых связей; усложнение содержательной и совершенствование процессуальной сторон познавательной деятельности; изменение взаимоотношений «учитель-ученик-коллектив учащихся» [1].

При реализации исследовательского подхода в обучении физике школа должна быть обеспечена необходимым физическим оборудованием, однако оборудование, имеющееся в школах, зачастую не позволяет реализовать задуманный эксперимент, иногда проблему реализации эксперимента можно решать с использованием виртуального эксперимента, что не всегда целесообразно.

Из многообразия видов физического эксперимента наибольшее значение имеет натуральный эксперимент, под которым в след за М.С. Старовиковым[2], мы будем понимать такой вид эксперимента, в котором изучению подвергается непосредственно тот материальный объект (образец), устанавливаемые свойства

которого составляют предмет исследования (как демонстрационный, так и тот, который выполняют учащиеся в ходе выполнения лабораторных работ, лабораторных физических практикумов, исследований в рамках различных конкурсов и т.д.).

Натурный эксперимент чаще всего используют для обеспечения наглядности изучаемых явлений и описания связи теории и практики, однако его важно применять для реализации экспериментальной и исследовательской компетентности учащихся.

Возможности натурального эксперимента в формировании исследовательской компетентности учащихся до конца нераскрыты. Методы использования натурального эксперимента в преподавании физики в школе, чаще всего не позволяют использовать натурный эксперимент как системное и систематическое средство в организации исследовательской деятельности учащихся, и как следствие формирования исследовательской компетентности учащихся.

В практике физического школьного образования учебно-исследовательская деятельность направлена лишь на формирование исследовательских умений и навыков учащихся, при этом не достаточно учитываются личностно-смысловые аспекты рассматриваемой деятельности, позволяет сформировать у учащихся систему методологических знаний и опыт (самостоятельной) постановки применения исследовательских задач с различными условиями. Наиболее часто в качестве учебно-исследовательской деятельности по физике учащихся рассматривается выполнение лабораторных работ по подтверждению или проверки различных физических законов.

Важным элементом такой деятельности должно быть не получение уже известных констант и закономерностей, а получение: опыта, умений и навыков работы с оборудованием; умений изменить условия эксперимента с целью альтернативной проверки полученных результатов, выяснение начальных и краевых условий.

В начале изучения физики (7 класс) самым доступным вариантом выполнения натурального эксперимента учащимися можно считать: а) фронтальный лабораторный эксперимент, в ходе которого учащиеся приобретают навыки работы с физическим оборудованием (одна из важных его задач); б) выполнение домашних лабораторных работ - во время которых ученики должны развивать в себе навыки проведения экспериментальной работы, в частности наблюдения и умение делать выводы. Если на этом этапе деятельности учащихся уделить достаточно внимания, то уже в 8-9 классах можно будет говорить о выполнении исследовательских экспериментальных задач на высоком уровне. Об этом может свидетельствовать, например, результаты деятельности учащихся, которые были задействованы к участию в «днях науки» (в рамках деятельности Малой академии

наук). Кроме выполнения фронтальных лабораторных работ и домашних экспериментов (домашнее задание), ученики выполняли свои первые научные исследования, результаты которых были представлены в виде докладов на «днях науки», которые проводятся в учебном заведении. С одной стороны не часто из таких исследований можно увидеть новые научные знания, но эти знания (результаты деятельности, творческого поиска) всегда являются новыми для ученика (исследователя), а также для его одноклассников. Не каждый из юных исследователей может с первого раза самостоятельно провести исследования, поэтому следует заметить о такой важный компонент как взаимодействие исследователя начинающего с преподавателем (учителем). Результатом такого взаимодействия должна быть соответственно выбрана педагогическая помощь. Поскольку все ученики разные, круг их интересов различен, степень их подготовки по физике и математике разная, то и при формулировке перед ними нестандартной задачи (задачи на исследование) деятельность их будет отличаться, так и педагогическую помощь надо оказывать разную. Результаты собственных исследований отдельных учеников, они выполняли можно включать в банк домашних заданий для всех, или на их базе формировать базу лабораторного физического практикума.

Лабораторный физический практикум может предоставить более просторную для действия учеников, чем фронтальный лабораторный эксперимент по нескольким причинам. Среди них можно выделить следующие: очень много школ испытывают недостаточное количество оборудования для проведения (в том числе и фронтального) лабораторного эксперимента, а потому очень часто такие работы учителя превращают в «демонстрационные» лабораторные работы при наличии одной установки, то есть учитель выполняет - ученики записывают результаты эксперимента по словам учителя-экспериментатора. А иногда учителя вынуждены за неимением наличия оборудования проводить виртуальный эксперимент на компьютере вместо выполнения реальных экспериментов.

Главной чертой лабораторного физического практикума является его направленность развивать самостоятельность учащихся при выполнении натурального эксперимента; ознакомление учащихся с различными методиками проведения исследования; обеспечения на получение конкретных, четких и действенных знаний изученного материала; содействие приобретению практических навыков политехнического характера.

В систему работ лабораторного физического практикума следует относить работы и задачи, которые в наиболее заботились форме позволяют: 1) повторить изученный материал (как правило лабораторный физический практикум удобно

проводить в конце учебного года, или в два этапа - в конце первого и второго семестров), углубить и обобщить изученные ранее вопросы на новом уровне; 2) с помощью более развитой самостоятельной работы учащихся, предоставить возможность развить творческие способности одаренных учеников, и тому подобное.

В настоящее время осуществляется переход к новому содержанию физического образования. Заканчивая 9 класс ученики имеют представление об основных физических теориях. Это дает возможность при формировании системы лабораторного физического практикума включить к работам такие, которые требуют системного подхода при выполнении.

Варианты подхода к организации лабораторного практикума по физике могут быть достаточно разнообразными. Приведем один из них. Нами была поставлена цель разработать систему лабораторного практикума по физике, реализация которой способствовала формированию исследовательской компетентности. Один из структурных элементов при изучении физики (особенно в классах с углубленным изучением физики и профильных классах по физике) является лабораторный практикум. Экспериментальные задачи и лабораторные работы для практикума можно отобрать (подготовить) следующим образом: 1) изучить соответствующую литературу и внедрить готовые, уже разработанные ранее работы; 2) изучить опыт ученических олимпиад различных уровней, юниорских физических турниров и адаптировать под выполнение лабораторного практикума; 3) разработать собственную систему лабораторного практикума по физике.

Анализ многолетнего опыта физико-математической школы № 1 г. Луганска показал, что разрабатывать и внедрять собственную систему лабораторного практикума не просто возможно, а необходимо. Работы, которые разрабатываются для учащихся 8-11 классов к внедрению их в учебный процесс проходили «эволюционный» путь от идеи, задачи для подготовки учащихся к областной и республиканской олимпиады, тщательно разработанной и апробированной задачи на областном турнире памяти Л.Н. Лоповка (этот проект успешно существует уже более 15 лет), где есть возможность предложить эти задачи (работы) для большого количества учащихся (для решения) и учителям (для обсуждения) до конечного описания лабораторной работы исследовательского характера. Полученную работу можно проводить на уровнях сложности (в зависимости от поставленной цели и уровня подготовки учащихся). На этапе подготовки экспериментального конкурса турнира решается проблема наличия оборудования. Конечным этапом этой подготовки является создание «парка» оборудования на 20-30 персон для каждой предложенной экспериментальной задачи. Часть оборудования изготавливают ученики (установки к

дням науки); часть оборудования изготавливают в школьных мастерских; часть, - помогают приобрести спонсоры (государственные учреждения, вузы-партнеры, частные предприниматели). Подводя итог, можно сказать, что даже «с нуля» при желании за несколько лет можно добиться неплохих результатов в создании лабораторного практикума по физике.

Лабораторный практикум позволяет ученикам в наиболее привлекательной форме формировать исследовательскую компетентность. Выполнение самостоятельных исследований во время занятий лабораторного практикума позволяет существенно сдвинуть стиль приобретения знаний учащимися от репродуктивного к исследовательскому.

Формирование исследовательской компетентности учащихся при выполнении ими натурального физического эксперимента происходит в различных организационных формах, в том числе различных спецкурсах по физике. Например, – «Экспериментальные исследования физических закономерностей». Результаты своей практической работы позволяют сделать вывод, что введение таких спецкурсов для учащихся 8-11 классов значительно улучшает реализацию поставленных задач по развитию творческой личности ученика.

#### Литература

1. Науково-педагогічні дослідження студентів з дидактики та методики фізики (теоретичні основи, практичні завдання, методичні рекомендації та приклади змісту наукових статей. Спеціальність 6.070100 «Фізика»). Методическое пособие. Луганськ: Альма-матер, 2008. - 102с.
2. Старовиков М.И. Введение в экспериментальную физику: Учебное пособие.–СПб.: Издательство «Лань», 2008. –204с.

#### References

1. Naukovo-pedagogichni doslidzhennya studentiv z didaktiki ta metodiki fiziki (teoretichni osnovi, praktichni zavdannya, metodichni rekomendacii ta prikklady zmistu naukovih statej. Special'nist' 6.070100 «Fizika»). Metodicheskoe posobie. Lugans'k: Al'ma-mater, 2008. -102s.
2. Starovikov M.I. Vvedenie v ehksperimental'nyu fiziku: Uchebnoe posobie.–SPb.: Izdatel'stvo «Lan'», 2008. – 204s.

Hrytskykh A.V.

#### FORMATION OF STUDENTS' RESEARCH COMPETENCE IN THE PROCESS OF PERFORMING A FULL-SCALE PHYSICAL EXPERIMENT

*The article considers the fundamentals of students' research work in the process of carrying out physics laboratory works; the place and significance of students' research competence in the performance of natural physical experiments have been examined. The performance of independent studies at laboratory practicum significantly enables to change the students' style of acquiring knowledge from reproductive to research. To create an adequate system of laboratory practicum aimed at formation of students'*

*research work on different topics it is suggested developing special courses on Physics, for example, «Experimental Research of Physical Laws».*

**Key words:** *research competence, full-scale physical experiment, laboratory physical practicum.*

**Грицких Алексей Владимирович** старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко

**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Hrytskykh Oleksii** the senior lecturer of department of physics and nanotechnologies Luhansk Taras Shevchenko National University

**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.,** д.х.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 29.03.2017*

УДК 373.5.016:53:004

## ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СРЕДСТВ ИКТ В ФОРМИРОВАНИИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ УЧЕБНЫХ ДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКИ В ШКОЛЕ

Коваленко М.И., Анистратенко К.В., Доценко И.Б.

## ABOUT USE OF MEANS OF ICT IN FORMATION OF UNIVERSAL EDUCATIONAL ACTIONS IN THE COURSE OF STUDYING OF PHYSICS AT SCHOOL

Kovalenko M. I., Anistratenko K. V., Dotsenko I. B.

*В статье рассмотрен процесс формирования универсальных учебных действий в ходе изучения физики в школе. В качестве средств формирования универсальных учебных действий предлагается использовать информационные и коммуникационные технологии.*

**Ключевые слова:** универсальные учебные действия, информационно-образовательная среда, информационные и коммуникационные технологии.

Быстрое развитие в области разработки новых технологий, основанных на последних научных достижениях ставит задачу подготовки будущих кадров для их реализации. Основу этой подготовки составляет школьное образование, должным образом ориентирующее подрастающее поколение на освоение необходимых умений и навыков в области приобретения знаний и их практического применения. Практически все новации сегодняшнего дня связаны с развитием физики, химии, биологии, информационных и коммуникационных технологий (ИКТ), однако современные стандарты, дающие свободу выбора индивидуальной траектории обучения для школьников, практически не учитывают эти тенденции.

Основной целью изучения учебного предмета «Физика» в школе является формирование системы знаний об окружающем мире, основ научного мировоззрения, развитие интеллектуальных способностей и познавательных интересов школьников, причем основное внимание уделяется не передаче готовых знаний, а знакомству с методами научного познания окружающего мира, постановке проблем, требующих от обучающихся наличия навыков самостоятельной деятельности по их разрешению. Подобная цель в полной мере отражает главные тенденции Федерального государственного стандарта (ФГОС), в которой наибольшее значение имеет не столько

формирование предметных знаний, умений и навыков, сколько формирование универсальных учебных действий (УУД), являющихся основой для самостоятельного приобретения новых компетенций.

Под УУД будем понимать способность субъекта к саморазвитию и самосовершенствованию путем сознательного и активного присвоения нового социального опыта, совокупность действий обучающегося, обеспечивающих его культурную идентичность, социальную компетентность, толерантность, способность к самостоятельному усвоению новых знаний и умений, включая организацию этого процесса.

Классификация УУД различна, однако большинство исследователей (А.Г. Асмолов, Г.В. Бурменская, И.А. Володарская, О.А. Карабанова, Н.Г. Салмина и др.) выделяют следующие их виды: регулятивные, познавательные, коммуникативные, определяющие личностные результаты деятельности. Изменение целей обучения приводят к пересмотру методик преподавания предметных дисциплин, в большей степени сохраняя их содержательную составляющую.

К УУД, сформированными в процессе изучения физики могут быть отнесены соответствующие регулятивные, познавательные и коммуникативные универсальные действия.

### **Регулятивные УУД:**

- самостоятельно обнаруживать и формулировать проблему в классной и индивидуальной учебной деятельности (в процессе; например, решения физических задач исследовательского типа);

- выдвигать версии решения проблемы, осознавать конечный результат, выбирать из предложенных средств и искать самостоятельно средства достижения цели (например, при

выполнении проектных заданий, основанных на идее «самостоятельного открытия» закона физики);

- составлять (индивидуально или в группе) план решения проблемы (выполнение групповых и индивидуальных проектных заданий);

- работая по предложенному и (или) самостоятельно составленному плану, использовать наряду с основными средствами и дополнительные: справочная литература, физические приборы, компьютер (например, при выполнении лабораторных работ, в частности – исследовательского характера, требующих формулировки самостоятельного вывода, не обозначенного в инструкции);

- планировать свою индивидуальную образовательную траекторию (уметь распределять время на выполнение практических работ, изучение теоретических основ к их выполнению);

- работать по самостоятельно составленному плану, сверяясь с ним и целью деятельности, исправляя ошибки, используя самостоятельно подобранные средства (выполнение исследовательских проектов, требующих длительного времени);

- самостоятельно осознавать причины своего успеха или неуспеха и находить способы выхода из ситуации неуспеха;

- уметь оценивать степень успешности своей индивидуальной образовательной деятельности;

- давать оценку своим личностным качествам и чертам характера, определять направления своего развития.

#### **Познавательные УУД:**

- анализировать, сравнивать, классифицировать и обобщать изученные понятия;

- строить логичное рассуждение, включающее установление причинно-следственных связей;

- представлять информацию в виде конспектов, таблиц, схем, графиков;

- преобразовывать информацию из одного вида в другой и выбирать удобную для себя форму фиксации и представления информации;

- самому создавать источники информации разного типа и для разных аудиторий, соблюдать правила информационной безопасности;

- уметь использовать информационные и коммуникационные технологии (ИКТ) как инструмент для достижения своих целей.

#### **Коммуникативные УУД:**

- Отстаивая свою точку зрения, приводить аргументы, подтверждая их фактами.

- В дискуссии уметь выдвинуть контраргументы, перефразировать свою мысль (владение механизмом эквивалентных замен).

- Учиться критично относиться к своему мнению, уметь признавать ошибочность своего мнения (если оно таково) и корректировать его.

- Различать в письменной и устной речи мнение (точку зрения), доказательства (аргументы, факты), гипотезы, аксиомы, теории.

- Уметь взглянуть на ситуацию с иной позиции и договариваться с людьми иных позиций.

Формирование перечисленных УУД в ходе изучения физики предполагает использование активных и интерактивных образовательных технологий, в основе которых лежит идеология проблемного обучения, способствующего развитию познавательных и метапознавательных умений и навыков.

На сегодняшний день одним из мотивирующих факторов для школьников является использование средств ИКТ – как программных, так и аппаратных, поскольку для современного ученика виртуальный мир является естественной частью картины мира, поэтому целесообразно использовать специализированные информационно-образовательные среды (ИОС) для активизации их учебной деятельности.

Одним из направлений использования специализированных ИОС является возможность проведения виртуальных лабораторных практикумов, способствующих развитию регулятивных УУД. Так, например, разработки компании «Физикон», «Живая физика» позволяют обучающимся самостоятельно планировать виртуальные эксперименты, оценивать правильность выполненных заданий, анализировать полученные результаты и самостоятельно же искать теоретическое обоснование для них.

Разработка Центра довузовской подготовки Южного федерального университета (<http://www.cdp.tti.sfedu.ru/distant/>) отражает весь спектр ИКТ, ориентированных на формирование УУД в процессе изучения физики с использованием интерактивных технологий, являющихся основой дистанционного обучения.

Так, предлагаемые задания различных типов, ориентированные на разные возрастные группы, позволяют школьнику реально строить свою индивидуальную образовательную траекторию, выбирая очередность изучения модулей, выбирать задания разной сложности, планировать время для изучения материала (регулятивные УУД), участвовать в развивающих программах, основанных на самостоятельном поиске и анализе теоретических материалов для решения нестандартных задач и презентации полученных результатов (познавательные УУД), возможность обсуждать проблемы, возникающие при изучении материала как с преподавателями, так и со сверстниками, что позволяет реализовывать не только индивидуальные, но и групповые проекты (коммуникативные УУД).

Наибольший эффект и значимость имеют знания, полученные самостоятельно. Поэтому на сегодняшний день необходимо создать новую систему обучения, сочетающую традиционные

подходы, ориентированные на глубину предметной подготовки и современные тенденции, связанные с использованием средств ИКТ для формирования УУД как основы подхода «учить учиться».

**Kovalenko M. I., Anistratenko K. V., Dotsenko I. B.**  
**ABOUT USE OF MEANS OF ICT IN FORMATION OF UNIVERSAL EDUCATIONAL ACTIONS IN THE COURSE OF STUDYING OF PHYSICS AT SCHOOL**

*In article process of formation of universal educational actions is considered during studying of physics at school. As means of formation of universal educational actions it is offered to use information and communication technologies*

**Keywords:** *Universal educational actions, information and education environment, information and communication technologies.*

**Коваленко Марина Ивановна** – кандидат физико-математических наук, доктор педагогических наук, Южный федеральный университет Института математики, информатики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, заведующий кафедрой Информационных технологий и методики преподавания информатики, г. Ростов-на-Дону, Россия,  
**E-mail:** mikovalenko@sfedu.ru

**Анистратенко Карина Викторовна** – аспирант, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
**E-mail:** karin2104@mail.ru

**Доценко Игорь Борисович**, кандидат физико-математических наук, доцент, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
**E-mail:** ibdocenko@sfedu.ru

**Kovalenko Marina Ivanovna** – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Doctor of Pedagogic Sciences, Southern Federal University, Institute of mathematics, informatics and computer sciences of I. I. Vorovich head of the department of Information technologies and technique of teaching informatics, Rostov-on-Don, Russia  
**E-mail:** mikovalenko@sfedu.ru

**Anistratenko Karina Viktorovna** – the graduate student Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia  
**E-mail:** karin2104@mail.ru

**Dotsenko Igor Borisovich**, Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia  
**E-mail:** ibdocenko@sfedu.ru

**Рецензент: Нечаев Г.И.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*

УДК 378.02:37.022

## ОБУЧЕНИЕ ФИЗИКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯЗЫКА-ПОСРЕДНИКА В МЕДВУЗЕ - ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

Коврижных Д.В.

### TEACHING PHYSICS USING INTERIM LANGUAGE – PAST AND PRESENT

Denis V. Kovrizhnykh

*В работе представлено состояние обучения физике на английском языке, а также приведены результаты тестирования иностранных студентов Волгоградского государственного медицинского университета, которые позволяют дать оценку влияния реформы физического образования в медицинских вузах.*

**Ключевые слова:** обучение физике с применением языка-посредника.

В настоящее время обучение физике на английском языке является неотъемлемой частью обучения иностранных граждан с применением языка-посредника, которое уверенно занимает одно из центральных мест в международной деятельности вузов России. Отметим, что с распадом СССР произошла заметная потеря позиций на международном рынке образовательных услуг, и упомянутое выше обучение физике с применением языка-посредника заметно повышает конкурентоспособность вузов России. Что же было до обучения физике на языке-посреднике в российских медицинских университетах?

Вот уже четверть века прошла с тех времен, когда в Волгоградском государственном педагогическом университете началось преподавание оптики на английском языке студентам физического факультета специальности «Физика» с дополнительной специальностью «Английский язык». В то время указанный раздел физики изучался в пятом семестре (т.е. на 3-м курсе), при этом в четвертом семестре изучалась дисциплина «Физическая терминология», которая представляла собой авторскую разработку доцента кафедры общей физики ВГПУ Владислава Васильевича Панченко и была направлена на подготовку второкурсников к изучению в следующем семестре раздела физики «Оптика» на английском языке. Впоследствии были разработаны лабораторные работы по оптике на английском языке [6], а также упражнения, направленные на изучение физических понятий, изучаемых в рамках курса оптики, которые позже легли в основу лингвометодического

аппарата по физике на английском языке; впоследствии для курса физической терминологии был разработан лексический минимум по физике [2]. Последний раз лекции по оптике на английском языке в ВГПУ читались в 2007-08 учебном году, то есть данный курс читался полтора десятилетия. Тем не менее, данный опыт преподавания физики на языке-посреднике представляется бесценным и являет собой яркий пример монолингвального обучения, наглядно иллюстрировавшего недопустимость применения в подобном учебном процессе двуязычия как следствия недостаточной языковой и лингвометодической подготовки преподавателя по предмету. В случае, когда у преподавателя и студентов-первокурсников язык-посредник представляет собой единственное связующее звено, о втором языке и речи быть не может, но при обучении физике на английском языке российских студентов соблазн перехода на родной язык при рассмотрении сложных вопросов достаточно велик. Отметим, что в тот же период времени подобные специальности («Физика и английский язык») существовали в таких вузах, как Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена и Московский государственный педагогический университет им. В.И. Ленина (в настоящее время МПГУ). В настоящее время иноязычная предметная (профессиональная) подготовка студентов проводится во многих вузах России — например, в Петрозаводской государственном университете, Пермском национальном исследовательском политехническом университете, Национальном исследовательском Томском политехническом университете и др.

Позже, чуть более полутора десятилетий назад, Волгоградский государственный медицинский университет, который в настоящий момент имеет 55-летний опыт обучения иностранных учащихся, в числе прочих медицинских вузов России начал подготовку иностранных студентов с применением языка-посредника, в роли которого используется



английский язык. С самого начала обучения физике на языке-посреднике в медицинских вузах было отмечено, что в таких условиях достигаются более высокие академические результаты за счет заметно меньшего языкового барьера, а иногда и практически его отсутствия, как в случае обучения студентов из Малайзии. В рамках вузовской подготовки студентов-иностранцев, обучающихся по данной программе на лечебном факультете, проводилось преподавание физики на английском языке. За время преподавания на кафедре физики ВолгГМУ был разработан лабораторный практикум по медицинской и биологической физике на английском языке, а также разработан лингвометодический аппарат по физике на английском языке [1, 3], в составе которого широко использовались кроссворды по физике на английском языке [5]. Нельзя не упомянуть, что к началу обучения в медвузах с применением языка-посредника широкую известность получила теория обучения на неродном для обучающихся языке [7], в рамках которой обоснована необходимость разработки, а также основные элементы лингвометодического аппарата по общенаучным и общепрофессиональным дисциплинам.

Отметим, что вслед за медицинскими вузами обучение с применением языка-посредника начало широко применяться и в вузах технического профиля — в качестве примера можно привести Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, а также многие другие университеты.

До проведения реформ высшего медицинского образования (имеется в виду «до введения ФГОС») изучение физики на лечебных факультетах медицинских вузов включало лекции, семинары и лабораторный практикум, который содержал блок лабораторных работ по физике (вискозиметрия, рефрактометрия, поляриметрия, колориметрия, микроскопия, изучение затухающих колебаний, изучение параметров электрических сигналов с помощью осциллографа, термopара, определение модуля Юнга, электролиз, цепи переменного тока и т.д.) и по медицинской аппаратуре (УЗ, УФ, УВЧ, СВЧ, исследование электрического диполя как электрической модели сердца, исследование модели ЭКГ, снятие спектральной характеристики уха на пороге слышимости и т.д.). На семинарах обсуждались теоретические вопросы и решались многочисленные задачи, в том числе с медицинским содержанием. Таким образом, изучаемые в рамках физики темы закладывали знания, необходимые для изучения физиологии, химии, биохимии, гигиены, гистологии, терапии, хирургии, офтальмологии, ЛОР-болезней, лучевой терапии, кардиологии, фармакологии и т.д.

Введение ФГОС III в медицинских вузах России не только уменьшило объем академических часов, выделяемых на изучение физики на лечебных специальностях более чем в два раза, при этом семинарские занятия попали под полное сокращение. Попытаемся выяснить, достаточно ли только лабораторных занятий по физике на языке-посреднике для выполнения задач освоения учебной дисциплины иностранными студентами медвузов, обратим внимание собственно на сами задачи, обозначенные в рабочей программе по физике. Во второй задаче, которую должен решить лабораторный практикум по физике, указано «умение точно формулировать задачу», в третьей — «умения делать выводы на основании полученных результатов», то есть речь идет о коммуникативных навыках, которые упоминаются в семи из шестнадцати формируемых компетенциях. При том, что уровень владения разговорным английским языком у студентов из стран, где он нередко является вторым государственным, является достаточно высоким, обучение физике в школах осуществляется как на национальном языке, так и на английском. То есть уровень подготовки первокурсников-иностранцев по физике на английском языке может отличаться в определенной степени. Возникает вопрос: достаточно ли студентам разговорного языка для изучения физики?

Отметим, что на лекциях задействованы аудирование и письмо, в несколько меньшей степени — чтение; при подготовке к лабораторным работам по физике на первом месте находятся письменные коммуникативные навыки (т.е. использование вербальных средств общения, связанных с передачей рациональной информации), в то время как устные проявляются уже при отчете лабораторных работ. Для оценки коммуникативных навыков в области физики на языке-посреднике было проведено тестирование иностранных студентов первого курса ВолгГМУ, обучающихся на английском языке. Тест содержал четыре типа заданий — так как предметное общение невозможно без владения специальной терминологией, то в первой части теста осуществлялась проверка владения лексикой путем указания физических терминов по представленным определениям физических понятий. Во второй части теста проверялись навыки монологического письменного высказывания путем представления определенных физических понятий по приведенным физическим терминам и охватывалась так называемая «активная» лексика. Понимание содержания физического текста проверялось по точности предложенного студентом заголовка краткого текста по физике в третьей части теста и по указанию пропущенных в тексте физических терминов в четвертой части. Физические понятия и обозначающие их термины выбирались из инвариантной части содержания довузовской

подготовки иностранных учащихся в РФ; подобное тестирование проводится автором более 15 лет.

В 2015 году было протестировано 106 студентов первого курса ВолгГМУ из шести стран (Индия, Малайзия, Китай, Нигерия, Шри-Ланка и Палестина). В начальном тестировании, направленном на проверку довузовских знаний в первой части теста в среднем было выполнено 52% заданий, но полностью с заданиями не справился ни один студент. Среднее выполнение второй части

теста составило 37%. С третьей частью теста справились 16,2% студентов, а в четвертой части теста в среднем было заполнено 23% пропусков в тексте. По окончании семестра было проведено аналогичное тестирование по материалам семестра — в среднем было выполнено 57% первой части теста, 32% второй части. Однако с третьей частью теста справились 50% студентов, а в четвертой части среднее выполнение составило 48% (Рис.1) [4].

Рис 4. Результаты проверки коммуникативных навыков студентов по физике в 2015 году

В тестировании 2016 года приняло участие 136 первокурсников из пяти стран (Индия, Малайзия, Нигерия, Канада и Гана). В начальном тестировании, направленном на проверку довузовских знаний с первым заданием полностью справились 10% студентов (в среднем было выполнено 67% заданий). Среднее выполнение второго задания составило 51%. С третьим заданием справились 32% студентов, а в четвертом в среднем было заполнено 38% пропусков в тексте. По окончании семестра было проведено аналогичное тестирование по материалам семестра — в среднем было выполнено 75% первого задания, 45% второго задания. Однако с третьим заданием справились 60% студентов, а в четвертом — среднее выполнение составило 79% (Рис.2).

Таким образом, уже в первом приближении можно сделать вывод, что в подобном виде физический практикум в медвузе положительно сказывается на понимании текста с физическим содержанием, но явных изменений как в «пассивном» знании физических терминов, так и в активном их использовании не дает. Даже без учета того, что студенты выполняют как минимум в два раза меньше лабораторных работ и не разбирают

вопросов по физике на семинарах, становится понятно, что подобные реформы образования отрицательно влияют не только на изучение физики в медвузе, но и на понимание роли физики в современной медицине вообще и в подготовке будущего врача в частности.

Представленные цифры красноречиво свидетельствуют о том, что только лабораторных занятий недостаточно для полноценного развития коммуникативных навыков при обучении иностранных студентов физике на языке-посреднике, то есть для комплексного решения поставленных задач и формирования компетенций. Вероятно, полученные результаты можно отнести к категории очевидных, но никак не к категории желаемых. С одной стороны, если полученные данные сравнивать с результатами обучения физике на языке-посреднике до введения ФГОС, то результаты обучения физике стали ниже и это очевидно. Но, с другой стороны, результаты обучения иностранных студентов физике на языке-посреднике выше, чем при обучении на русском языке, и в принципе сравнимы с результатами обучения физике российских студентов, с той

только разницей, что коммуникативные навыки по физике у российских студентов не проверялись.

Рис. 2. Результаты проверки коммуникативных навыков студентов по физике в 2016 году

Итак, прошлое и настоящее обучения физике с применением языка-посредника в медицинских вузах России в общих чертах представлено, возникает закономерный вопрос — какое у данного образовательного и методического направления будущее? Во-первых, можно смело утверждать, что обучение физики на языке-посреднике как отдельное направление состоялось и уже давно вышло за рамки подготовки студентов педагогических вузов специальности «Физика» с дополнительной специальностью «Английский язык», а также обучения физике на английском языке в медицинских вузах. Во-вторых, нельзя не упомянуть, что данное направление является не только частью международной деятельности вузов России, но и выделяется как самостоятельная ветвь методики обучения физике. А будущее зависит от многих переменных — например, от конъюнктуры международного рынка образовательных услуг и от оценки результатов проводимых в стране реформ образования.

#### Литература

1. Данильчук, В.И. Особенности организации лабораторного практикума по физике с применением языка-посредника в условиях гуманитаризации физического образования / В.И. Данильчук, Д.В. Коврижных // Физическое образование в вузах. Т. 15, № 2, 2009. — стр. 72–78.
2. Коврижных Д.В. Лексический минимум по физике (русско-английский и англо-русский варианты): словарь / Д.В. Коврижных, В.В. Панченко // Волгоград: Перемена, 2005. — 55 с.
3. Коврижных Д.В. Обучение физике с применением языка-посредника в медицинском вузе // Гуманитарные ориентиры современного образования: монография / В.В.

Сериков, Н.С. Пурышева, Г.П. Стефанова [и др.]; под общ. ред. Е.В. Данильчук.—Волгоград: Изд-во ВГСПУ «Перемена», 2015. — с. 243-261

4. Коврижных, Д.В. Развитие коммуникативных навыков у иностранных студентов при изучении курса физики на языке-посреднике в медвузе в условиях ФГОС / Д.В. Коврижных // Международная научно-практическая конференция «Открытые физическое чтения» (20 мая 2016 г., г. Луганск): тезисы докладов / ред. кол.: Краснякова Т.В., Горбенко Е.Е., Резниченко Л.А. и др. — Луганск: «Альма матер», 2016. №2 С. 68.

5. Коврижных Д.В. Сборник кроссвордов по физике на английском языке: дидактический материал. / Д.В. Коврижных // Волгоград: Изд-во ВолГМУ, 2005. — 72 с.

6. Панченко В.В. Особенности преподавания курса общей физики студентам отделения «Физика» с дополнительной специальностью «Английский язык» / В.В. Панченко, Д.В. Коврижных // Физика в системе современного образования (ФССО-99): Тезисы докладов. Том 1. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 1999. — С. 190-191.

7. Сурыгин, А.И. Основы теории обучения на неродном для учащихся языке / А.И. Сурыгин — СПб.: Изд-во «Златоуст», 2000. — 233 с.

#### References

1. Danilchuk, V.I. Peculiarities of Execution of Physics Laboratory Workshop in Interim Language in terms of Humanitarization of Physics Education / V.I. Danilchuk, D.V. Kovrizhnykh // Physics Education in Universities. Vol. 15, № 2, 2009. — pp. 72–78.
2. Kovrizhnykh D.V. Lexical Minimum in Physics (Russian-English and English-Russian): dictionary / D.V. Kovrizhnykh, V.V. Panchenko // Volgograd: Peremena, 2005. — 55 p.
3. Kovrizhnykh D.V. Teaching Physics in Medical Universities Using Interim Language // Humanitarian Benchmarks of Contemporary Education: Monograph / V.V. Serikov, N.S. Pourysheva, G.P. Stephanova [and others];

edited by E.V. Danilchuk.–Volgograd: Publishing house of VSPU «Peremena», 2015. – p. 243-261.

4. Kovrizhnykh D.V. Development of Communication Skills of International Students While Studying Physics in Interim Language in Medical University in Terms of FSOS / D.V. Kovrizhnykh // International Scientific Conference «Open Physical Readings» (May 20<sup>th</sup>, 2016, Lugansk): Abstracts / Editors: Krasnoyarova T.V., Gorbenko E.E., Reznichenko L.A. and others – Lugansk: «Alma Mater», 2016. №2 P. 68.

5. Kovrizhnykh D.V. Сборник кроссвордов по физике на английском языке: дидактический материал. / Д.В. Коврижных // Волгоград: Изд-во ВолГМУ, 2005. – 72 с.

6. Panchenko V.V. Peculiarities of teaching General Physics students of Physics Faculty with Additional Specialty «The English Language» / V.V. Panchenko, D.V. Kovrizhnykh // Physics in Modern System of Education (PSME-99): Abstracts. Vol 1. — SPb.: Publishing House of HSPU of Russia, 1999. – p. 190-191.

7. Surygin, A.I. The basics of the theory of teaching in second language / A.I. Surygin — SPb.: Publishing House «Zlatoust», 2000. — 233 p.

**Kovrizhnykh D.V.**  
**TEACHING PHYSICS USING INTERIM LANGUAGE – PAST AND PRESENT**

*In the paper teaching Physics in English in medical Universities of Russia is considered. As a part of history of the topic, the experience of teaching Russian students Physics in English is described. Also the results of testing of communication skills in Physics of international students of Volgograd State Medical University during the past two years are represented.*

**Key words:** teaching Physics using interim language.

**Коврижных Денис Викторович** кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры физики Волгоградского государственного медицинского университета, заместитель декана по работе с иностранными учащимися ВолГМУ.

**E-mail:** kov\_denis@list.ru

**Denis V. Kovrizhnykh** PhD (pedagogy, methods of teaching Physics), associate professor of Physics department of Volgograd State Medical University, deputy Dean for international students of VolSMU.

**E-mail:** kov\_denis@list.ru

**Рецензент: Ляпин В.П.,** д.б.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

УДК 372.853:37.022

## ЯЗЫК ФИЗИКИ. ТРУДНОСТИ ПЕРЕВОДА

Коврижных Д.В.

### THE LANGUAGE OF PHYSICS. DIFFICULTIES OF TRANSLATION

Denis V. Kovrizhnykh

*В работе представлены проблемы, которые возникают при решении задач по физике, в первую очередь при чтении условия задачи и записи ее краткого условия — т.е. при «переводе» задачи с языка обучения на язык физики, а также представлены некоторые результаты эксперимента по проверке знания школьниками 7-11 классов обозначения физических величин, изученных в текущем учебном году.*

*Ключевые слова:* язык физики, лингвометодические особенности обучения физике.

During the last three decades the teaching Physics both Russian and international students in Universities of Russia becomes more and more popular. The teaching of Physics using interim language makes the teachers and the students pay attention to those aspects which are usually neglected while teaching Physics using mother tongue [1, 2, 3, etc.]. For teaching Physics using interim language linguistic-methodical set of Physics exercises is used [2]. Due to our opinion, the language of Physics may be called one of the tools of teaching and studying of Physics.

Let us remind the meaning of the term «language» as «existing symbol system, used in certain societies», «the form of storage of the knowledge about the reality, the tool of receiving of new knowledge and transfer of information» [5]. Without defining at the moment the concept of the term of «language of Physics» we are noting that the alphabet of the language of Physics consists of the symbols used for indication of physical quantities, mathematics represents the grammar used in Physics, vocabulary is represented by terms of Physics phenomena, quantities etc. While reading lectures we define and use the terms describing physics phenomena and concepts, derive principles, learn the laws, etc. In lectures mathematics is widely used to describe and express general relationships between physics quantities. While solving physics problems the students apply their knowledge of properties and laws of nature to represent and describe given situations, mathematics is widely used to derive particular relationship between given and unknown physics quantities in specific conditions. The context of the problem may be

described using formal terms («particle», «ideal gas», «ray» etc.) or with ordinary words used in everyday life («ball», «stone», «snowball», «apple», etc.). While carrying out laboratory experiments students learn the procedure and the equipment description, deal with measuring tools, scales, determine scale interval and range, absolute and relative errors, do statistical evaluation and graphical representation of results etc. In this case relationships between physical quantities in mathematical form are usually given for experimental verification and mathematics is used for validation of represented theories. In this work we will pay attention to those aspects of Physics language which are significant most while solving Physics problems.

Obviously the knowledge of designation of chemical elements is not equivalent to the knowledge of Chemistry, but understanding of the recordings of chemical reactions is impossible without knowledge of designation of chemical elements. Similarly, solving of Physics problems starts with the translation of the problem from the language of education (native, second or interim language) to the language of Physics, e.g. «A student drops a coin into a well and hears it hint the bottom of the well 1.8 seconds later. Calculate the distance fallen by the coin and the speed of the coin immediately before impact.» [7]; «For an object falling freely from rest, show that the distance traveled during each successive second increases in the ratio of successive odd integers. (This was first done by Galileo)» [6]; «A physics student with too much free time drops a watermelon from the roof of a building. He hears the sound of the watermelon going “splat” 2.50 s later. How high is the building? The speed of the sound is 340 m/s.»; «You are on the roof of the physics building, 46.0 m above the ground. Your physics professor who is 1.80 m tall, is walking alongside the building at a constant speed of 1.20 m/s. If you wish to drop an egg on your professor’s head, where should the professor be when you release the egg? Assume that the egg is in free fall.»; «A physics teacher performing an outdoor demonstration suddenly falls from rest off a high cliff and simultaneously shouts “Help!” When she has fallen for 3.0 s, she hears the echo of her shout from

the valley floor below. The speed of sound is 340 m/s. How tall is the cliff? How fast will she be moving just before she hits the ground?» [8]; «The depth of a well may be determined by dropping a stone into a well and measuring time  $t$  in which we hear its hinting the surface of water. What is the maximum value of time  $t$ , for which we can neglect duration of propagation of sound if the precision must not exceed 5%?» [4].

Well, it's clear, that if we do not teach the students to translate the problems into the language of Physics, the computational problems will not be solved regardless of their level in mathematics (we do not discuss ethical points of some problems above). In order to record given values the students have to know the symbols used for the indication of physical quantities and they also have to obtain information from the context of the problem. For example, how the students get the information that the initial speed is equal to zero and we may ignore air resistance in all these problems? There are two ways to represent such information — direct (e.g. «with zero initial speed», «ignore air resistance» etc.) and indirect: «a student drops a coin/stone/egg/watermelon...» and «teacher falls from rest» mean initial zero speed or  $V_0=0$  (or  $V=0$  when  $t=0$ ), «free fall», «freely falling» etc. mean that we can neglect air resistance. In physics problems the meaning of such words as «smooth», «horizontal», «elastic», «heat up», «expand», etc. may be converted into circumstances of physics problems.

While solving computational Physics problems before applying the grammar rules of Physics which are mathematically recorded in laws, rules and principles of Physics, it is necessary to «translate» physics problem from the language of education (or the language of communication) into the language of Physics, and step is the assigning the symbols to physical quantities. Usually for designation of physical quantities initial symbols of the English terms are used — time  $t$ , velocity  $V$ , acceleration  $a$ , force  $F$ , mass  $m$ , gravity acceleration  $g$ , energy  $E$ , height  $h$ , amplitude  $A$ , length  $l$ , diameter  $d$ , radius  $R$ , temperature  $T$ , volume  $V$ , tension  $T$ , pressure  $p$ , etc. Also symbols of Greek alphabet are widely used in Physics — e.g. wavelength  $\lambda$ , dielectric permittivity of free space  $\varepsilon$ , density  $\rho$ , frequency  $\nu$ , coefficient of sliding friction  $\mu$ , angular frequency  $\omega$  etc. In the above and following examples we use the symbols used in Russian physics literature.

Together with Latin and Greek symbols different indexes are used — e.g. index «0» is used for designation of initial values (initial coordinate  $x_0$ , initial speed  $V_0$ ), index «max» is used for maximum values (maximum height  $h_{\max}$ ) and other symbols — e.g. Ampere force  $F_A$ , Lorentz force  $F_L$ , force of friction  $F_{fr}$ , etc. Note that index «0» is used not only with initial values — e.g. electric constant  $\varepsilon_0$ , magnetic constant  $\mu_0$ , natural angular frequency of simple harmonic motion  $\omega_0$ , normal atmospheric pressure  $p_0$ , molar volume of ideal gas in normal conditions  $V_0$ , etc. If there are several objects or conditions in Physics problem, then indexes «1», «2» and so on are used — for example,

charges  $q_1$  and  $q_2$  in Coulomb's law or masses  $m_1$  and  $m_2$  in the law of universal gravitation.

Since the number of symbols in both Greek and Latin alphabets is less than the amount of physical quantities, some symbols are used for designation of several physical quantities, e.g. symbol  $V$  is used for designation of speed, volume, voltage and potential energy etc., symbol  $E$  is used for designation of energy, electric field strength, Young's modulus, illumination, electromotive force etc., symbol  $T$  is used for absolute temperature, tension, period of oscillations, half life etc., symbol  $A$  is used for amplitude of oscillations, work (including work function) and mass number, symbol  $k$  is used for spring constant in Hooke's law, Boltzmann constant and thermal conductivity, symbol  $R$  is used for radius, electric resistance, universal gas constant and Rydberg constant, symbol  $\nu$  is used for frequency and amount of substance, symbol  $\rho$  is used for density, specific resistance and charge density, symbol  $\sigma$  is used for coefficient of surface tension, Stefan-Boltzmann constant, stress etc. First, in the examples above we used designation of physical quantities accepted in Russian Physics literature. Second, we didn't list all the physical quantities designated by symbols mentioned above.

Special interest is paid to interdisciplinary and intradisciplinary links in Physics problems — such problems in which Physics is connected with other subjects, such as Biology, Geography, Medicine etc. Sometimes it happens that in one Physics problem we may need to deal with different physical quantities which are normally designated by the same symbols — volume  $V$  and velocity  $V$ , time  $t$  and temperature  $t$  in degrees Celsius, period  $T$  and absolute temperature  $T$  in Kelvin scale, electric resistance  $R$  and radius  $R$ , density  $\rho$  and specific resistance  $\rho$ , etc.

Here are only some examples of such problems:

1. An aluminium object of mass 0.1 kg having temperature of 169°C is placed into a calorimeter. Due to calorimeter imperfection the temperature of the object is reduced every 7 minutes by 30%. What is the temperature of the object in 14 minutes? How much heat in Joules will the object lose in 21 minutes? [9]

2. Two specific resistance of the first conductor is twice specific resistance of the second conductor, and the length of the first conductor is twice the length of the second one. After connection of each of these conductors to similar sources of voltage the second conductor emits four times more heat than the first one during the same interval of time. What is the ratio if radius of the second conductor to the radius of the first one, if both conductors have round cross-sections. [10]

3. A horizontal conductor 1 m long is placed in uniform horizontal magnetic field. What is the current if Ampere's force balances the gravitational force acting on the conductor? The magnetic field is 0.02 T, the mass of the conductor is 20 g. Magnetic field is perpendicular to the conductor. [11] (Here and above the translation of physics problems from Russian into English was done by the author of this article.)

Some physical quantities have different designations in Russian and English Physics literature, for example: amount of substance  $\nu/n$ , area  $S/A$ , torque  $M/\tau$ , reaction (force)  $N/R$ , frequency of oscillations  $\nu/f$ , electrical voltage  $U/V$ , work (including work function)  $A/W$ , power  $N/P$ , coefficient of surface tension  $\sigma/\gamma$ , coefficient of dynamic viscosity  $\eta/\mu$ , logarithmic decrement of damped oscillations  $\lambda/\delta$  etc.

Since the knowledge of the symbols and units of physical quantities by students represents a special interest in terms of Physics language, we tested 233 students from 7<sup>th</sup> to 11<sup>th</sup> form from schools of Volgograd. The tests contain only the physical terms studied since the beginning of the current academic year and we tested students from schools where they study Physics two academic hours a week. Totally 27 students of 7<sup>th</sup> form, 87 students of 8<sup>th</sup> form, 49 students of 9<sup>th</sup> form, 42 students of 10<sup>th</sup> form and 28 students of 11<sup>th</sup>

form were tested. The tests contained from 15 to 23 terms of physics concepts.

Students of 7<sup>th</sup> form managed to write 60.4% of symbols and 33.3% of units of physical units, 8<sup>th</sup> form students wrote 44% of symbols and 36% of units, 9<sup>th</sup> form student indicated 44.8% of units and 34.3% of units, 10<sup>th</sup> form students pointed 78.4% of symbols and 64.8% of units, and 11<sup>th</sup> form students indicated 61.3% of symbols and 45.2% of units (See Fig.1). It should be noted that the represented data are comparative, because we tested students of ordinary schools of non-mathematical and non-technical profiles. For example, 7<sup>th</sup> form students showed the knowledge of 60.4% of the physics terms which is more than the results of 8<sup>th</sup> and 9<sup>th</sup> forms students; such fact that may be explained by the presence of some physics terms in the course of mathematics before 7<sup>th</sup> form. The results of our test just show the existence of problems connected to the language of Physics.

Fig. 5. The knowledge of «Alphabet» of Physics

One of the reasons of such way of testing was the uniqueness of evaluation of results with few exclusion like writing symbol « $\rho$ » for density instead of « $\rho$ ». The results show that generally students know symbols better than units of physical units, despite the fact that we didn't interpret as incorrect the recordings of the units named after famous physicists (like Ohm, A, V, W, J, K, N, etc.) with lowercase but not capital letter. One of the results of test is the fact, that there were some cases where the students couldn't indicate the symbols of physical quantities but they wrote their units, for example several students didn't write the symbol of acceleration of free fall « $g$ », initial speed « $V_0$ » and other physical quantities but recorded their units.

So, 100% of the students of 7<sup>th</sup> form indicated the symbol of mass but only 85% could record the SI units of mass, the symbol of time was indicated in 96,3% but

units of time were recorded correctly in 56%, the symbol and units of force was noted correctly in 92.6% and 77.8%, The students of 8<sup>th</sup> form could write down the symbols of temperature in Celsius and Kelvin scales in 64.3% and 73.2%, but the units were recorded in 71.4% and 60.7%, symbol of voltage, current and electric resistance were indicated in 87.5%, 89.3%, 85.7% and units — in 82.1%, 91.1%, 83.9%. The students of 9<sup>th</sup> form noted the symbols of time, speed and mass in 100%, but their units were recorded correctly in 65%, 57.5% and 92.5% respectively; the symbols of acceleration, force, distance and impulse were indicated in 47.5%, 85%, 67.5% and 42.5% respectively. The students of 10<sup>th</sup> form indicated the symbols of speed and mass in 100%, but the units were recorded in 92.9%; symbols of distance and time were indicated in 97.6% cases and their units were recorded in 78.6% and 92.9% respectively. 100% of 11<sup>th</sup> form

students noted the symbol of electric current but the units were indicated in 91.7%, the symbol of electric charge was indicated in 95.8% and the units were recorded in 70.8%.

The performed testing proves the existence of the difficulties linked with the language of Physics — such as the insufficient knowledge of the symbols and the SI units of physical quantities, on which other structures of the Physics language are based. Besides that the students should have skills of reading formulae describing the laws, principles and rules of Physics, graphical representation of vectors of linear and angular velocities and accelerations, forces, momenta and torques, directions of currents and light rays, energy level and phase diagrams, electric circuits, applying dimensional analysis, reading diagrams and graphs, etc. Such testing may be useful for identification of the difficulties connected with Physics language for correcting teaching Physics and improving the knowledge and academic results of Physics education both at secondary school and in higher education.

#### Литература

1. Вольхин В.В. Факультативы на английском языке в техническом университете / В.В. Вольхин, Т.А. Герцен, С.Б. Майзелес, Н.Ю. Любимова // Высшее образование в России. 2014. №2 С. 101-105.
2. Коврижных Д.В. Обучение физике с применением языка-посредника в медицинском вузе // Гуманитарные ориентиры современного образования: монография / В.В. Сериков, Н.С. Пурешева, Г.П. Стефанова [и др.]; под общ. ред. Е.В. Данильчук.—Волгоград: Изд-во ВГСПУ «Перемена», 2015. — с. 243-261
3. Коврижных Д.В. Оценка коммуникативных навыков у иностранных студентов при выполнении лабораторного практикума по физике на языке-посреднике в медвузе в условиях ФГОС / Д.В. Коврижных // Сборник тезисов докладов XIV Международной учебно-методической конференции «Современный физический практикум» — М.: Издательский дом МФО, 2016 г. — сс.117-118.
4. Кондратьев А.С. Физика: сб. задач / А.С. Кондратьев, В.М. Уздин. — М.: Физматлит, 2005. — 392 с.
5. Языкознание: Большой энцикл. словарь / гл. ред. В.Н. Ярцева. — 2-е изд. — М.: Большая Рос. энциклопедия, 2000. — 688 с.: ил.
6. Douglas C. Giancoli. PHYSICS: principles with applications / Douglas C. Giancoli. — Fifth Edition. — PRENTICE HALL, 1998.
7. Jim Breithaupt. Understanding PHYSICS for Advanced Level / Jim Breithaupt. — Fourth Edition. — Nelson Thornes Ltd, 2000.
8. Sears and Zemansky's University Physics: with Modern Physics. — 11<sup>th</sup> Edition / Hugh D. Young, Roger A. Freedman. 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley. International Edition. 1761 p.
9. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=6014>
10. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=7355>
11. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=6778>

#### References

1. Volkhin, V.V. Elective Courses in English in Technical University / V.V. Volkhin, T.A. Herten, S.B.

Mayzeles, N.Y. Lubimova // Higher Education in Russia. 2014. №2 P. 101-105.

2. Kovrizhnykh D.V. Teaching Physics in Medical Universities Using Interim Language // Humanitarian Benchmarks of Contemporary Education: Monograph / V.V. Serikov, N.S. Pourysheva, G.P. Stephanova [and others]; edited by E.V. Danilchuk.—Volgograd: Publishing house of VSPU «Peremena», 2015. — p. 243-261

3. Kovrizhnykh D.V. Assessment of Communication Skills of International Students While Performing Physics Laboratory Workshop in Interim Language in Medical University in Terms of FSOS / D.V. Kovrizhnykh // Abstracts of XIV International Conference «Contemporary Physics Workshop» — M.: Publishing House of MPS, 2016 y. — pp.117-118.

4. Kondratiev A.S. Physics: problems / A.S. Kondratiev, V.M. Uzdin. — M.: Phymathlit, 2005. — 392 p.

5. Linguistics: Big encyclopaedic dictionary / edited by V.N. Yartseva. — 2<sup>nd</sup> ed. — M.: Big Russian encyclopedia, 2000. — 688 p.

6. Douglas C. Giancoli. PHYSICS: principles with applications / Douglas C. Giancoli. — Fifth Edition. — PRENTICE HALL, 1998.

7. Jim Breithaupt. Understanding PHYSICS for Advanced Level / Jim Breithaupt. — Fourth Edition. — Nelson Thornes Ltd, 2000.

8. Sears and Zemansky's University Physics: with Modern Physics. — 11<sup>th</sup> Edition / Hugh D. Young, Roger A. Freedman. 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley. International Edition. 1761 p.

9. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=6014>

10. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=7355>

11. <https://phys-ege.sdangia.ru/problem?id=6778>

#### Kovrizhnykh D.V.

#### THE LANGUAGE OF PHYSICS. DIFFICULTIES OF TRANSLATION

*In the paper those difficulties of teaching and studying Physics connected to language of Physics are considered. Such questions are important in solving Physics problems, especially while reading Physics problem and recording given data in short form — that is while «translation» of Physics problem from educational language into Physics language. Also the results of testing conducted in some secondary schools of Volgograd are described in the paper.*

**Key words:** language of Physics, linguistic-methodical peculiarities of teaching Physics.

**Коврижных Денис Викторович** кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры физики Волгоградского государственного медицинского университета, заместитель декана по работе с иностранными учащимися ВолгГМУ  
E-mail: kov\_denis@list.ru

**Denis V. Kovrizhnykh** PhD (pedagogy, methods of teaching Physics), associate professor of Physics department of Volgograd State Medical University, deputy Dean for international students of VolSMU

E-mail: kov\_denis@list.ru

**Рецензент: Утутов Н.Л.**, д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».



УДК 37–378

## ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ В ОБЛАСТИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ «ФИЗИКА»

Лыштван Е.Ю., Харченко Е.И., Чаленко А.В.

## FORMATION OF PROFESSIONAL COMPETENCES IN THE FIELD OF SCIENTIFIC-RESEARCH ACTIVITY AT STUDENTS OF DIRECTION «PHYSICS»

Lyshtvan E.Y., Kharchenko E.I., Chalenko A.V.

*Рассматривается проектный подход в формировании профессиональных компетенций студентов-физиков в области научно-исследовательской деятельности, позволяющей повысить качество подготовки высококвалифицированных, конкурентно-способных специалистов физиков.*

**Ключевые слова:** научно-исследовательская деятельность, компетенция, проект, проектный метод, исследовательский проект.

Происходящие в современном обществе изменения, обусловленные возрастающими темпами научно-технического прогресса, усложнением основных видов человеческой деятельности, выдвигают новые требования к процессам модернизации образования в высшей школе. Актуальными становятся такие задачи, как внедрение в образовательный процесс современных инновационных педагогических технологий, призванных к формированию творческой личности, способной к профессиональному саморазвитию, к готовности к профессиональной деятельности.

Особое место в этом занимает компетентностный подход, целью которого является формирование у студента набора компетенций, соответствующего выбранной специальности [1]. Такой набор определяется соответствующей компетентностной моделью, включающей, в частности, «общенаучные компетенции», «профессиональные компетенции». Профессиональные компетенции включают в себя компетенции в области «научно-исследовательской деятельности», «научно-инновационной деятельности» и другие.

Так, бакалавр по направлению «Физика» должен решать такие профессиональные задачи, как освоение методов научных исследований, теорий и моделей; проведение исследований и обработка их результатов; работа с научной литературой;

знакомство с основами организации и планирования физических исследований [2]. Отсюда вытекает необходимость вовлечения студентов в научно-исследовательскую деятельность, как одно из условий формирования профессиональной компетентности будущего специалиста-физика [2]. Исследовательские умения представляют собой сложную систему практических и интеллектуальных действий, позволяющих выполнять исследовательскую деятельность при наличии соответствующих знаний, умений и навыков. [3].

Процесс формирования профессиональных компетенций в области научно-исследовательской деятельности включает такие компоненты, как мотивационный, когнитивный, процессуальный, креативный и рефлексивно-оценочный [2]. Процессуальный компонент, обеспечивающий целенаправленное накопление опыта научно-исследовательской деятельности, включает в себя специальные, интеллектуальные и предметные исследовательские умения [4]. Одним из подходов, позволяющий, с нашей точки зрения, успешно формировать профессиональные компетенции у студентов-физиков, должен стать проектный подход, являющийся одной из самых глобальных педагогических идей на современном этапе.

Под проектным подходом к образованию понимается подход, основанный на идее использования проектирования как компоненты содержания обучения и как основы учебно-познавательной (учебно-профессиональной) деятельности обучающихся в рамках используемых образовательных технологий. [5]. При реализации проектного подхода к обучению подразумевается использование современных образовательных технологий и концепций. Это технологии активного обучения, технологии проблемного обучения, технологии рейтингов оценки и контроля знаний и умений и т.д. [5].

Цель проектного обучения состоит в том, чтобы создать условия при которых студенты самостоятельно приобретают недостающие знания из разных источников; учатся пользоваться приобретенными знаниями для решения познавательных и практических задач; приобретают коммуникативные умения, умения работать в различных группах; развивают у себя исследовательские умения (умения выявлять проблемы, сбора информации, наблюдения, проведение эксперимента, анализа, построения гипотез, обобщения); развивают системное мышление, овладевают способами деятельности: учебно-познавательной, информационно-коммуникативной, рефлексивной; осваивают основные компетенции: ценностно-смысловой, учебно-познавательной, информационной, коммуникативной деятельности [7].

К основным формам организации образовательного процесса при подготовке студентов-физиков можно отнести следующее: лабораторные работы, практика, курсовое проектирование, совместные научно-исследовательские работы студентов и преподавателей по темам, направленным на решение реальных практических и научных задач.

Основными методами обучения в контексте проектного подхода к профессиональному образованию можно отнести следующее: методы активного обучения, методы проблемного обучения, методы активизации творческого мышления (мозговой штурм, синектика, инверсия, метод организованных стратегий и др.), модернизированные традиционные методы обучения (лекция, семинар, практикум и т. д.); методы взаимообучения (коллективного, группового и парного обучения).

Большое значение при реализации проектного подхода к обучению приобретает контроль и оценка деятельности и результативности обучения будущих специалистов. Оценка выполнения проекта, оценка качества продукта производится по различным критериям: критерии оформления и выполнения продукта, критерии оценки защиты проекта. Можно выделить следующие особенности контроля и оценки знания в проектном обучении:

1. Оценивается не только конечный результат деятельности обучающегося, но и процесс получения им знаний и умений, процесс выполнения практической работы и приобретения навыков обучения.

2. Использование новых форм и методов контроля и оценки знаний, например, таких как комплексная оценка, рейтинговая оценка и др. [5].

Основные требования к использованию метода проектов:

- Наличие значимости в исследовательском творческом плане проблемы.
- Значимость предполагаемых результатов.

- Самостоятельная деятельность участников проекта.

- Структурирование содержательной части проекта с указанием поэтапных результатов

- Использование исследовательских методов. [6].

Различают следующие основные виды проектов:

- Исследовательские проекты.

- Творческие проекты.

- Ролевые и игровые проекты.

- Информационные проекты.

- Практико-ориентированные проекты и др.

С точки зрения формирования профессиональных компетенций в научно-исследовательской области у студентов-физиков важную роль, на наш взгляд, имеют исследовательские проекты.

Целью данных проектов является получение научного знания, обладающего признаками новизны, практической значимости. Данные проекты должны иметь точную и детальную структуру, приближенную к подлинным научным исследованиям.

В структуру научно-исследовательских проектов входит:

- актуальность избранной темы, формулировка проблемы, определение объекта и предмета исследования;

- постановка цели и связанных с нею задач; выдвижение гипотезы решения обозначенной проблемы с последующей ее проверкой; описание теоретических и экспериментальных методов исследования, обсуждение и оформление результатов исследования, выводы;

- обозначение новых исследовательских проблем;

- внешняя оценка [6].

Научно-исследовательские проекты могут реализовываться при курсовом проектировании, дипломном проектировании, совместных научно-исследовательских работах студентов и преподавателей по темам, направленным на решение реальных практических и научных задач.

Таким образом можно сказать, что внедрение проектного подхода в процесс обучения студентов-физиков будет стимулировать научно-исследовательскую деятельность студентов, развивать их исследовательские умения (умение анализировать проблемную ситуацию, проводить поиск проблемы, осуществлять отбор необходимой информации, проводить эксперимент; фиксировать и анализировать результаты, строить гипотезы, обобщая, делать выводы). При этом приобретает умение работать в команде, коммуникативные умения. Все это будет в значительной мере способствовать формированию профессиональных компетенций студентов в области научно-исследовательской и проектной деятельности.

**Л и т е р а т у р а**

1. Харченко Е. И. Проблемы формирования компетентностной модели специалиста по специальности «Прикладная физика» / Е. И. Харченко, А. В. Чаленко, // Вестник Кременчужского государственного университета. – Кременчук, 2008. – № 5 (52), ч. 1. – С. 101-103.

2. Дамбуева А. Б. Формирование исследовательских умений студентов-физиков как условие развития их профессиональной компетентности / Вестник Красноярского государственного педагогического университета имени В. П. Астафьева. – Красноярск, 2012. – №3. – С. 59-63.

3. Федина О. В. Формирование исследовательских умений студентов-физиков младших курсов средствами практикума // Вестник Ставропольского государственного университета. – Ставрополь, 2008. – №56. – С. 36-45.

4. Мухамбетова А. Б. Развитие исследовательских умений учащихся в обучении биологии // Образование и самообразование. 2008. – №2. – С. 100-114.

5. Махотин Д. А. Проектный подход к технологии обучения в системе высшего профессионального образования / Д. А. Махотин // Качество. Инновация. Образование. 2005. – №1. – С. 11-21

6. Яковлев Н. Ф. Проектная деятельность в образовательном учреждении [электронный ресурс]: учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – М.: ФЛИНТА, 2014. – 144 с.

7. Любимов А. К., Борисова И. И., Грудзинская Е. Ю., Левина Л. М., Марико В. В., Швец И. М. Внедрение проектно-ориентированных методов в практику обучения в высшей школе: Методическое пособие / Под ред. А. К. Любимова. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобочевского, 2015. – 180с.

**References**

1. Kharchenko Ye. I. Problemy formirovaniya kompetentnostnoy modeli spetsialista po spetsial'nosti «Prikladnaya fizika» / Ye. I. Kharchenko, A. V. Chalenko, // Visnik Kremenchuts'kogo derzhavnogo universitetu. – Kremenchuk, 2008. – № 5 (52), ch. 1. – S. 101-103.

2. Dambuyeva A. B. Formirovaniye issledovatel'skikh umeniy studentov-fizikov kak usloviye razvitiya ikh professional'noy kompetentnosti / Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V. P. Astaf'yeva. – Krasnoyarsk, 2012. – №3. – S. 59-63

3. Fedina O. V. Formirovaniye issledovatel'skikh umeniy studentov-fizikov mladshikh kursov sredstvami praktikuma // Vestnik Stavropol'skogo gosudarstvennogo universiteta. – Stavropol', 2008. – №56. – S. 36-45.

4. Mukhambetova A. B. Razvitiye issledovatel'skikh umeniy uchashchikhsya v obuchenii biologii // Obrazovaniye i samoobrazovaniye. 2008. – №2. – S. 100-114

5. Makhotin D. A. Proyektnyy podkhod k tekhnologii obucheniya v sisteme vysshego professional'nogo obrazovaniya / D. A. Makhotin // Kachestvo. Innovatsiya. Obrazovaniye. 2005. – №1. – S. 11-21

6. Yakovlev N. F. Proyekt'naya deyatel'nost' v obrazovatel'nom uchrezhdenii [elektronnyy resurs]: ucheb. posobiye. – 2-ye izd., ster. – M.: FLINTA, 2014. – 144 s.

7. Lyubimov A. K., Borisova I. I., Grudzinskaya Ye. YU., Levina L. M., Mariko V. V., Shvets I. M. Vnedreniye proyektno-orientirovannykh metodov v praktiku obucheniya v vysshey shkole: Metodicheskoye posobiye / Pod red. A. K. Lyubimova. – Nizhniy Novgorod: NNGU im. N. I. Lobochevskogo, 2015. – 180s.

**Lyshtvan E.Y., Kharchenko E.I., Chalenko A.V.  
ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ  
КОМПЕТЕНЦИЙ В ОБЛАСТИ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У  
СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ «ФИЗИКА»**

*The project approach is considered in the formation of the professional competencies of physics students in the field of research and development, which makes it possible to improve the quality of training highly qualified, competitively able physicists.*

**Key words:** *research activity, competence, project, design method, research project.*

**Лыштван Елена Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Харченко Евгений Иванович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Чаленко Анжелика Валерьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**Lyshtvan Elena** - Candidate of Technical Sciences,, Assistant professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**E-mail:** [lushtva\\_lena@mail.ru](mailto:lushtva_lena@mail.ru)

**Kharchenko Evgeny** - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**Chalenko Anzhelika** - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry of the Lugansk National University named after Vladimir Dal.

**Рецензент: Рябичев В.Д.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 28.03.2017*

УДК 373.5.016:53:004

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВИРТУАЛЬНОЙ И ДОПОЛНЕННОЙ РЕАЛЬНОСТИ НА УРОКАХ ФИЗИКИ

Мосийчук В.А., Грицких А.В., Остапушенко Д.Л.

## PROSPECTS OF THE USE OF VIRTUAL AND AUGMENTED REALITY TECHNOLOGIES IN PHYSICS LEARNINGS

Mosiychuk V.A., Hrytskykh A.V., Ostapuschenko D.L.

*В статье обсуждаются перспективы использования технологий виртуальной и дополненной реальности на уроках физики. Приводится краткий обзор данных технологий и реализующих их технических средств.*

**Ключевые слова:** физика, дополненная реальность, виртуальная реальность.

На данный момент всё большую популярность обретают технологии дополненной (augmented reality) и виртуальной реальности (virtual reality). Начало развития данные технологии получили в военной сфере еще в середине XX века, а за последние 50 лет проникли практически во все сферы человеческой деятельности. Медицина, маркетинг, инженерное дело, военная техника, индустрия компьютерных развлечений, образование: вот, далеко не полный, список сфер применения дополненной и виртуальной реальности.

Данные технологии начали внедряться в образовательную систему относительно недавно. Целью внедрения является повышение качества учебного процесса.

Виртуальная реальность это технология, позволяющая, на основе технических средств, создавать синтетический мир (объекты и субъекты). Человек «погружается» в этот мир, основываясь на ощущениях: зрение, слух, осязание и др. Компьютерный синтез свойств и реакций на воздействие с виртуальным миром проводится в реальном времени, что позволяет пользователю ощущать себя субъектом сгенерированного окружения. Для реализации данной технологии, зачастую используются принципы физически основанного рендеринга (PBR – physically based rendering).

Технология дополненной реальности используется для встраивания синтетических моделей в изображения, зачастую в реальном

времени, получаемых с видеокамеры. Результатом встраивания является изображение (видеопоток), который визуализируется на мониторе компьютера, либо экране смартфона. Для обеспечения гармоничного встраивания синтетических моделей в сцену, активно используются алгоритмы распознавания изображений, основанные на выделении ключевых точек, либо распознавании изображений шаблонным методом.

Достаточно долгое время, данные технологии не получали широкого распространения в силу высокой стоимости компонентов для их реализации. К примеру, технология виртуальной реальности использовалась при обучении летчиков, космонавтов или врачей. А сама система, решающая поставленную задачу, представляла собой, дорогостоящий и громоздкий шлем виртуальной реальности (см. рис. 1) и программное обеспечение. Но на данный момент, реализовать данную технологию позволяют доступные простому пользователю смартфоны, персональные компьютеры, а так же специальные устройства дополненной и виртуальной реальности для индивидуального использования.

В настоящее время налажено широкое производство устройств персонального использования, которые реализуют технологии дополненной и виртуальной реальности. В качестве примера можно привести очки виртуальной реальности Oculus Rift разработанные компанией Oculus VR [1] (см. рис. 2) а так же очки дополненной реальности Microsoft HoloLens от компании Microsoft [2](см.рис.3).

Так же, в целях демонстрации, на рис. 4 приводится иллюстрация работы приложения использующего технологию дополненной реальности в учебных целях, в частности интерактивный учебник по физике.

Рис. 1. Шлем виртуальной реальности для тренировки космонавтов

Рис. 2. Очки виртуальной реальности Oculus Rift разработанные компанией Oculus VR

Рис. 3. Очки дополненной реальности Microsoft HoloLens разработанные компанией Microsoft

Рис. 4. Приложение для интерактивного учебника по физике

Применение технологий виртуальной и дополненной реальности может, частично, помочь решить проблему отсутствия материальной базы, для подготовки лабораторных работ по физике, а также значительно повысить информативность учебного материала и повысить интерес обучающихся к образовательному процессу. Однако это приводит как к усложнению разработки программного обеспечения, используемого при создании приложений дополненной и виртуальной реальности для уроков физики в школах, так и повышению требований к задействованным техническим средствам, а так же значительному усложнению подготовки учебных материалов.

Для разработки учебных материалов такого рода, необходим комплекс программно-аппаратных средств, реализовывающий технологии дополненной или виртуальной реальности.

Подготовка учебных материалов предполагает создание трехмерных графических и физических моделей изучаемых объектов, анимации, звукового сопровождения и т.д.

Таким образом, использование технологий виртуальной и дополненной реальности в разработке уроков физики приводит к значительному усложнению их структуры, повышению требований к профессиональной компетенции сотрудников, требует большого числа организационно-технических мероприятий, а так же значительного финансирования.

В то же время, использование технологий дополненной и виртуальной реальности на уроках физики, значительно повысит эффективность образовательного процесса, и упростит усвоение учебного материала.

#### Л и т е р а т у р а

1. Официальный сайт проекта Oculus [Электронный ресурс]. URL: <https://www.oculus.com/>
2. Официальный сайт проекта Microsoft HoloLens [Электронный ресурс]. URL: <https://microsoft.com/en-us/hololens/>

#### R e f e r e n c e s

1. Official site of the project Oculus [Electronic resource]. URL: <https://www.oculus.com/>

2. Official site of the project Microsoft HoloLens [Electronic resource]. URL: <https://microsoft.com/en-us/hololens/>

#### **Mosiychuk V. A., Hrytskykh A.V., Ostapuschenko D.L. PROSPECTS OF THE USE OF VIRTUAL AND AUGMENTED REALITY TECHNOLOGIES IN PHYSICS LEARNINGS**

*The article discusses the prospects for using virtual and augmented reality technologies in physics lessons. A brief overview of these technologies and their technical means is given.*

**Keywords:** physics, augmented reality, virtual reality.

**Мосийчук Владислав Александрович** магистрант специальности информатика, кафедры ТПИ Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.  
**E-mail:** vladyslavmos@gmail.com

**Грицких Алексей Владимирович** старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Остапушенко Дмитрий Леонидович**, доцент кафедры теоретической и прикладной информатики Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** OstapuschenkoDmitriy@mail.ru

**Vladislav Mosiychuk** master of the specialty computer science, department of theoretical and applied informatics, Lugansk National Taras Shevchenko University.  
**E-mail:** vladyslavmos@gmail.com

**Hrytskykh Oleksii** the senior lecturer of department of physics and nanotechnologies Luhansk Taras Shevchenko National University  
**E-mail:** aleksiig@gmail.com

**Dmitriy Ostapuschenko**, Candidate of Engineering Sciences, department of theoretical and applied informatics, Luhansk Taras Shevchenko National University  
**E-mail:** OstapuschenkoDmitriy@mail.ru

**Рецензент: Коваленко А.А.**, к.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 23.03.2017*

УДК 378.016:53–028.42

## ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НАУЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФИЗИКИ И КОНСТРУИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ДИДАКТИКО-МЕТОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Проказа А.Т.

### PEDAGOGICAL PROCESSING OF THE SCIENTIFIC CONTENT OF PHYSICS AND THE CONSTRUCTION OF OPTIMAL DIDACTIC-METHODICAL SYSTEMS

Prokaza A.T.

*В данной статье анализируется и раскрывается возможность создания оптимальных педагогических условий для самостановления и саморазвития личности ученика (студента). В данном контексте семиотические системы рассматриваются как одно из эффективных средств обучения и воспитания. Комфортные психолого-педагогические условия способствуют возникновению положительного эмоционального состояния и положительных отношений к знаниям, к процессу обучения, к себе в этом процессе.*

**Ключевые слова:** семиотические системы, содержание учебного материала, педагогическая система, средства обучения.

Основная научная (педагогическая) идея: реализовать синкретическое объединение и оптимальное сочетание информационно-утвердительно и проблемно-воспитательного (поискового) стилей образования. С целью реализации этой идеи авторы педагогического исследования выполнили отбор научного (физического) содержания и на этой основе создали классическую дидактико-методическую систему с инновационным наполнением всех ее компонентов. Таким образом, осуществлен «дидактико-методический спуск» с вершин науки физики на образовательный уровень. При этом образовательная триада (обучение, воспитание и развитие личности) претерпевает существенные инновационные изменения в направлении совершенствования, а, следовательно, повышения качества образовательного процесса. Эпицентральной для этого процесса является классическая (5-компонентная) дидактико-методическая система: 1) дидактические цели и мотивация учения; 2) содержание учебного материала (СУМ) и его логическая структура (ЛС); 3) методы обучения как сочетание двуединой деятельности (педагогической и познавательной); 4) взаимодополняющие средства материализации

СУМ; 5) организационные формы обучения. Эту 5-компонентную дидактико-методическую систему мы называем 5-конечной дидактико-методической «звездой». Мы утверждаем, что разработанная нами «звезда» сильнее «освещает» и лучше «согревает» образовательное пространство. Покажем это на конкретном изучении радиоактивного семейства урана (92;238).

Актуализация опорных знаний и мотивация квазисамостоятельной поисковой учебно-познавательной деятельности. Чтобы установить всю цепочку радиоактивных превращений понадобились годы кропотливой, изнурительной работы многих физиков и радиофизиков. Они проводили тысячи опытов, бесконечные осаднения и химические анализы результатов. Многие элементы назывались радий А; В; С;...G (Резерфорд, 1904). Потом было установлено, что это торий, висмут, свинец и т.д. Так работали радиофизики и физики-первопроходцы! А сегодня в течение академического часа (!) учащиеся (студенты) квазисамостоятельно выполняют по сути дела ту же поисковую работу, правда, на основе ориентировочной основы действий (ООД), разработанной авторами этого педагогического исследования.

Система опорных знаний представляется в виде дидактически целесообразных семиотических систем (синтактика, семиотика, прагматика)[1;2]. Известно, как записываются правила смещения при радиоактивных распадах. Мы же предполагаем эту научную информацию представить в виде семиотической системы, как средства «изображения» информации, выражения ее смысла и положительного эмоционального воздействия на познающего субъекта.

Так, например, при  $\alpha$ -распаде образовавшийся химический элемент в таблице Менделеева располагается слева от исходного, причем смещение на две клеточки. Поэтому,

записывать эту ситуацию необходимо (с целью более эффективного восприятия учащихся) не традиционно, а справа налево:  $\alpha + Y\left(\frac{N-4}{Z-2}\right) \leftarrow X(Z; N)$ , здесь  $Z$  – зарядовое число (число протонов в ядре);  $N$  – нуклонное число (число нуклонов).

Семиотическая система для этой ситуации имеет такой вид:

Аналогично конструируются и другие семиотические системы:

Электронный  $\beta$  – распад

Позитронный  $\beta$  – распад

Задание для квазисамостоятельной поисковой учебно-познавательной деятельности: установить «цепочку» радиоактивных распадов урана (92; 238), если известно, что до образования стабильного химического элемента этот изотоп урана испытывает 8  $\alpha$ -распадов и 6  $\beta$ -распадов в такой последовательности: 1-14.

1) Определить тип распада на основе правил смещения. Ответы учащихся: 1– $\alpha$ , 2– $\beta$ , 3– $\beta$ , 4– $\alpha$ , 5– $\alpha$ , 6– $\alpha$ , 7– $\alpha$ , 8– $\alpha$ , 9– $\beta$ , 10– $\beta$ , 11– $\alpha$ , 12– $\beta$ , 13– $\beta$ , 14– $\alpha$ .

2) Определить конечный химический элемент. 8  $\alpha$ -распадов:  $8 \cdot 2 = 16$  и 6  $\beta$ -распадов:  $6 \cdot 1 = 6$ .  $Z = 92 - 16 + 6 = 82$ . По таблице Менделеева это свинец ( $Z = 82$ ). Нуклонное число свинца: 8  $\alpha$ -распадов:  $8 \cdot 4 = 32$  и 6  $\beta$ -распадов (нуклонное число не изменяется). Следовательно,  $N = 238 - 32 = 206$ . Таким образом имеем стабильный изотоп свинца  $Pb(82; 238)$ .

3) Определить все промежуточные (радиоактивные!) элементы: 1.  $U(92; 238)$  испытывает  $\alpha$ -распад. Новый химический элемент  $Z = 92 - 2 = 90$ ;  $N = 238 - 4 = 234$ . По таблице Менделеева это торий  $Th(90; 234)$ . 2.  $\beta$ -распад тория:  $Z = 90 + 1 = 91$ ;  $N$  – не меняется. По таблице Менделеева это протоактиний  $Pa(91; 234)$ . Аналогично учащиеся (студенты) определяют всю последовательность распадов и устанавливают все химические элементы этого радиоактивного семейства: уран, торий, протоактиний, уран (234), торий (230), радий (88; 226), радон (86; 222), полоний (84; 218), свинец (82; 214), висмут (83; 214), полоний (84; 214), свинец (82; 210); висмут (83; 210), полоний (84; 210), свинец (82; 206)! (Заметим, что при совпадении конечного результата учащиеся (студенты) испытывают заметные положительные эмоции!). Успех самостоятельного поиска утверждает желание дальнейшего учебного познания! А это и есть «учение без принуждения, учение с увлечением»! Это главное!

4) Выписать имеющиеся в семействе изотопы: два урана (238 и 234), два тория (234 и 230), три полония (218, 214 и 210), два висмута (214 и 210) и три свинца (214, 210 и 206), причем последний стабильный! Заметим, что понятие изотопа формируется на основе практической познавательной поисковой деятельности!

5) А каков же «механизм» этих радиоактивных распадов? Здесь уже квазисамостоятельная поисковая учебно-познавательная деятельность учащихся (студентов) не просто затруднена, а просто невозможна. Вот поэтому мы и ведем речь об оптимальном сочетании информационно-утвердительного и проблемно-вопросительного стилей обучения! Для выяснения «механизма» распадов необходимо тщательное, убедительное, дидактически упрощенное (но не искаженное!) научное объяснение!

«Механизм»  $\alpha$ -распада ядра почти одновременно, но независимо объяснили Г.А. Гамов, Р.У. Герни и Э. Кондон[3]. Их идея была до гениальности проста и потрясающе смелая, а именно: они предположили, что состояние  $\alpha$ -частицы в ядре подчиняется уравнению Э. Шредингера для электрона в атоме?! Во-первых, надо было разрешить противоречие, ведь ядро



состоит из нуклонов, а вылетают из ядра  $\alpha$ -частицы?! Во-вторых, надо было ответить на очевидные вопросы: 1) Почему  $\alpha$ -частицы, если они в ядре каким-то образом образуются, вылетают, ведь они в ядре прочно связаны? 2) Чем объяснить моноэнергетичность  $\alpha$ -частиц, вылетающих из ядра данного химического элемента? 3) Чем определяется время и место распада ядер?

На все эти вопросы и удалось найти ответы на основе той гениально простой и смелой идеи об использовании уравнения Э. Шредингера.

«Пугающие» учащихся своей математической сложностью уравнение и его решение дают «восхищающие» своей простотой и ясностью объяснение «механизма»  $\alpha$ -распада! Заметим, что простота и ясность не должны достигаться сочетанием примитивности и искажением сущности! Можно даже записать уравнение Шредингера и его решение для вероятности «вылета»  $\alpha$ -частицы из ядра. Не для запоминания, и даже не для понимания, которое невозможно, а просто для впечатления! Сложнейший вид решения (в самом деле, вероятность  $\alpha$ -распада выражается через квадрат модуля волновой функции и представляет собой экспоненту, степень которой громоздкое математическое выражение в виде определенного и интеграла!) позволяет дать простое (не искаженное) объяснение, достаточное для понимания учащихся!

На основе квантово-волнового дуализма любой квантовый объект (квантон) является и частицей, и волной одновременно, а в зависимости от физических условий в большей степени проявляются корпускулярные или волновые свойства квантона! Так вот, в ядре атома  $\alpha$ -объект в большей степени проявляет себя, как  $\alpha$ -волна. Ясно, что длина этой волны  $\lambda \leq r_0 \approx 10^{-12}$  см, а скорость  $v \approx 0,01c$ . Тогда частота  $\nu \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ c}^{-1}$ . На «стенках» потенциального барьера ядра, как правило, происходит, полное внутренне отражение, но с ничтожной вероятностью происходит «туннельный эффект», и  $\alpha$ -волна проникает через барьер. Только она в большей степени  $\alpha$ -частица (в камере Вильсона или вспышка в спинарискоскопе Крукса). Например, для радия вероятность «вылета» составляет всего  $3,3 \cdot 10^{-32}$ . Ничтожно мало! Однако, каждую секунду  $\alpha$ -волна подходит к «стенке» потенциального барьера ядра  $\approx 4 \cdot 10^{20}$  раз! (такова частота  $\alpha$ -волны в ядре). Каждый раз с вероятностью  $3,3 \cdot 10^{-32}$   $\alpha$ -частица может покинуть ядро. Следовательно, каждую секунду ядро радия может распасться с вероятностью  $4 \cdot 10^{20} \cdot 3,3 \cdot 10^{-32} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$ . Тогда время жизни ядра радия  $\tau = 7,4 \cdot 10^{10} \text{ c} \approx 2300$  лет.

Период полураспада  $T = 0,7\tau = 1600$  лет, что и соответствует данным наблюдения! К такому же в одном моле радия содержится  $6 \cdot 10^{23}$  ядер, а в 1 грамме  $2,7 \cdot 10^{21}$  ядер. Каждую секунду из них распадается  $(2,7 \cdot 10^{21}) \cdot (1,4 \cdot 10^{-11}) = 3,7 \cdot 10^{10}$  ядер, т.е. 37 млрд. ядер! Это число распадов в секунду принято за единицу радиоактивности и названо 1 Кюри в честь «знаменитой семьи в физике»!

Аналогично можно (и нужно!) рассмотреть «механизм  $\beta$ -распада, но теперь необходимо «проникнуть» не только в глубь атома, но и в глубь нуклонов, «разглядывая» их кварковую структуру и слабые взаимодействия! Наша многолетняя педагогическая деятельность дает веские основания утверждать, что такое объяснение (упрощенное, но не искаженное!) возможно (деятельность учителя) и возможно также понимание (состояние учащихся)!

Таким образом, систему классических дидактических принципов мы дополняем еще одним (не очень важным!), а именно принципом открытой перспективы (нетупиковости знаний). Это позволяет все в большей степени отходить от скучного учения и приобщать учащихся к увлеченному учебному познанию, т.е. «учению с увлечением»! все это требует научной разработки филигранной мотивации, изысканной логической структуры содержания учебного материала, оптимального сочетания объяснительно-иллюстративных и проблемно-поисковых методов обучения, широкого использования привлекательных семиотических средств материализации СУМ и продуктивных организационных форм, в частности, разработки управляемого с помощью ориентировочной основы действий учебного познания!

Источниками познания являются любопытство перерастающее в устойчивый интерес, загадочность в сочетании с удивлением, удовлетворением, переходящее в восхищение! «мир следует постигать и мыслью, и сердцем» (Гомер). Эмоциональный фон в процессе образования способствует укреплению неразрывного диполя, а именно: «знание-переживание» (А. Эйнштейн). «Восхищайтесь травой, восхищайтесь росой, удивляйтесь упругости стали! Удивляйтесь тому, чему люди порой удивляться уже перестали!» (К. Кулиев – перефразировано авторами).

А разве не удивительно, что сложнейшая высшая математика квантовой механики так просто и ясно объяснила многие «загадочные» физические явления и легла в основу создания сложнейших технических устройств?!

#### Литература

1) Оптимальні семіотичні системи як засіб продуктивної квазісамостійної пошукової діяльності учнів у процесі вивчення фізики. // Прказа О.Т., Грицьких О.В. Бєляєв Б.В., Вісник Чернігівського державного

педагогічного університету. Випуск 13. Серія: Педагогічні науки: Зб. У 2-х т. – Чернігів: ЧДПУ, 2002, с. 113-115

2) Semiotic systems as means of education //Science and education a New dimension: humanities and social science, Vol. 3. 2013, – Budapest, p. 68-71

3) Кудрявцев П. С. Курс истории физики: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по физ. спец. - 2 изд., испр. и доп. - М. : Просвещение, 1982. - 448 с.

#### References

1) Optimal'ni semiotichni sistemi yak zasib produktivnoї kvazisamostijnoї poshukovoї diyal'nosti uchniv u procesi vivchennja fiziki. // Prkaza O.T, Gric'kih O.V. Behlyachv B.V., Visnik CHernigivs'kogo derzhavnogo pedagogichnogo universitetu. Vipusk 13. Seriya: Pedagogichni nauki: Zb. U 2-h t. – CHernigiv: CHDPU, 2002, s. 113-115

2) Semiotic systems as means of education / Hrytskykh O. //Science and education a New dimension: humanities and social science, Vol. 3. 2013, – Budapest, p. 68-71 Kudryavcev P. S. Kurs istorii fiziki: Ucheb. posobie dlya studentov ped. in-tov po fiz. spec. - 2 izd., ispr. i dop. - M. : Prosveshchenie, 1982. - 448 s.

**Prokaza A.T.**

#### **PEDAGOGICAL PROCESSING OF THE SCIENTIFIC CONTENT OF PHYSICS AND THE CONSTRUCTION OF OPTIMAL DIDACTIC-METHODICAL SYSTEMS**

*The possibility of the creation of optimal pedagogic conditions for self-formation and self-development of a*

*student's personality is analyzed and presented. In the context the semiotic systems are considered as effective means of teaching and education. Comfortable psychological and pedagogical conditions facilitate the formation of positive emotional attitude towards knowledge, process of education and towards personality's being in this process.*

**Keywords:** *semiotic systems, content of the educational material, pedagogical system, means of education*

**Проказа Александр Тихонович** кандидат педагогических наук, доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко

**E-mail:** prokaza\_r@mail.ru

**Prokaza Alexander** Candidate of Pedagogic Sciences, Associate Professor at the Department of department of physics and nanotechnologies Luhansk Taras Shevchenko National University

**E-mail:** prokaza\_r@mail.ru

**Рецензент: Корсунов К.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 20.03.2017*

УДК 371.31:530.145

## УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОМПЕТЕНТНОСТНОГО ПОДХОДА ПРИ ПОДГОТОВКЕ СТУДЕНТОВ-ФИЗИКОВ

Харченко Е.И., Чаленко А.В., Савенко О.П.

## CONDITIONS OF IMPLEMENTING COMPETENCE-BASED APPROACH IN TRAINING PHYSICS STUDENTS

Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.

*В работе рассмотрены условия реализации компетентностного подхода при подготовке студентов-физиков. Предложена компетентностная модель специалиста по направлению «Физика». Показано, что особое место в формировании общенаучных, общепрофессиональных и специальных (профессиональных) компетенций, входящих в эту модель, занимают такие ключевые компетенции как математическая грамотность, компьютерная грамотность и базовые компетенции в науке и технологии. Рассмотрен состав этих компетенций, условия их формирования, сформулированы задачи, которые должен уметь решать выпускник данной специальности.*

**Ключевые слова:** компетентностный подход, компьютерная грамотность, базовые компетенции.

В современных условиях, когда определяющим фактором экономического и социального прогресса общества является экономика новых знаний, происходит коренная перестройка экономических и производственных отношений. Выдвигаются новые требования к качеству, способностям умениям, необходимым современному специалисту. Важное место в развитии этих качеств и способностей занимает компетентностный подход как наиболее полно отвечающий требованиям новой эпохи, признанный базовой идеей реформирования образования как в странах Евросоюза, так и в России.

Проблемам компетентностного подхода посвящено достаточно работ. Так, в работе [1] приводится список и определение ключевых компетенций. В работе [2] рассматривается соотношение видов компетенций и этапов обучения. Были предложены компетентностные модели бакалавра и магистра в области техники и технологий [3]. Авторы работы [4] выделяют три группы компетенций в зависимости от того, к чему они относятся - к самому себе как субъекту жизнедеятельности, к деятельности самого человека, к взаимодействию с другими людьми. В

работе [5] предложены ключевые компетентности для различных типов профессий.

Предлагаемая компетентностная модель специалиста по специальности «Физика» включает в себя следующие группы компетенций:

1. Личностные;
2. Социальные;
3. Экономические и организационно-управленческие;
4. Общенаучные;
5. Общепрофессиональные (инвариантные к области деятельности);
6. Специальные компетенции или профессионально-функциональные знания и умения, которые обеспечивают привязку к конкретному объекту.

Личностные, социальные, экономические и организационно-управленческие компетенции формируются дисциплинами цикла гуманитарной и социально-экономической подготовки. Общепрофессиональные и общенаучные компетенции должны формироваться дисциплинами цикла естественно-научной подготовки и вариативной частью по выбору студента. Специальные (профессиональные) компетенции, призванные отражать предметную ориентацию подготовки специалиста, формируются дисциплинами вариативной части, циклом специальной подготовки и циклом профессиональной и практической подготовки.

Особое место в формировании общенаучных, общепрофессиональных и специальных компетенций занимают такие ключевые компетенции, как математическая грамотность, компьютерная грамотность и базовые компетенции в науке и технологии, входящие в список ключевых компетенций, включенных в европейские рамочные установки [6].

Рассмотрим эти компетенции и их влияние на формирование общепрофессиональных и специальных компетенций специалистов по направлению «Физика».

Математическая грамотность, согласно определению, – это способность развивать и применять математическое мышление для решения

задач в повседневных ситуациях. Математическая грамотность включает разные уровни способностей и желания использовать математические способы мышления (логика и пространственное мышление), и презентации (формулы, модели, конструкты, графы, таблицы).

Необходимые знания в математике включают основательное знание цифр, мер и структур, базовых операций и базовых математических представлений, понимание математических терминов и понятий, а также представление о вопросах, к которым математика может предложить ответы. Специалист должен владеть умениями применять базовые математические принципы и процессы, следовать и оценивать цепочки аргументов, должен быть способен рассуждать математически, понимать математические доказательства и общаться на языке математики, а также пользоваться математическим аппаратом.

Математическая подготовка студента специальности «Физика» осуществляется в течение всего периода обучения, должна быть рассчитана на многоуровневость (бакалавр – магистр) и на многопрофильность подготовки. Необходимо обеспечить овладение математическими знаниями и умениями на уровне, достаточном для решения профессиональных задач, развивать профессионально-прикладное математическое мышление, необходимое для процесса познавательной деятельности с помощью метода математического моделирования физических задач.

Многоуровневая математическая подготовка должна быть направлена на формирование профессионально-прикладной математической компетенции выпускника как одной из составляющих профессиональной компетентности.

Бакалавр направления «Физика» должен овладеть основными понятиями и методами математики в таких ее разделах, как математический анализ, аналитическая геометрия и линейная алгебра, дифференциальные уравнения, интегральные уравнения и вариационное исчисление, теория вероятностей, теория функции комплексного переменного и методы математической физики.

Базовые компетенции в науке касаются способности и желания использовать основы знаний и методологии, объясняющих мир, для выявления проблемы и выводов, основанных на доказательствах компетенции в технологии подразумевают применение этих знаний и методологии для решения воспринимаемых человеческих желаний и потребностей.

В сфере науки необходимые знания состоят из базовых принципов естественного мира, фундаментальных научных понятий, принципов и методов, понимания влияния науки и технологий на естественный мир.

На базе сформированных компетенций в области экспериментально- и научно-

исследовательской деятельности специалист должен уметь решать целый ряд задач, таких как:

- сбор, изучение, анализ и систематизация научно-технической информации по тематике исследования;
- разработка программы проведения научных исследований по выбранной тематике;
- разработка методики и организация проведения экспериментов, анализ и обобщение их результатов;
- разработка физических и математических моделей исследуемых процессов и явлений;
- математическое моделирование физических процессов и явлений.

Компьютерная грамотность как ключевая компетенция включает уверенное и критичное пользование технологиями информационного общества для работы, досуга и коммуникаций. Она поддерживается базовыми навыками: использование компьютера для восстановления, оценки, хранения, производства презентации и обмена информацией, для общения и участия в сотрудничающих сетях с помощью Интернета.

Компьютерная грамотность включает основные компьютерные приложения, такие как текстовые редакторы, таблицы, базы данных, хранение и управление информацией, а также понимание возможностей и потенциальных рисков Интернета и электронных коммуникаций для работы, досуга, обмена информацией, общения и исследований.

На базе компьютерной грамотности формируются такие общенаучные, общепрофессиональные и специальные компетенции, как компетенции информационных технологий, знания и способности к использованию основных прикладных программных средств, умения пользоваться глобальными информационными ресурсами, способность разрабатывать программы для расчетов характеристик различных физических процессов, способность разрабатывать и анализировать математические модели физических процессов.

Выпускник специальности «Физика» должен свободно владеть современной электронно-вычислительной техникой, уметь составлять программы на наиболее распространенных языках, владеть численными методами и компьютерной грамматикой, владеть такими современными прикладными программами как Matlab, Matcad и др.

Формировать компьютерные компетенции призваны также дисциплины, как «Информатика», «Программирование», «Архитектура ПК, сети ЭВМ», «Вычислительная физика», «ЭВМ-эксперимент и машинная обработка информации», «Компьютерные технологии в физике» и «Электронные методы в физике».

**Выводы.** Подготовка специалистов по направлению Физика должна базироваться на компетентностном подходе. Это предполагает

формирование у студентов набора компетенций, соответствующих компетентностной модели специалиста. Особое место в формировании общенаучных и специальных компетенций должны занимать такие ключевые компетенции, как математическая грамотность, базовые компетенции в науке и технологии, компьютерная грамотность.

Процесс формирования компетенций у студентов подразумевает наличие профессиональной компетентности у преподавателей, ведущих занятия. Это позволяет получить грамотного специалиста, способного самостоятельно приобретать знания, умеющего творчески мыслить, обладающего умением генерировать идеи и реализовывать их на практике.

Для контроля качества образования необходима разработка технологий и критериев оценивания компетенций, что само по себе представляет сложную задачу.

#### Л и т е р а т у р а

1. Равен Дж. Педагогическое тестирование: проблемы, заблуждения, перспективы. Пер. с англ. – М.: Кошто-центр, 1999.

2. С. Уиддет, С. Холлифорд. Руководство по компетенциям. Пер. с англ.– М.: НИРО, 2003. –224 с.

3. Шадриков В.Д., Пузанков Д.В., Федоров И.Б. Двухступенчатая система подготовки специалистов в области техники и технологии. / Методические материалы. Санкт-Петербург, 2004.

4. Шишов С.Е., Кальней В.А. Мониторинг качества образования в школе.– М.: Педагогическое общество России, 1999. – 320 с.

5. Харченко Е.И., Савенко О.П. Определение ключевых компетентностей при разработке проектов профессионального самоопределения молодежи. // Управління проектами та розвиток виробництва. Збірник наукових праць. – №3 (8) – 2003. – С.41-46.

6. Равен Дж. Компетентность в современном обществе: выявление, развитие и реализация. Пер. с англ.– М., 2002.

#### R e f e r e n c e s

1. Raven J. Pedagogicheskoe testirovanie:problemy, zabluzhdeniya,perspektivy. Per.s angl. – M.Koshto-centr, 1999.

2. S.Uiddet,S.Holliford Rukovodstvo po kompetencyam. Per. s angl.-M.:HIPPO, 2003. – 224 с.

3. Shadrikov V.D., Puzankov D.V., Feddorov I.B. Dvuhstupenchataya sistema podgotovki specialistov v oblasti tehniki i tehnologii./Metodicheskie materialy. Sankt-Peterburg, 2004.

4. Shishov S.E.,Kal'ney V.A. Monitoring kachestva obrazovaniya v shkole.-M.:Pedagogicheskoe obschestvo Rossiya, 1999.-320 с.

5. Harchenko E.I., Savenko O.P. Opredeleniye klyuchevykh kompetentnostey pri razrabotke proektov professional'nogo samoopredeleniya molodyozhi //

Upravlinnya proektamy ta rozvytok vyrobnytstva. Zbirnyk naukovykh prac'. – №3 (8) – 2003. – С.41-46.

6. Raven J.Kompetentnost' v sovremennom obschetve:viyavleniye, razvitiye i realizaciya. Per. s angl. – М., 2002.

**Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.**

#### CONDITIONS OF IMPLEMENTING A COMPETENCE-BASED APPROACH IN TRAINING PHYSICS STUDENTS

*There have been considered conditions of implementing a competence-based approach in training physics students. The competence-based model of a specialist in "Physics" has been suggested. It was shown that the particular place in forming general scientific, general professional and specific (professional) competencies included in that model is given to the key competencies such as quantitative literacy, computer literacy and basic competencies in science and technology. There has also been considered the content of these competencies, conditions of their forming and the main tasks a graduate of this speciality should be able to solve.*

**Key words:** competence-based approach, computer literacy, basic competencies.

**Харченко Евгений Иванович** - доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля

**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** - доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Савенко Ольга Павловна** – старший преподаватель кафедры «Теории и практики перевода германских романских языков» Луганского национального университета имени Владимира Даля.

**E-mail:** olena@hotbox.ru

**Kharchenko Evgeniy Ivanovich** – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University.

**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Chalenko Anzhelika Valerievna** – candidate of technical Sciences, associate professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University.

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Savenko Olga Pavlovna** - senior lecturer of the chair of translation and interpreting of Romance and Germanic languages of Lugansk Volodymyr Dal' National University.

**E-mail:** olena@hotbox.ru

**Рецензент: Фесенко Ю.П.**, д.ф.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 25.03.2017*

УДК 37.032

## МЕТОДИКА ОРГАНИЗАЦИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ НАУЧНОГО ОБЩЕСТВА

Чаленко А.В., Корсунов К.А., Воробьев С.Г., Поляченко Е.Ю.

## METHODS OF ORGANIZING RESEARCH ACTIVITIES OF STUDENTS ON THE EXAMPLE OF THE SCIENTIFIC COMMUNITY

Chalenko A.V., Korsunov K.A., Vorobjov S.G., Polyachenko E.Yu.

*В статье актуализируется значение научно-исследовательской деятельности школьников как фактора их профессионального становления и выявления креативных способностей одаренной учащейся молодежи к научному творчеству. Рассматриваются тенденции, формы и методы развития научно-исследовательской активности учащейся молодежи в современных условиях, представлена методика организации работы научного общества, отвечающая требованиям современного образования.*

**Ключевые слова:** научно-исследовательская деятельность, научное общество учащейся молодежи (НОУМ), организация исследовательской деятельности.

В современном постоянно нарастающем потоке информации приоритетное значение приобретают знания, умения и навыки, связанные с формированием креативных способностей одаренной учащейся молодежи к научному творчеству. От выпускника современной школы требуется высокая степень подготовленности к самостоятельной жизни и профессиональной деятельности. Помимо знаний, умений и навыков, выпускник должен обладать ключевыми компетенциями и уметь творчески использовать их в различных сферах жизни.

Проблема современного образования заключается в том, чтобы раскрыть, а затем и направить интересы ученика для более глубокого изучения интересующей его области знания, что в будущем поможет ему в выборе профиля в обучении и в приобретении перспективной для него специальности.

Интерес к наукам, жажда открытия, стремление проникнуть в самые сокровенные тайны бытия рождаются еще на школьной скамье. Очень важно именно в школе выявить всех, кто интересуется различными областями науки и техники, помочь претворить в жизнь их планы и мечты, вывести школьников на дорогу поиска в науке, в жизни, помочь наиболее полно раскрыть свои способности, а также самовыразиться и попробовать свои силы. Для этой цели создаются и существует научные общества

учащейся молодежи (НОУМ), которые способствуют научно-исследовательской деятельности обучающихся.

Основная задача научного общества заключается в поиске индивидуальности каждого обучающегося, в возможности развить его интеллект в самостоятельной творческой работе, учитывая его индивидуальные особенности, склонности и интересы. При этом существует главное правило в научном обществе учащейся молодежи – никакого принуждения и только осознанное участие в научно-исследовательской деятельности. Попробовав себя в изучении основ разных наук, именно НОУМ поможет ему получить новые знания, более глубоко и многогранно воспринимать окружающий мир, осознавать внутреннюю свободу и самодостаточность своей личности, активно участвовать в ученических и студенческих научно-практических конференциях, глубоко и всесторонне подготовиться к выбору профессионального учебного заведения, а также психологически подготовиться к трудностям, которые возникают при формировании навыков исследовательского труда.

Наукой сегодня интересуются несколько меньше, чем раньше. Самые популярные области знаний среди школьников – это техника, астрономия и изучение космоса, медицина, а также компьютерные технологии. На втором месте научных интересов идут нанотехнологии и автомобилестроение, все большую популярность занимает физика и биология, интернет-технологии и электроника, история, химия и военные разработки. Наименьшим вниманием школьников пользуются науки о сельском хозяйстве, архитектура, строительство и транспорт. Причины снижения интереса к наукам называются разные, но многие педагоги и психологи сходятся во мнении, что чтение книг заменилось пассивным просмотром телевизора и Интернета.

Профессорско-преподавательский коллектив научного общества стремится вернуть учащихся к глубокому изучению наук, к научно-

исследовательской деятельности с помощью различных педагогических приемов и методов.

Организация системы научно-исследовательской деятельности школьников призвана:

- повысить качество профессиональной подготовки учащихся с ориентацией на международные стандарты качества;
- обеспечить воспроизводство научной элиты путем поддержки и развития талантливой молодежи;
- увеличить вклад университета в развитие и распространение научных знаний, формирование культуры исследовательской деятельности в рамках фундаментальных научных исследований.

Для эффективной организации научно-исследовательской деятельности учащихся требуется создание соответствующей ученической научно-образовательной среды, т.е. совокупности материальных и психологических условий, формирование которых обеспечивается за счет реализации таких условий как

1) адаптация обучающихся в исследовательском пространстве, обычно в научном пространстве вуза;

2) создание системы морального стимулирования всех участников научного общества, а также осознанная мотивация учащихся к исследовательской деятельности;

3) усиление исследовательского компонента в содержании учебных программ;

4) обеспечение высокого уровня научно-методического сопровождения исследовательской деятельности обучающихся;

5) создание системы оценки качества исследовательской деятельности обучающихся;

7) сотрудничество научного общества с научными и образовательными учреждениями.

Основные условия организации НОУМ соответствуют принципам открытости образования, интеграции образования, науки и производства, применения проектных методов, конкурсного выявления и поддержки лидеров и одаренной молодежи, успешно реализующих подходы на практике.

Научно-исследовательская деятельность учащихся предполагает способность ставить и решать исследовательские задачи; осуществлять поиск, переработку, систематизацию и обобщение научной информации; создавать значимые продукты исследовательской деятельности; готовность и способность эффективно строить научное общение.

Научное общество учащейся молодежи является самостоятельным формированием, которое объединяет учащихся общеобразовательных учебных заведений, способных к научному поиску, заинтересованных в повышении своего интеллектуального и культурного уровня, стремящихся к углублению знаний, как по отдельным предметам, так и в области современных научных знаний. Непосредственное руководство научным обществом учащихся осуществляет координатором НОУМ, т.е. специалистом управления образования, а

руководителями направлений и секций являются преподаватели вузов, учителя-предметники общеобразовательных учреждений. Занятия в секциях проводятся еженедельно по заранее утвержденной рабочей программе и в соответствии с положением НОУМ. Итогом работы является конкурс исследовательских работ учащейся молодежи и итоговая научно-практическая конференция научного общества, проводимые обычно во время весенних каникул школьников.

Слушателями НОУМ становятся учащиеся 7-11 классов, желающие попробовать свои силы в научной работе, углубить знания по определенному предмету, вести творческий диалог с преподавателями. Обязательным является собеседование с психологом, который по результатам диагностики определяет склонности учащихся, может подсказать, в какой области знаний ученик ориентируется лучше, какие существуют виды памяти, внимания и как их можно развивать. Результаты психологического исследования, интересы и желания слушателей, а также возможности НОУМ учитываются при выборе учащимися секции.

Вступив в НОУМ, обучающийся работает в одной из секций направления, в которой проходят не только консультации, но и регулярные занятия по развитию интеллектуального потенциала и творческих способностей. Определиться с тематикой научной работы и секцией, составляется расписание занятий и консультаций по каждой секции НОУМ, определяется место и время их проведения.

Организация работы НОУМ строится по следующим принципам:

- интегральности – объединение и взаимовлияние учебной и научно-исследовательской деятельности обучающихся, когда опыт и навыки, полученные в НОУМ, используются на уроках и содействуют повышению успеваемости и развитию психологической сферы;

- непрерывности – процесс длительного профессионально-ориентирующего образования и воспитания в творческом объединении обучающихся различных возрастов и научных руководителей;

- межпредметного многопрофильного обучения, в котором погружение в проблему предполагает глубокое систематизированное знание предмета и широкую эрудицию в разных областях, формирование навыков исследовательского труда.

Руководители направлений и секций, кроме обучения умениям и навыкам исследовательской работы, работают с учащимися над приемами обработки текстов; над умением выделять главное, логически выстраивать свою научную работу; над умениями составлять таблицы, модели, схемы; овладевать приемами подготовки содержания и структуры научной работы обучающегося; а также активно включают их в процесс самообразования и саморазвития, совершенствуя умения и навыки самостоятельной работы, повышают уровень эрудиции в интересующих областях науки, а также учат

аргументировано представлять результаты своей творческой работы.

Работа НОУМ строится по научным направлениям и секциям, указанным в таблице 1.

Рабочая программа секции рассчитана 5 курсов (I-II курс – обучение и проектная деятельность, III-V

курс – исследовательская работа по выбранному профилю).

Примерный годовой план работы научного общества учащейся молодежи на примере Луганского городского научного общества учащейся молодежи (ЛГ НОУМ) приведен в таблице 2.

Таблица 1

## Перечень направлений и секции НОУМ

Направление	Секция
Языкознание	Русский язык
	Украинский язык
	Английский язык
	Немецкий язык
	Французский язык
Литературоведение и искусствоведение	Русская литература
	Мировая литература
	Литературное творчество
	Искусствоведение
Гуманитарное	Философия
	Социология
	Правоведение
	Религиоведение
	Педагогика
	Журналистика
История	Археология
	История региона
	Всемирная история
	Историческое краеведение
Науки о Земле	Физическая география и ландшафтоведение
	Геология и минералогия
	Экономическая и социальная география
Математика	Математика
	Прикладная математика
	Математическое моделирование
Физика и астрономия	Теоретическая физика
	Экспериментальная физика
	Астрономия и астрофизика
	Аэрофизика и космические исследования
Компьютерные науки	Компьютерные системы и сети
	Информационная безопасность
	Технологии программирования
	Информационные системы, базы данных и системы искусственного интеллекта
	Internet технологии и WEB дизайн
Технические науки	Мультимедийные системы, обучающие и игровые программы
	Технологические процессы и перспективные технологии
	Электроника и приборостроение
	Материаловедение
	Авиа-, ракетно-, судо-, машиностроение и робототехника
	Информационно-телекоммуникационные системы и технологии
	Экологически безопасные технологии и ресурсосбережение
Научно-техническое творчество и изобретательство	
Экономика	Экономическая теория и история экономической мысли
	Микроэкономика и макроэкономика
	Финансы, денежный оборот и кредиты
Экология и аграрные науки	Экология
	Охрана окружающей среды и рациональное природопользование
	Агрономия
	Ветеринария и зоотехника
	Лесное и садово-парковое хозяйство
Химия и биология	Селекция и генетика
	Общая биология
	Биология человека
	Зоология, ботаника
	Медицина
	Валеология
	Психология
Химия	



Таблица 2

**Годовой план работы ЛГ НОУМ**

№	Содержание работы	Сроки выполнения
1.	Формирование профессорско-преподавательского состава ЛГ НОУМ	3-4 неделя августа
2.	Разработка и утверждение рабочих программ новых секций и продление для существующих	3-4 неделя августа
3.	Определение контингента и составление банка данных учащихся слушателей ЛГ НОУМ	1-2 неделя сентября
4.	Индивидуальная работа научных руководителей с учащимися. Выбор и формулировка тем исследовательских работ	3-4 неделя сентября
5.	Работа секций с недельной нагрузкой 5 часов	В течение года
6.	Индивидуальное консультирование учащихся – членов ЛГ НОУМ педагогами наставниками	В течение года
7.	Секционная защита исследовательских работ учащихся	Январь - февраль
8.	Мастер-классы для слушателей, выходящих на защиту (психология публичного выступления, ораторское искусство, правила ведение научной дискуссии и т.п.)	Март
9.	Проведение Открытого конкурса исследовательских работ учащейся молодежи «Наука будущего»	Конец марта
10.	Формирование банка исследовательских работ учащихся	По итогам конкурса исследовательских работ
11.	Проведение научно-практической конференции НОУМ	Конец марта
12.	Участие апробированных исследовательских работ в республиканских и международных научных и проектных конкурсах	В течение года
13.	Подведение итогов и перспективы развития	Начало июня

Подводя итог, можно подчеркнуть, что научно-исследовательская деятельность обучающихся развивает самостоятельность, прививает интерес к наукам; развивает умения, связанные с критическим осмыслением имеющейся информации, с ее оценкой. Широкое вовлечение учащейся молодежи в исследовательскую, опытно-экспериментальную и научно-исследовательскую работу позволяет в полной мере сформировать общие и профессиональные компетенции.

Таким образом, система работы научного общества формирует исследовательские навыки обучающихся, позволяет «развернуть» ученика к науке и может стать началом в развитии его способностей.

**Л и т е р а т у р а**

1. Дереклеева Н.И. Научно-исследовательская работа в школе. – М.: Вербум – М, 2001. – 48 с. – (Школьному педагогу: советы, рекомендации, решения)
2. Исследовательская работа школьников / Сост. Н.С. Криволап. – Минск: ИООО «Красико-Принт», 2005. –176 с. – (Педагогическая мастерская).
3. Острикова Е.А. Психолого-педагогические основы формирования исследовательских умений и навыков школьников [Текст] / Е.А. Острикова // Молодой ученый. – 2012. – № 10. – С. 358-361.

**References**

1. Derelieva N. And. Research work in the school. – М.: Verbum – М, 2001. – 48 p. – (School teacher: advice, recommendations, decisions).
2. Research students / Comp. N. With. Kryvolap. – Мinsk: IOOO "Krasiko-Print", 2005. -176 p. – (educational workshop).
3. Ostrikova E. A. Psychological and pedagogical bases of formation of research skills of students [Text] / E. A. Ostrikova // Young scientist. – 2012. – No. 10. – P. 358-

361.structure in EPR spectrum of  $V^{2+}$  in  $SrF_2$ . – Rev. Rou. de phys. 1974, v.19, №3.

**Chalenko A.V., Korsunov K.A., Vorobjov S.G., Polyachenko E.Yu. METHODS OF ORGANIZING RESEARCH ACTIVITIES OF STUDENTS ON THE EXAMPLE OF THE SCIENTIFIC COMMUNITY**

*The article actualizares the value of research activity of pupils as a factor in their professional development and identification of creative abilities of gifted students to scientific work. Examines trends, forms and methods of development of research activity of students in modern conditions, the technique of the organization of the scientific community who meets the requirements of modern education.*

**Key words:** research activity, scientific society of students (NOME), the organization of research activities.

**Чаленко Анжелика Валериевна** – к.т.н., доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.  
**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Корсунов Константин Анатольевич** – д.т.н., проф., зав. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля  
**E-mail:** korsunof@mail.ru

**Воробьев Сергей Германович** – к.т.н., доц. кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля  
**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Поляченко Елена Юрьевна** – старший преподаватель кафедры «Информатика и компьютерная инженерия» Луганского национального университета имени Владимира Даля  
**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

**Anzhelika Chalenko** candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Konstantin Korsunov** doctor of technical sciences, professor, head of department of of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University

**E-mail:** korsunof@mail.ru

**Sergey Vorobjov** is a Candidate of Technical, Associate Professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University

**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Elena Polyachenko** – senior lecturer of the chair «Informatics and computer engineering» of Lugansk Volodymyr Dal' National University

**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

**Рецензент: Витренко В.А.,** д.т.н. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 24.03.2017*

УДК 37.036.5

## НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧАЩИХСЯ КАК СРЕДСТВО РАЗВИТИЯ ИХ ТВОРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Чернопятко Е.А., Чаленко А.В., Рубанова Т.И.

### SCIENTIFIC-RESEARCH ACTIVITY OF PUPILS AS A MEANS OF DEVELOPING THEIR CREATIVE POTENTIAL

Chernopyatko E.A., Chalenko A.V., Rubanova T.I.

*В статье рассматриваются основы теоретического подхода к определению «научно-исследовательская деятельность» и «творческий потенциал», сделана попытка определения стратегии развития «творческого потенциала» в образовательном процессе.*

**Ключевые слова:** научно-исследовательская деятельность, творческий потенциал, развитие творческого потенциала, самореализация.

В педагогических исследованиях понятие «творческий потенциал» широко используется и применяется в связи с решением задач, связанных с разработкой технологии развития учащегося как личности в образовательном пространстве. Ряд исследователей понимают под творческим потенциалом определенный уровень психических возможностей личности, ее внутренней энергии, направленной на ее творческое самовыражение и самоутверждение [1]. Творческий потенциал в общепсихологическом плане рассматривается как совокупность возможностей реализации новых направлений деятельности, т.е. возможностей ставить и решать новые задачи в сфере своей деятельности, имеющей общественное значение [2].

По утверждению психологов – все способности человека развиваются в процессе деятельности. Под деятельностью понимается активность человека, направленная на изменение мира, на производство или порождение определенного объективированного продукта материальной или духовной культуры.

Творческий потенциал учащихся развивается в процессе научной деятельности при решении различных задач. Возникшая проблемная ситуация требует определенного решения, которая в творчестве может быть выражена объективно или субъективно для каждого человека.

Научная деятельность учащихся – это творческая деятельность учащихся, направленная на получение и использование новых знаний, на самоутверждение в предметной области, на веру в

свои силы. Научную деятельность учащихся часто отождествляют с научно-исследовательской деятельностью. Научно-исследовательская деятельность – это деятельность учащихся под руководством преподавателя или учителя, связанная с решением творческой исследовательской задачей с заранее неизвестным решением и предполагающая наличие основных этапов, характерных для исследования в научной сфере.

Продуктом научно-исследовательской деятельности школьников является исследовательская работа. Исследовательская работа представляет собой самостоятельно проведенное исследование учащегося, раскрывающее его знания и умение их применять для решения конкретных практических задач. Работа должна носить логически завершенный характер и демонстрировать способность ученика грамотно пользоваться специальной терминологией, четко излагать свои мысли, аргументировать выводы. Рассмотрим основные этапы подготовки исследовательской работы:

1. Теоретическая часть (или этап планирования) – это определение источников информации, чтение специальной литературы, постановка задач, составление плана работы по теме исследования.

2. Практическая часть (или этап выполнения) включает исследовательскую работу и анализ полученных результатов.

3. Рефлексивная часть (или этап оценки результатов и защиты исследовательских работ) – оформление исследовательской работы и ее представление.

Исследовательская работа – это поисковое исследование, направленное на выявление и решение какой-либо проблемы. Проблема исследования – противоречивая ситуация, возникающая в результате открытия новых фактов, которые явно не укладываются в рамки прежних теоретических положений; это противоречие, требующее своего разрешения. Формулировка

проблемы исследования определяет стратегию исследования, направление научного поиска и тему исследовательской работы. Тема должна быть емкой, краткой, конкретной и актуальной. После актуальности проблемы исследования во введении исследовательской работы определяются объект и предмет исследования; указываются цель и задачи исследования; коротко перечисляются методы работы, а также фиксируется практическая значимость исследования и научная новизна. Все перечисленные выше составляющие введения должны быть взаимосвязаны друг с другом.

Объект исследования – это то, что будет взято учащимся для изучения и исследования. Обычно название объекта исследования содержится в ответе на вопрос: что рассматривается? Предмет исследования – это особая проблема, отдельные стороны объекта, его свойства и особенности, которые, не выходя за рамки исследуемого объекта, будут исследованы в работе. Обычно название предмета исследования содержится в ответе на вопрос: что изучается? Предмет исследования определяет цель и задачи самого исследования.

Цель исследования направлена на решение поставленной проблемы, от нее зависит весь ход дальнейшего исследования. Цель исследования – это то, что в общем виде должно быть получено в конечном итоге работы. После определения цели исследования формулируется гипотеза исследования – это научное предположение, допущение, истинное значение которого неопределенно. Формулируя гипотезу, исследователь строит предположение о том, каким образом намеревается достичь поставленной цели. Гипотеза выдвигается с целью решения поставленной проблемы и определяет главное направление научного поиска, в результате которого должны быть получены выводы об истинности или ложности гипотезы.

Сформулированная цель и гипотеза исследования определяют задачи исследования, которые обеспечивают достижение общей цели исследования. В работе обычно формулируется несколько задач, рекомендуемое количество 4-5. Задачи излагаются списком, в виде перечисления. Задачи часто формулируются с помощью глаголов: выявить, исследовать, обосновать, определить, проанализировать, разработать, установить, или соответствующих существительных. В работе указываются методы исследования, т.е. способы, помогающие достигать поставленных задач и целей. Обращаем внимание, в каждой отдельной сфере науки разработаны свои методы, которые также нужно учитывать при написании научной работы. Перечислим основные методы исследования: анализ, синтез, моделирование, аналогия, индукция (рассуждение от общего к частному), дедукция (выводы делаются с учетом множества частных свойств предметов), обобщение, классификация, наблюдение, сравнение, измерение, эксперимент.

Методы исследования также можно разделить на практические и теоретические.

Исследовательская работа предполагает самостоятельное изложение проблемы и должно содержать: собственные рассуждения учащегося; словесные доказательства, сравнения, интерпретации фактов; анализ полученных результатов; самостоятельные выводы учащегося.

Изложение содержания работы заканчивается заключением, которое представляет собой краткий обзор выполненного исследования. В заключении дается оценка содержания работы с точки зрения соответствия целям исследования, с точки зрения подтверждения гипотезы и подчеркивается перспективность исследования.

Рассмотрим структурные компоненты исследовательской работы, которые включают в себя:

- титульный лист в соответствии с требованиями к исследовательской работе;
- содержание (оглавление), перечисляющее разделы и подразделы (с указанием страниц).

В структуре изложения содержания работы должно быть представлено:

- введение, где должна быть обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель и задачи работы, степень изученности проблемы, объект и предмет исследования; указаны методы исследования и практическая значимость работы;
- основная часть (раскрытие всех пунктов составленного плана, связанное изложение накопленного и проанализированного материала, изложение сути проблемы, различные точки зрения на нее, собственная позиция автора), каждый раздел основной части должен начинаться с постановки задачи и заканчиваться краткими выводами;
- заключение (подведение итогов работы, суммирование выводов, содержащих ответы на поставленные вопросы, собственные обобщения автора работы, результаты и личностная значимость проделанной работы, перспективы продолжения работы над темой); по объему заключение не должно превышать введение;
- список использованной литературы и Интернет-ресурсов;
- приложения, которые обычно оформляются на отдельных листах после списка использованной литературы.

В тексте работы должны быть ссылки на использованные литературные источники. Работа должна быть написана логически последовательно, литературным языком. Не рекомендуется вести изложение от первого лица единственного числа «я сделал, вывел и т.д.», лучше всего использовать выражения: «на наш взгляд», «представляется, что», «можно утверждать, что», «проведенные исследования подтверждают ...».

Выполнение исследовательских работ требует от учащихся умения работать с научной литературой, свободно ориентироваться в сети Интернет для поиска нужного материала, уметь сопоставлять различные гипотезы и теории, анализировать научные результаты, уметь представлять их графически и аналитически, проводить лабораторные исследования, делать статистическую обработку полученных данных, уметь оценивать погрешности и делать выводы.

Таким образом, в совокупности подготовка исследовательской работы развивает интеллект и эрудицию, стимулирует познавательную деятельность учащихся, способствует самостоятельному критическому осмыслению научных результатов. Развитие творческой личности в процессе научно-исследовательской деятельности является одной из социально значимых задач современного образования. «Великие дела не делаются вдруг», поэтому, чтобы достичь высоких результатов, повысить качество обучения, научить ребенка основам познания мира нужна долгая кропотливая совместная работа учителя, ученика и родителей. Сегодня важно не просто передать знания ученику, а научить его обучаться, используя творческий подход – от собственной деятельности к профессиональному самоопределению.

Научно-исследовательская деятельность по своей структуре и задачам предоставляет учащимся наиболее благоприятные условия для развития творческого потенциала: креативного мышления, интуиции, нестандартного воображения; помогает «запустить» механизм саморазвития и самореализации; создает мотивацию к научно-познавательной деятельности; формирует черты креативной личности.

По мнению психологов, научно-исследовательская деятельность повышает стрессоустойчивость, способствует эмоциональному благополучию, улучшает коммуникативные навыки, раскрывает творческие способности, формирует чувство ответственности и самостоятельности. Таким образом, организация исследовательской деятельности способствует развитию творческой, социально-активной личности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Парыгин Г.Л. Научно-техническая революция и личность. – М.: Наука – 1998. – С.182.
2. Овчинников В.Ф. Научно-технический прогресс и развитие творческого потенциала работника производства. – Л.,– 1984. – С. 6.

#### R e f e r e n c e s

1. Parygin G. L. Scientific and technical revolution and personality. – М.: Science – 1998. – P. 182.
2. Ovchinnikov V.F. Scientific and technological progress and the development of creative potential of employee production. L.,– 1984. – S. 6.

#### **Chernopyatko E.A., Chalenko A.V., Rubanova T.I. METHODS OF ORGANIZING RESEARCH ACTIVITIES OF STUDENTS ON THE EXAMPLE OF THE SCIENTIFIC COMMUNITY**

*The article considers the basic theoretical approach to the definition of "research activity" and «creativity». An attempt was made to determine the development strategy of "creative potential" in the educational process.*

**Key words:** research activity, creative potential, develop creative potential, self-actualization.

**Чернопятко Екатерина Алексеевна** – учитель английского языка первой категории ГУ «Луганский учебно-воспитательный комплекс специализированная школа I ступени – коллегиум №36 имени Г.К. Жукова»  
**E-mail:** chernopyatko.ekaterina@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** – к.т.н., доцент кафедры физики и химии Луганского национального университета имени Владимира Даля.  
**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Рубанова Татьяна Ивановна** – учитель английского языка высшей категории, директор ГУ «Луганский учебно-воспитательный комплекс специализированная школа I ступени – коллегиум №36 имени Г.К. Жукова»  
**E-mail:** tatianarubanova@yandex.ru

**Ekaterina Chernopyatko** English teacher of the first category of se «Lugansk educational complex specialist school of the I grade – Collegium №36 named after G.K. Zhukov»  
**E-mail:** chernopyatko.ekaterina@mail.ru

**Anzhelika Chalenko** candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics and chemistry of Lugansk Volodymyr Dal' National University  
**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Tatiana Rubanova** – English teacher of the highest category, Director of the state institution «Lugansk educational complex specialist school of the I grade – Collegium №36 named after G.K. Zhukov»  
**E-mail:** tatianarubanova@yandex.ru

**Рецензент: Кривоколыско С.Г.,** д.х.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 21.03.2017*

## ТРЕБОВАНИЯ

### к оформлению статей для публикации в научном журнале «ВЕСТНИК Луганского национального университета имени Владимира Даля»

#### ПУБЛИКАЦИЯ СТАТЕЙ

1. Документы и материалы собираются на кафедрах, ответственных за раздел, затем передаются в издательство университета.
2. К публикации принимаются статьи, материалы которых соответствуют научному направлению сборника (**определяется кафедрой, формирующей раздел в журнале**).
3. Статьи, не соответствующие научному направлению журнала или Требованиям к оформлению статей, редакцией не принимаются.
4. Для принятия решения о публикации статьи в журнале необходимо предоставить:
  - сопроводительное письмо (с указанием, что статья ранее нигде не публиковалась) от организации, где работают авторы, и сведения об авторах статьи, рецензию.

Для сотрудников ЛНУ им. В. Даля вместо письма можно предоставить выписку из заседания совета факультета и рецензию;

– электронный вариант статьи:

**Название файла статьи:** <фамилия автора\_город> например – Петров\_Луганск.doc.

Название английского файла Petrov\_Lugansk.doc.

Статья сохраняется в форматах \*.doc, \*.docx, \*.rtf.

**Внимание!** Убедительная просьба, проверить получение редакцией материалов.

**Внимание!** Редакция оставляет за собой право возвращать статьи авторам на доработку в следующих случаях: правка ошибок после вычитки, статья небрежно оформлена и не соответствует требованиям редакции.

**ДЛЯ ВЫЧИТКИ** текст статьи (английский текст не вычитывается) распечатывают в соответствии с такими требованиями:

- формат А4 (поля по 20 мм с каждой стороны);
- шрифт Times New Roman,
- размер – 14 пт,
- межстрочное расстояние – 1,5 строки.
- четкая печать на лазерном или струйном принтере.

Статьи подаются в одном экземпляре, напечатанные на лазерном (струйном) принтере, с подписями всех авторов, файл статьи на диске или e-mail: [izdat.lguv.dal@gmail.com](mailto:izdat.lguv.dal@gmail.com), а также предоставляются данные на английском языке (авторы статьи, заглавие статьи; наименование организации, ведомства, должность, электронный адрес автора); аннотация; ключевые слова; список литературы латиницей).

Луганский национальный университет имени Владимира Даля,  
г. Луганск, кв. Молодежный, 20,а

**СТРУКТУРА СТАТЬИ**

УДК

**НАЗВАНИЕ СТАТЬИ (на языке текста)**  
**Фамилии, инициалы авторов (на языке текста статьи)**

**НАЗВАНИЕ СТАТЬИ (на английском языке)**  
**Фамилии, инициалы авторов (на английском языке)**

*Аннотация на языке статьи***Ключевые слова:**

Основной текст статьи, включающий следующие разделы:

**Введение****Изложение основного материала****Результаты исследований****Выводы**

**Л и т е р а т у р а на языке текста статьи**  
**Л и т е р а т у р а л а т и н и ц е й**

**Фамилии, имя, отчество (ПОЛНОСТЬЮ), название статьи (на английском языке)***Аннотация (на английском языке)**Ключевые слова (на английском языке)***Сведения об авторах (на русском и английском языке), e-mail: (каждого автора)****Рецензент***Статья подана***ОБРАЗЕЦ статьи на сайте университета**[http://www.dahlniver.ru/about\\_university/departments/izdatelstvo/](http://www.dahlniver.ru/about_university/departments/izdatelstvo/)**ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ**

**Основной текст статьи** размещается на формате А4 (80х245 мм), ориентация – книжная со следующими полями: верхнее – 3 см, нижнее – 2,25 см, левое – 2 см, правое – 11 см. От края до верхнего колонтитула – 2 см, до нижнего колонтитула – 1см, межстрочный интервал – 1,0. Запрет висячих строк. Автоматическая расстановка переносов (ширина зоны переноса слов – 0,25 см). Запрет переноса слов прописными буквами.

Текст статьи оформляется в редакторе **Microsoft Word XP/2003/2007/2010**.

Статья сохраняется в форматах \*.doc, \*.docx, \*.rtf.

## ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ

**На первой странице** в первой строке набирается УДК, без абзацного отступа. (выравнивание по левому краю). Шрифт Times New Roman, размер 10 пт, начертание – обычный.

*пропуск строки*

**Название статьи на языке текста** (русском или украинском) набирается прописными буквами (шрифт Times New Roman, размер – 11 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по центру).

*пропуск строки*

**Фамилии, инициалы авторов** (количество авторов **не более 3-х** от одной организации) **на языке текста статьи** (русском или украинском) (шрифт Times New Roman, размер – 11 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по центру).

*пропуск строки*

*пропуск строки*

**Название статьи на английском языке** набирается прописными буквами (шрифт Times New Roman, размер – 11 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по центру).

*пропуск строки*

**Фамилии, инициалы авторов на английском языке** (шрифт Times New Roman, размер – 11 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по центру).

*пропуск строки*

*пропуск строки*

*пропуск строки*

**Аннотация на языке статьи** объемом **не менее 500 знаков (не менее 8 строк)** (шрифт Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, без абзацного отступа).

**Ключевые слова** на языке статьи (не более 7 слов) размещаются с новой строки (шрифт Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, без абзацного отступа).

*пропуск строки*

*пропуск строки*

**Основной текст** статьи набирается шрифтом Times New Roman; размер – 10 пт; начертание – обычный; межстрочный интервал – 1,0; выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см.

Заголовок каждого раздела (**Вступление** и т.д.) выделяют по тексту полужирным, помещают с новой строки. Текст раздела идет сразу после заголовка в той же строке.

**Статья должна включать такие разделы:**

**Введение** (постановка проблемы, задачи в общем виде и ее связь с важными научными и практическими задачами, анализ последних публикаций (не менее 3-х статей), в которых анализируется решение данной проблемы, формулировка цели статьи (отдельный абзац с новой строки – «Целью работы является...») и постановка задач);

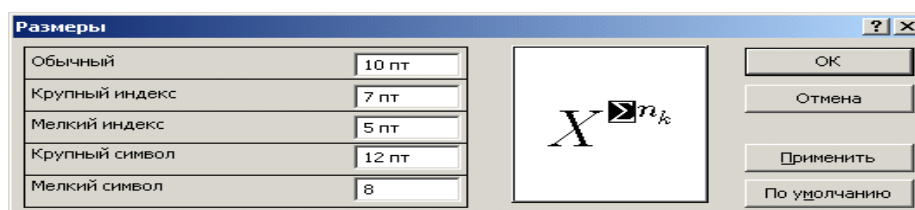
**Изложение основных материалов**

**Результаты исследований**

**Выводы**

**Литература**

**Формулы и символы** набираются только (!!!) в редакторе формул Microsoft Equation 2.0/3.0 или MathType со следующими параметрами: стиль – математический; размеры шрифта:



Формулы не должны быть деформированы (формат объекта → размер → масштаб → 100%)

Нумерация формул – в круглых скобках с выравниванием по правому краю границы текста.

**Внимание!** Убедительная просьба не увлекаться "декоративной математикой".



**Рисунки, диаграммы и графики** размещаются непосредственно в тексте без обтекания (формат рисунка → положение → обтекание → в тексте) в последовательности, в которой приводятся ссылки на них в статье, сразу после первой ссылки на них. Рисунки выполняются в форматах .jpg, .wmf или .tif. Выполненные в Word рисунки должны быть сгруппированы и стоять без обтекания либо помещены в полотно.

Подрисуночный текст, номер, название рисунка выполняется шрифтом Times New Roman; размер – 9 пт; начертание – обычный; интервал – 1,0.

Рисунки не должны быть деформированы.

**Внимание!** Запрещается внедрять графические материалы в виде объектов, связанных с др. программами, например, с КОМПАС, MS Excel и т.п. **Рисунки, выполненные непосредственно в MS Word, не принимаются.**

**Таблицы.** Таблица озаглавляется словом "Таблица" (шрифт – обычный TNR 9 пт, выравнивание – по правому краю) со следующим за ним номером. В следующей строке помещается название таблицы с прописной буквы (не более 3-х строк), (шрифт – полужирный, TNR, 9 пт, выравнивание – по центру) без заключительной точки. Шрифт заголовков столбцов и строк, содержания таблицы – обычный TNR 9 пунктов. Таблицы нумеруются арабскими цифрами и размещаются после первого упоминания (ссылки на них).

*пропуск строки*

Заголовок «**Л и т е р а т у р а**» размещается после выводов и набирается строчными буквами (шрифт Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – **полужирный**, разреженный – 2,5 пт, выравнивание – по центру). Список литературных источников выполняется шрифтом Times New Roman; размер – 9 пт; начертание – обычный, в виде нумерованного списка с точкой без скобки.

*пропуск строки*

Заголовок «**R e f e r e n c e s**» и список литературы, набранный латиницей, помещают через интервал после списка литературы с использованием сайта <http://translit.ru> (шрифт Times New Roman; размер – 9 пт; стиль – **полужирный**, разреженный – 2,5 пт, выравнивание – по центру). Используйте, по возможности, ссылки на переводные версии журналов и книг, а не просто транслитерируйте их.

**Внимание!** Список использованной литературы в статье, в соответствии с требованиями **РИНЦ**, должен также быть представлен в романском алфавите отдельным элементом статьи под заголовком **References** повторяя список литературы на языке оригинала.

*пропуск строки*

*пропуск строки*

**Фамилии, инициалы авторов, название статьи (на украинском, если статья на русском или русском, если статья на украинском языках)** (Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

**Аннотация на украинском (русском) языках** размещаются с новой строки, объемом не менее 500 знаков (не менее 8 строк) (Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

**Ключевые слова на украинском (русском) языках** (до 7 слов) размещаются с новой строки после аннотации (шрифт Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

*пропуск строки*

**Фамилии, инициалы авторов, название статьи на английском языке** (Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – **полужирный**, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

**Аннотация на английском языке** объемом не менее 850 знаков (не менее 12 строк) Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

**Аннотация должна быть:**

- *информативной* (не содержать общих слов);
- *оригинальной* (не быть калькой русскоязычной аннотации);
- *содержательной* (отражать основное содержание статьи и результаты исследований);
- *структурированной* (следовать логике описания результатов в статье);
- написана качественным английским языком (не компьютерный перевод);
- компактной (укладываться в объем 850 знаков).

**Ключевые слова на английском языке** (до 7 слов) размещаются с новой строки (шрифт Times New Roman, размер – 9 пт, начертание – *курсив*, выравнивание – по ширине, абзацный отступ – 0,75 см).

*пропуск строки*

**Сведения об авторах (на русском и английском языках):** **ПОЛНОСТЬЮ** фамилия, имя отчество (начертание – полужирный), ученая степень, звание, должность, место работы, адрес электронной почты (шрифт Times New Roman; размер – 9 пт; начертание – обычный, без абзацного отступа).

*пропуск строки*

**Рецензент:** указывается фамилия, инициалы, ученая степень, ученое звание рецензента из редколлегии Вестника по данному направлению (шрифт Times New Roman; размер 9 пт; начертание – обычный, без абзацного отступа).

*пропуск строки*

**Статья подана** (шрифт Times New Roman; размер 8 пт; начертание – обычный, выравнивание – по правому краю). Дата поступления статьи ставится кафедрой, отвечающей за формирование данного сборника.

**1. Статья, текст вместе с рисунками и др. нетекстовыми элементами, должна быть объемом 3...7 полных страниц (до списка литературы) формата А4 (210×297 мм).**

**ВЕСТНИК  
ЛУГАНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ  
№ 2(4) Ч.1 2017**

**Научный журнал**

Ответственный за выпуск      *Корсунов К.А.*

Оригинал-макет                      *Гриниченко Е.А.*

Подписано к печати 8.05.2017  
Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times  
Условных. печатных. стр.19,75. Обл. печать. стр. 21.  
Тираж 100 экз. Изд. № 0037. Заказ №

**Издательство  
Луганского национального университета  
имени Владимира Даля**

*Свидетельство о регистрации серия МИ-СГР ИД 000003 от 20.11.2015 г.*

91034, г. Луганск, кв. Молодежный, 20,а.  
Тел.: (050) 285-80-08  
E-mail: izdat.lguv.dal@gmail.com  
<http://www.dahluniver.ru>