

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

# **ВЕСТНИК**

**ЛУГАНСКОГО  
НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 7 (25)  
2019**

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"ОТКРЫТЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2019"**

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ**

Луганск 2019

# ВЕСТНИК

ЛУГАНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ

№ 7 (25) 2019

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  
Серия № ПИ 000108 от 08 июня 2017 г.

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

№ 7 (25) 2019

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  
Series № PI 000108 of June, 08 2017

State Registration Certificate of Publisher,  
Producer and Distributor of means of mass  
information

MI-SRG ID 000003 of November, 20 2015

Журнал включен в перечень научных изданий ВАК ЛНР (Приказ № 8-ОД от 8.01.19) в котором могут публиковаться результаты диссертационных работ на соискание ученой степени доктора и кандидата физико-математических, химических, технических, экономических, исторических, философских, филологических, юридических, педагогических, психологических, социологических наук.

ISSN 2522-4905

## 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),  
Авершин А.А., канд. техн. наук,  
Андрійчук Н.Д., докт. техн. наук,  
Атоян А.И., докт. филос. наук,  
Белых А.С., докт. пед. наук,  
Бельдюгин В.А. канд. ист. наук,  
Болдырев К.А., докт. экон. наук,  
Будиков Л.Я., докт. техн. наук,  
Губачева Л.А., докт. техн. наук,  
Дейнека И.Г., докт. техн. наук,  
Дрозд Г.Я., докт. техн. наук,  
Ерошин С.С., докт. техн. наук,  
Замота Т.Н., докт. техн. наук,  
Исаев В.Д., докт. филос. наук,  
Клименко А.С., докт. филол. наук,  
Коваленко А.А., канд. техн. наук, проф,  
Кривоколыско С.Г., докт. хим. наук,  
Крохмалева Е.Г., канд. пед. наук,  
Корсунов К.А., докт. техн. 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,  
Утутов Н.Л., докт. техн. наук,  
Фесенко Ю.П., докт. филол. наук,  
Харьковский Р.Г. канд. ист. 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 № 8 от 26.04.2019 г.)

Материалы номера печатаются на языке оригинала.

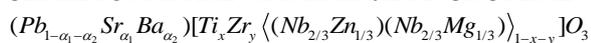
© Луганский национальный университет имени Владимира Даля, 2019  
© Lugansk Vladimir Dahl National University, 2019

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

## СЕКЦИЯ 1.

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

## СЕГНЕТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ



Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Нагаенко А.В., Резниченко Л.А. .... 13

## О НЕСТЕХИОМЕТРИИ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. .... 19

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. .... 25

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

(1-x)PbTiO<sub>3</sub>-xCaTiO<sub>3</sub> (0.0≤x≤1.0) В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Волков Д.В., Резниченко Л.А. .... 29

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(1-x) PbTiO<sub>3</sub> – xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. .... 33

## ЭНЕРГИЯ ФОНОНОВ И НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЦК-Ne ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Пилипенко Е.А., Коваль А.В., Вербенко И.А., Павелко А.А. .... 37

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> – PbZrO<sub>3</sub> И Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> – Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

Гравнек Е.А., Раевский И.П., Захарченко И.Н., Кубрин С.П., Раевская С.И. .... 45

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ТОЛПЫГО И ГРЕБНЕВОЙ СПОСОБНАЯ ОПИСЫВАТЬ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С РАЗЛИЧНЫМИ ДЛИНАМИ

Гребнева Е.А. .... 49

## МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

БИНАРНЫХ СИСТЕМ (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> И (1-x)NaNbO<sub>3</sub> – xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Назаренко Резниченко Л.А. .... 54

## САМОРЕГУЛИРОВАНИЕ ДАЛЬНЕГО, МЕЗОСКОПИЧЕСКОГО И БЛИЖНЕГО ПОРЯДКОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИТА Cu-NbTi

Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Белоусов Н.Н. .... 58

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN-50) НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) И MgO (001)

Кара-Мурза С.В., Жидель К.М., Корчикова Н.В., Павленко А.В., Тихий А.А. .... 63

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Малашенко В.В. .... 67

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА ИНВЕРСИИ

Глезер А.М., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Захаров А.Ю., Томашевская Е.Ю. .... 71

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ШВИНГЕРА В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Никитин Е.В. .... 77

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В КЕРАМИКЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА <i>Павленко А.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.</i> .....	82
СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ <i>Павленко А.В., Стрюков Д.В.</i> .....	86
ЭКСИТОНОПОДОБНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ДВУХПОДРЕШЕТОЧНОЙ ЦЕПОЧКЕ МИКРОПОР <i>Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Паладян Ю.А.</i> .....	91
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ СЛИТКОВ ОБЪЕМНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИИ <i>Рассолов С. Г., Хачатурова Т.А.</i> .....	96
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ <i>Рудский Д.И., Лебединская А.Р., Тесленко Н.М., Кофанова Н.Б., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф.</i> .....	100
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $(Na,Li)NbO_3$ <i>Садыков Х.А., Шилкина Л.А., Шевцова С.И., Дудкина С.И., Хасбулатов С.В., Андрюшин К.П., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.</i> .....	107
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ СТРОНЦИЯ <i>Сильчева А.Г., Вербенко И.А.</i> .....	113
ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ ДИЗАЙН НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА <i>Таланов М.В., Таланов В.М.</i> .....	116
РАЗНОМАСШТАБНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЕГНЕТОКЕРАМИКАХ ПРИ МОРФОТРОПНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ <i>Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.</i> .....	119
ИТТРИЙ В 001- ПЛАСТИНЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ DFT <i>Токий Н.В., Токий В.В., Гребенюк Н.А.</i> .....	122
О ПОБУДИТЕЛЬНОЙ МОТИВАЦИИ ДОПИРОВАНИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ <i>Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.</i> .....	128
ОСОБАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА В УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ <i>Шелест В.В., Христов А.В.</i> .....	131
СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТОДАМИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ <i>Шелест В.В., Червинский Д.А.</i> .....	135
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЁНОК $CN_x:Eu_yO_z$ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ <i>Шемченко Е.И., Петренко А.Г., Лихтенштейн И.Я.</i> .....	139
ТЕРМОЧАСТОТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ <i>Юрасов Ю.И., Назаренко А.В., Мальцев А.Г.</i> .....	143

## СЕКЦИЯ 2. ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПКР – 13, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ЧАСТОТНО – СЕЛЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ, В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК <i>Андрюшина И.Н., Зинченко С.П., Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Павленко А.В., Нагаенко А.В., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А.</i> .....	149
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА <i>Баздырева Ю.А., Белоусов В.В., Прохоренко С.Ф.</i> .....	154
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ПО ЭЛЕМЕНТАМ РЕЛЬЕФА В УСЛОВИЯХ СУХИХ СТЕПЕЙ В ЗОНЕ НАБЛЮДЕНИЯ РОСТОВСКОЙ АЭС <i>Бураева Е.А., Кацаева Е.А., Пронина Е. В.</i> .....	158
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ АДЫГЕИ (МАЙКОПСКИЙ РАЙОН) <i>Бураева Е.А., Ширяева А.А., Кацаева Е.А.</i> .....	163
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ НУКЛИДОВ В ПОРОДНЫХ ОТВАЛАХ ШАХТ «БЕЛОРЕЧЕНСКАЯ И НИКАНОР-НОВАЯ» <i>Воробьев С.Г., Чаленко А.В.</i> .....	166
ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ РАССЛОЕНИЕМ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В ТРЕТ-БУТАНОЛЕ <i>Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракиа Е.В., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.</i> .....	169
ЭЛЕМЕНТЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ <i>Белик Т.В., Тимченко В.И., Данилов В.В.</i> .....	175
ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ <i>Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.</i> .....	180
РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРОИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ <i>Калайдо А.В., Семенова М.Н.</i> .....	185
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В РАМКАХ КАНАЛОВОЙ МОДЕЛИ <i>Калюжный Г.С., Корсунов К.А., Лыштваев Е.Ю., Чаленко А.В.</i> .....	189
СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И СЕЗОННЫЙ ХОД ПОЛЛЮТАНТОВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА <i>Кацаева Е.А., Бураева Е.А., Пронина Е.В.</i> .....	194
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ <i>Изотов А.И., Кильман Г.В., Шалаев Р.В.</i> .....	198
ПОДБОР ДАТЧИКОВ В СИСТЕМЕ ОНЛАЙН БИОМОНИОРИНГА ВОДНОЙ СРЕДЫ <i>Комарова Е.П., Гудимов А.В., Бурдыгин А.И.</i> .....	202
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР) <i>Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Вербенко И.А., Митченко С.А.</i> .....	206

ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА В МНОГОЭЛЕКТРОДНОЙ ДУГОВОЙ ПЕЧИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОВИХРЕВОЙ И ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ <i>Кухарев А.Л.</i> .....	217
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СМЕСИ ДИЭЛЕКТРИК-ВОДА <i>Марончук И.И., Широков И.Б.</i> .....	224
ОСОБЕННОСТИ ЮСТИРОВКИ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ТЕЛЕСКОПОВ С БОЛЬШОЙ АПЕРТУРОЙ <i>Фролков К.Г., Горельников С.А., Мурга В.В., Мельков С.М.</i> .....	233
ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМОТРОНЕ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ <i>Мурга В.В., Грищенко Е.А.</i> .....	236
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ СЕМЯН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО И МИКРОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНОВ <i>Мурга В.В., Мурга Е.В.</i> .....	240
ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ЦТС ОТ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО КАРКАСА <i>Нагаенко А.В., Свирская С.Н.</i> .....	244
УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ <i>Нагаенко А.В., Нестеров А.А., Панич Е.А.</i> .....	248
ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА НА ПРОЦЕСС ИХ ГИДРООЖИЖЕНИЯ <i>Осипов А. М., Грищук С. В., Бойко З. В.</i> .....	252
ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОТРОНА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН <i>Мурга В.В., Сергиенко С.Н., Юрьев С.А., Мерончук М.А.</i> .....	259
О ВОЗМОЖНОСТИ КОНДЕНСАЦИИ КИСЛОРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ, ОБРАЗУЮЩЕМСЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ РАЗРЯДЕ <i>Громенко В.М., Харченко Е.И.</i> .....	262
КАЛИБРОВКА АПЕРТУРЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КРАЕВОЙ ДИФРАКЦИИ <i>Черных А.В., Кириченко Ю.А.</i> .....	265
РАНЖИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ РЕАЛИЗАЦИИ В ДОНБАССЕ ТЕХНОЛОГИЙ УЛАВЛИВАНИЯ, ТРАНСПОРТИРОВКИ И ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА <i>Юрченко В.В.</i> .....	269

### СЕКЦИЯ 3.

#### МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН

ДОМАШНИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ <i>Безверхний А.Л.</i> .....	277
ОСОБЕННОСТИ ИНТЕГРИРОВАННОГО ПРЕДМЕТНО-ЯЗЫКОВОГО ПОДХОДА (СЛИ) В ОБУЧЕНИИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИКА» <i>Чернопятко Е.А., Бережкова О.В.</i> .....	284

---

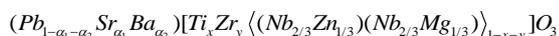
РОЛЬ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ УЧАЩИХСЯ <i>Гайтян С.В., Багдасарьян Л.В., Христиди Т.А.</i> .....	289
ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ УЧАЩИХСЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИМИ НАТУРНОГО ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА <i>Грицких А.В.</i> .....	294
ЛИНГВОМЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ-МЕДИКОВ ФИЗИКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯЗЫКА-ПОСРЕДНИКА <i>Коврижных Д.В.</i> .....	298
ПУНКТУАЦИЯ ЯЗЫКА ФИЗИКИ <i>Коврижных Д.В.</i> .....	304
ПРИНЦИП ПОЛИТЕХНИЗМА В ОБУЧЕНИИ ФИЗИКЕ В ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ШКОЛАХ <i>Пустынникова И.Н., Плешакова В.И.</i> .....	307
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ «ФИЗИКА» <i>Харченко Е.И., Чаленко А.В., Савенко О.П.</i> .....	312
РОЛЬ ОБЩЕГО ФИЗИЧЕСКОГО ПРАКТИКУМА В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТОВ-ФИЗИКОВ <i>Харченко Е.И., Чаленко А.В., Лыштваев Е.Ю.</i> .....	316
ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ПРОЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ <i>Чаленко А.В., Воробьев С.Г., Поляченко Е.Ю., Мартынюк Н.А.</i> .....	319
ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ НАУЧНОГО ОБЩЕСТВА <i>Чаленко А.В., Корсунов К.А., Поляченко Е.Ю.</i> .....	324

## CONTENTS

### SECTION 1.

#### PHYSICS OF CONDENSED CONDITION

##### FERRO-SOFT MATERIALS IN THE SYSTEM



*Andryushin K.P., Andryushina I.N., Nagaenko A.V., Reznichenko L.A. .... 13*

##### ABOUT NONSTOICHIOMETRIC BISMUTH FERRITE

*Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. .... 19*

##### PHASE FORMATION OF BISMUTH FERRITE

*Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. .... 25*

##### EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEM

###### (1-x) PbTiO<sub>3</sub>-xCaTiO<sub>3</sub> (0.0≤x≤1.0) DURING THEIR PREPARATION

*Glazunova E.V., Shilkina L.A., Dudkina C.I., Volkov D. V., Reznichenko L.A. .... 29*

##### PHASE FORMATION IN BINARY SYSTEM OF SOLID SOLUTIONS

###### (1-x) PbTiO<sub>3</sub>-xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

*Glazunova E.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. .... 33*

##### PHONON ENERGY AND ZERO-POINT ENERGY OF FCC-Ne UNDER PRESSURE

*Gorbenko Ie.Ie., Troitskaya E.P., Pilipenko E.A., Koval A.V., Verbenko I.A., Pavelko A.A. .... 37*

##### DIELECTRIC, STRUCTURAL AND MOSSBAUER STUDIES OF Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> – PbZrO<sub>3</sub> AND Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> – Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> SOLID SOLUTIONS

*Gravnek E.A., Raevski I.P., Zakharchenko I.N., Kubrin S.P., Raevskaya S.I. .... 45*

##### SEMIEMPIRICAL POTENTIAL FUNCTION OF TOLPYGO AND GREBNEVA CAPABLE OF DESCRIBING HYDROGEN BONDS WITH DIFFERENT LENGTHS

*Grebneva H.A. .... 49*

##### MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF BINARY SYSTEMS (1-x) NaNbO<sub>3</sub>-xCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> AND (1-x) NaNbO<sub>3</sub> - xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

*Zubarev J.Y., Shilkina L.A., Nazarenko A.V., Reznichenko L.A. .... 54*

##### SELF-REGULATION OF FAR, MESOSCOPIC AND NEAR ORDERS DURING INTENSIVE DEFORMATION OF A COMPOSITE Cu-NbTi

*Samoilenko Z.A., Ivakhnenko N.N., Pushenko E.I., Belousov N.N. .... 58*

##### SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN-50) FILMS ON CRYSTALLINE SUBSTRATES Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) AND MgO (001)

*Kara-Murza S.V., Zhidel K.M., Korchikova N.V., Pavlenko A.V., Tikhii A.A. .... 63*

##### EFFECT OF MAGNETIC FIELDS ON MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS

*Malashenko V.V. .... 67*

##### STRUCTURAL ORDER PARAMETER CHANGE AT PLASTIC DEFORMATION BY TWISTING IN CRYSTALS WITHOUT INVERSION CENTER

*Glezer A.M., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu., Tomashevskaya E.Yu. .... 71*

##### MODELING SCHWINGER EFFECT IN POWERFUL FIELDS

*Nikitin E.V. .... 77*

DIELECTRIC RELAXATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES IN CERAMICS OF LEAD FERRONIOBATE <i>Pavlenko A.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.</i> .....	82
STRUCTURE AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ FERROELECTRIC <i>Pavlenko A.V., Stryukov D.V.</i> .....	86
EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN NON-IDEAL BINARY LATTICE CHAIN OF MICROPORES <i>Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Paladyan Yu.A.</i> .....	91
THE QUALITATIVE ANALYSIS OF THE QUENCHING REGIME OF THE SAMPLES Fe-based BULK METALLIC GLASSES IN THE DIFFERENT (PLATES AND RODS) GEOMETRY <i>Rassolov S.G., Khachaturova T.A.</i> .....	96
NON-STOICHIOMETRY OF $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ SOLID SOLUTIONS <i>Rudsky D.I., Lebedinskaya A.R., Teslenko N.M., Kofanova N.B., Rudskaya A.G., <u>Kupriyanov M.F.</u></i> .....	100
THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON THE PIEZOELECTRIC, DIELECTRIC FERROELASTIC CHARACTERISTICS OF LEAD-FREE CERAMICS BASED ON THE BINARY SYSTEM $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ <i>Sadykov Kh.A., Shilkina L.A., Shevtsova S.I., Dudkina S.I., Khasbulatov S.V., Andryushin K.P., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.</i> .....	107
INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON TRANSPORT PROPERTIES OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES DOPED BY STRONTIUM IONS <i>Silcheva A.G., Verbenko I.A.</i> .....	113
GROUP-THEORETICAL DESIGN OF NEW FERROELECTRICS WITH A PYROCHLORE STRUCTURE <i>Talanov M.V., Talanov V.M.</i> .....	116
STRUCTURAL CHANGES AT DIFFERENT SCALES IN FERROUS CERAMICS UNDER MORPHOTROPIC PHASE TRANSITIONS <i>Titov S.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.</i> .....	119
YTTRIUM IN 001- PLATE OF TETRAGONAL ZIRCONIA BY DFT METHOD <i>Tokiy N.V., Tokiy V.V., Grebenyuk N.A.</i> .....	122
ON MOTIVATION OF REE-DOPING OF BISMUTH FERRITE <i>Khasbulatov S.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.</i> .....	128
SPECIAL ROLE OF COMPLEX ANHARMONICITY IN STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE OF CONDENSED MEDIUM <i>Shelest V.V., Khristov A.V.</i> .....	131
BASIC THERMODYNAMIC EQUATION SOLVING WAYS USING EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS METHODS <i>Shelest V.V., Chervinskii D.A.</i> .....	135
FEATURE OF OBTAINING $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ NANOSTRUCTURED FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING <i>Shemchenko E.I., Petrenko A.G., Liechtenstein I.Ya.</i> .....	139
TEMPERATURE-FREQUENCY BEHAVIOR OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN NONLINEAR DIELECTRICS <i>Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Maltsev A.G.</i> .....	143

**SECTION 2.  
APPLIED PHYSICS**

ON THE POSSIBILITY OF PRODUCTION THE PCR - 13 MATERIAL INTENDED FOR FREQUENCY - SELECTIVE DEVICES, IN THE FORM OF THIN FILMS <i>Andryushina I.N., Zinchenko S.P., Shilkina L.A., Glazunova E.V., Pavlenko A.V., Nagaenko A.V., Andryushin K.P., Reznichenko L.A.</i> .....	149
EVALUATION OF THE EFFECT OF MIXING ON THE SOLIDIFICATION OF THE SUPERCOOLED MELT <i>Bazdyreva Ju.A., Bilousov V.V., Prohorenko S.P.</i> .....	154
DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS AND PLANTS BY RELIEF ELEMENTS IN CONDITIONS OF DRY STEPPES IN THE ROSTOV NPP OBSERVATION ZONE <i>Buraeva E.A., Kashhaeva E.A., Pronina E. V.</i> .....	158
DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS OF ADYGEA (THE MAYKOP DISTRICT) <i>Buraeva E.A., Shiryayeva A.A., Kaschaeva E.A.</i> .....	163
DETERMINATION CONTENT OF RADIOACTIVE NUCLIDES IN THE MINE «BELORECHENSKAYA AND NIKANOR-NOVAYA» <i>Vorobjov S.G., Chalenko A.V.</i> .....	166
PRODUCTION OF THE FEW-LAYER GRAPHENE PARTICLES FROM THERMALLY EXPANDED GRAPHITE IN <i>TERT</i> -BUTANOL <i>Davydova A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Vdovichenko A.N. Savoskin M.V.</i> .....	169
ELEMENTS OF THE AUTOMATED SCIENTIFIC RESEARCH SYSTEM OF THE SPEED AND DROP OF ELASTIC VIBRATIONS <i>Belik T.V., Timchenko V.I., Danilov V.V.</i> .....	175
STUDYING THE PARAMETERS OF CARBON NANOSTRUCTURES SYNTHESIS IN THE ARC DISCHARGE <i>Zaritovskiy A.N., Kotenko E.N.</i> .....	180
RADIATION AND ECOLOGICAL ASPECTS OF CONSTRUCTION PHYSICS <i>Kalaydo A.V., Semenova M.N.</i> .....	185
STUDY OF ELECTRIC ARS CHARACTERISTICS WITHIN THE CHANNEL MODEL <i>Kaluzhny G., Korsunov K., Lyshtvan E., Chalenko A.</i> .....	189
STATISTICAL ANALYSIS OF ELEMENTAL COMPOSITION AND SEASONAL COURSE OF POLYLUANTANTS IN A GROUNDLY LAYER OF AIR <i>Kaschaeva, E.A., Buraeva, E.A., Pronina, E.V.</i> .....	194
MEASURING FACILITY FOR INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF METALS AND SEMICONDUCTORS <i>Izotov A.I., Kilman G.V., Shalaev R.V.</i> .....	198
SENSORS SELECTION IN THE SYSTEM ONLINE BIOMONITORING OF AQUATIC MEDIA <i>Komarova E.P., Gudimov A.V., Burdygin A.I.</i> .....	202
THE IMPACT OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF BISMUTE FERRITES ON THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY: MINIREVIEW <i>Krasnyakova T.V., Yurchylo S.A., Morenko V.V., Verbenko I.A., Mitchenko S.A.</i> .....	206

MELT FLOWS IN A MULTI-ELECTRODE ARC FURNACE IN THE CONDITIONS OF ELECTRIC VORTEX AND NATURAL CONVECTION <i>Kukharev A.L.</i> .....	217
METHOD FOR DETERMINING THE PERCENTAGE OF WATER IN A DIELECTRIC-WATER MIXTURE <i>Maronchuk I.I., Shirokov I.B.</i> .....	224
FEATURES OF ADJUSTMENT OF REFLECTIVE TELESCOPES WITH A GREAT APERTURE <i>Frolkov K.G., Horelnikov S.A., Murga V.V., Melkov S.M</i> .....	233
RESEARCH OF EFFICIENTLY METAL PROCEEDING IN PLASMATRON WITH LIQUID ELECTRODE <i>Murga V.V., Grishenko Y.A.</i> .....	236
COMPARATIVE ANALYSIS OF ACTIVITY OF SEEDS UNDER EXPOSURE TO ELECTROMAGNETIC RADIATION OF OPTICAL AND MICROWAVE RANGES <i>Murga V.V., Murga E.V.</i> .....	240
DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF THE PZT SYSTEM PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIAL OF THE CERAMIC FRAME STRUCTURE <i>Nagaenko A.V., Svirckaya S.N.</i> .....	244
CONTROL OF ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF PIEZOMATERIALS BY CREATING MULTICOMPONENT CERAMIC COMPOSITES <i>Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Panich A.E.</i> .....	248
INFLUENCE OF MINERAL COMPONENTS OF DONBASS SULFUR COALS ON THE PROCESS OF THEIR HYDROLIQUEFACTION <i>Osipov A. M., Grishchuk S. V., Boiko Z. V.</i> .....	252
THE USE OF A PLASMATRON WITH A LIQUID ELECTRODE FOR MACHINE PARTS HARDENING <i>Murga V.V., Sergienko S.N., Yuriev A.S., Meronchuk M.A.</i> .....	259
POSSIBILITY OF OXYGEN CONDENSATION IN METASTABLE STATE OBTAINED AT SURFACE HIGH-VOLTAGE DISCHARGE <i>Gromenko V.M., Kharchenko E.I.</i> .....	262
APERTURE CALIBRATION IN THE STUDY OF EDGE DIFFRACTION <i>Chernykh A.V., Kirichenko J.A.</i> .....	265
RANKING OF ECOLOGICAL RISKS OF IMPLEMENTATION IN DONBASS OF THE TECHNOLOGY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE, TRANSPORTATION AND GEOLOGICAL STORAGE <i>Yurchenko V.V.</i> .....	269

### SECTION 3. METHOD OF TEACHING PHYSICAL AND TECHNICAL DISCIPLINES

HOME LABORATORY WORKS <i>Bezverhniy A.L.</i> .....	277
PECULIARITIES OF TEACHING PHYSICS IN THE TERMS OF CONTENT AND LANGUAGE INTEGRATED APPROACH (CLIL) <i>Chernopyatko E.A., Berezhkova O.V.</i> .....	284

---

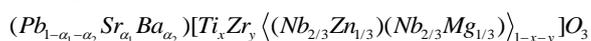
THE ROLE OF MATHEMATICAL AND NATURAL-SCIENTIFIC DISCIPLINES IN THE FORMATION OF PROFESSIONAL COMPETENCE OF STUDENTS <i>Gaityan S.V., Bagdasaryan L.V., Khristidi T.A.</i> .....	289
FORMATION OF STUDENTS' RESEARCH COMPETENCE IN THE PROCESS OF PERFORMING A FULL-SCALE PHYSICAL EXPERIMENT <i>Hrytskykh A.V.</i> .....	294
LINGUISTIC AND METHODOLOGICAL APPROACH TO EVALUATION OF THE INPUT CONTROL IN THE TEACHING INTERNATIONAL MEDICAL STUDENTS PHYSICS USING THE INTERIM LANGUAGE <i>Kovrizhnykh D.V.</i> .....	298
THE PUNCTUATION OF PHYSICS LANGUAGE <i>Kovrizhnykh Denis V.</i> .....	304
THE PRINCIPLE OF POLYTECHNIC EDUCATION IN TEACHING PHYSICS IN COMPREHENSIVE SCHOOL <i>Pustynnikova I.N., Pleshakova V.I.</i> .....	307
INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE FORMING OF PROFESSIONAL COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS <i>Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.</i> .....	312
THE ROLE OF GENERAL LABORATORY COURSE OF PHYSICS IN THE FORMING OF PROFESSIONAL AND RESEARCH COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS <i>Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Lyshtvan E. Yu.</i> .....	316
FEATURES OF THE USE OF THE PROJECT METHOD DURING THE PHYSICS TRAINING PROCESS <i>Chalenko A.V., Vorobjov S.G., Polyachenko E.Yu., Martynyuk N.A.</i> .....	319
ORGANIZATIONAL-METHODOLOGICAL CONDITIONS FOR FORMATION AND DEVELOPMENT OF RESEARCH ACTIVITY STUDENTS SCIENTIFIC SOCIETY <i>Chalenko A.V., Korsunov K.A., Polyachenko E.Yu.</i> .....	324

**СЕКЦИЯ 1**

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ**

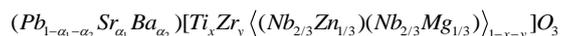
УДК 538.911

**СЕГНЕТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ**



**Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Нагаенко А.В., Резниченко Л.А.**

**FERRO-SOFT MATERIALS IN THE SYSTEM**



**Andryushin K.P., Andryushina I.N., Nagaenko A.V., Reznichenko L.A.**

*Представлены результаты исследования микроструктуры, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств сегнетомягких керамических твердых растворов на основе многокомпонентной системы  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle]_{1-x-y}O_3$ . Сделано заключение о сфере возможных применений полученных материалов.*

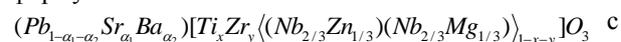
**Ключевые слова:** пьезодиэлектрические свойства, сегнетопьезоэлектрические материалы, сегнетомягкая керамика.

**Введение.** Более пятидесяти лет представители старейшей научной школы “Сегнетоэлектрического материаловедения”, созданной Лауреатом Государственной премии СССР, Заслуженным деятелем науки РФ, почетным профессором Ростовского государственного университета (ныне Южного федерального университета), доктором физико-математических наук Фесенко Евгением Григорьевичем, осуществляются исследования, направленные на поиск, разработку, создание и внедрение в реальный сектор экономики страны интеллектуальных материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами, перекрывающих практически все направления пьезотехники, микро,- нанoeлектроники [1-4]. Среди прочих заметный сегмент прикладных приложений сформирован так называемыми сегнетомягкими (СМ) материалами, характеризующимися рекордно высокими диэлектрическими проницаемостями и

показателями пьезоэлектрической активности, перспективными для использования в низкочастотной приемной аппаратуре (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках), прецизионных устройствах перемещения, высоковольтных актюаторах лазерных адаптивных систем, компенсаторах вибрации оборудования, приборах точного позиционирования объектов (микролитография, туннельные растровые микроскопы).

Основу таких материалов в подавляющем большинстве случаев составляют модифицированные щелочноземельными элементами многокомпонентные системы с участием цирконата- титаната свинца и сегнетоэлектриков- релаксоров. Им отдано предпочтение в силу реализации в подобных средах большого разнообразия свойств, высокой эффективности и технологичности [1-4].

В серии публикаций [5-18] нами на протяжении 10 лет представляются результаты комплексных изысканий СМ материалов, состав которых отвечает формуле



$\alpha_1=0.02\div 0.12$ ;  $\Delta\alpha_1=0.02$ ;  $\alpha_2=0.0073\div 0.045$ ;  
 $x=0.395\div 0.42$ ;  $y=0.412\div 0.437$ . Рассматривались фазовые картины систем [7, 14]; особенности диэлектрических спектров [7]; электромеханический гистерезис, обратный пьезоэффект, поляризационные характеристики [6, 15];

фазопереходная усталость [18], “поведение” материалов в условиях термического воздействия [5]; возможности использования в низкочастотной приемной аппаратуре, в высоковольтных актюаторах лазерных адаптивных систем, компенсаторах вибрации оборудования, приборах точного позиционирования объектов [8, 9] и другие вопросы.

В настоящей работе, основываясь на ранее полученных результатах, выбраны твердые растворы (ТР) с  $\alpha_1=0.02$ ; 0.10; 0.12, в которых устанавливаются зависимости от содержания  $\text{PbTiO}_3$  ( $x$ ) в системе микроструктуры (зеренного строения) керамик, их электрофизических параметров, в том числе, в широком температурном диапазоне.

#### Объекты, методы получения и исследования образцов.

Химические композиции объектов представлены выше. Образцы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления, адаптированной к этой конкретной системе ( $T_{\text{синт.1}}=1140\text{K}$ ,  $\tau=5$  ч.,  $T_{\text{синт.2}}=1160\text{K}$ ,  $\tau=5$  ч.;  $T_{\text{спек.}}=1510\text{K}$ ,  $\tau=3$  ч).

Измерения пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487 [19]. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) и неполяризованных ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) образцов, пьезомодули ( $|d_{31}|$ ,  $d_{33}$ ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическую добротность ( $Q_M$ ), модуль Юнга ( $Y_{11}^E$ ), скорость звука ( $V_{11}^E$ ), температуру Кюри ( $T_K$ ), тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность) ( $g_{31}$ ).

Исследование микроструктуры (микроструктурный анализ, МСА) сколов образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, увеличение от  $\times 10$  до  $\times 1000000$ , ток пучка до 200 нА.

Зависимости от температуры действительной ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) и мнимой ( $\epsilon''/\epsilon_0$ ) частей относительной диэлектрической проницаемостей в интервале  $T=(25 \div 670)$  °С исследовали с помощью специально сконструированного стенда, включающего LCR-meter Agilent 4980A, на частоте  $(20 \div 1e6)$  Гц [20].

#### Экспериментальные результаты и обсуждение.

На рис. 1 в качестве иллюстраций приведены результаты исследований ТР с  $\alpha_1=0.10$ , в таблице приведены электрофизические характеристики при 300К, а на рис. 2 их зависимости от  $x$  для  $\alpha_1=0.10$ ,

рис. 3 иллюстрирует термическое “поведение”  $\epsilon'/\epsilon_0$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0$ .

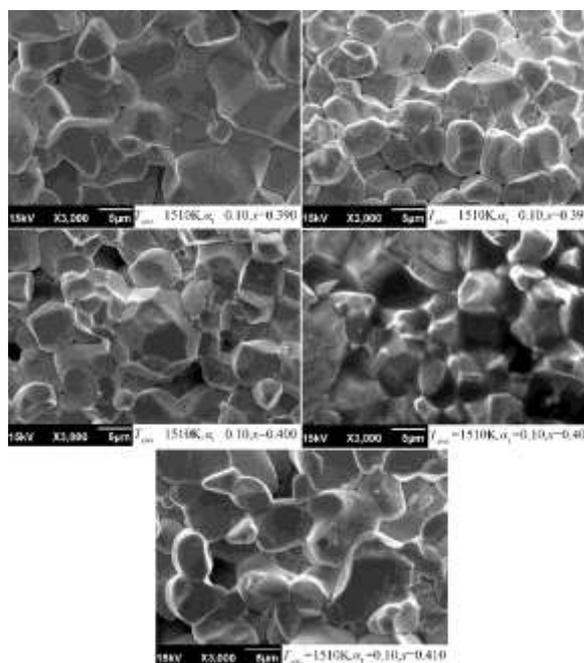


Рис. 1. Фрагменты микроструктуры ТР керамик  $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})[\text{Ti}_x\text{Zr}_y\langle(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\rangle_{1-x-y}]\text{O}_3$

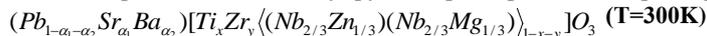
Вариации среднего размера зерна в каждой группе ТР по мере обогащения системы титанатом свинца не монотонны (рис. 1) с экстремумами, соответствующими определенной концентрации  $\text{PbTiO}_3$  ( $x$ ). С этим коррелируют и изменения  $\epsilon/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  при увеличении  $x$  (рис. 2), в силу существующей прямой зависимости  $\epsilon$  от  $\bar{D}$  ( $\bar{D}$  – средний размер зерен в керамике) [1]. Такое “неординарное поведение” указанных характеристик, как, впрочем, и других (рис. 2), вероятно, является следствием сложного фазового наполнения системы ТР и череды структурных неустойчивостей [7, 14].

Введение в систему большего количества  $\text{Sr}(\alpha_1)$  приводит к изменению характера проявления сегнетоэлектрических свойств ТР: классические сегнетоэлектрики по мере возрастания  $\alpha_1$  трансформируются в сегнетоэлектрики релаксоры, о чем свидетельствует формирование частотнозависимого максимума  $\epsilon/\epsilon_0$ , снижающегося, размывающегося и сдвигающегося в сторону более высоких температур при увеличении частоты переменного электрического поля (рис. 3).

Стремительный рост  $\epsilon/\epsilon_0$  при высоких температурах в параэлектрической области связан, на наш взгляд, с вкладом в эту характеристику сквозной электропроводности, появление которой обусловлено окислительно-восстановительными процессами в керамиках, провоцируемыми присутствием в их составах ионов переменной валентности (Ti, Nb).

Таблица

Диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоупругие характеристики твердых растворов системы



$\alpha_1$	x	$\epsilon/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$tg\delta \cdot 10^2$	$K_p$	$ d_{31} $ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$ g_{31} $ , мВ·м/Н	$g_{33}$ , мВ·м/Н	$Q_M$	$Y_{11}^E \cdot 10^{-11}$ , Н/м <sup>2</sup>	$V_1^E \cdot 10^3$ , км/с
0.02	0.410	1577	1465	1.29	0.45	115	300	8.39	23.13	130	0.611	2.858
0.02	0.415	1586	1530	1.09	0.42	108	260	7.63	19.19	142	0.617	2.880
0.02	0.420	1538	1584	1.06	0.42	108	260	7.49	18.54	108	0.632	2.907
0.02	0.425	1247	1290	1.20	0.35	87	260	7.50	22.77	113	0.568	2.765
0.02	0.430	1443	1520	1.12	0.38	95	210	6.72	15.60	123	0.665	2.984
0.10	0.390	2270	2802	1.39	0.47	178	484	6.80	19.51	87	0.532	2.789
0.10	0.395	1849	2065	0.92	0.38	107	280	5.66	15.31	229	0.727	3.162
0.10	0.400	2487	3073	1.30	0.50	182	445	6.28	16.36	96	0.621	2.941
0.10	0.405	2389	2857	1.31	0.49	172	400	6.41	15.81	105	0.616	2.953
0.10	0.410	1620	1660	1.49	0.32	102	333	6.71	22.66	83	0.465	2.721
0.12	0.385	3644	3626	2.04	0.43	181	440	5.25	13.70	47	0.585	2.929
0.12	0.390	3428	3441	1.63	0.43	177	440	5.49	14.44	79	0.554	2.886
0.12	0.395	3233	3521	1.56	0.46	184	440	5.52	14.11	85	0.597	2.942
0.12	0.400	3719	4136	2.09	0.49	203	460	5.03	12.56	70	0.654	3.040
0.12	0.405	3193	3521	1.51	0.48	180	390	5.39	12.51	92	0.660	3.055

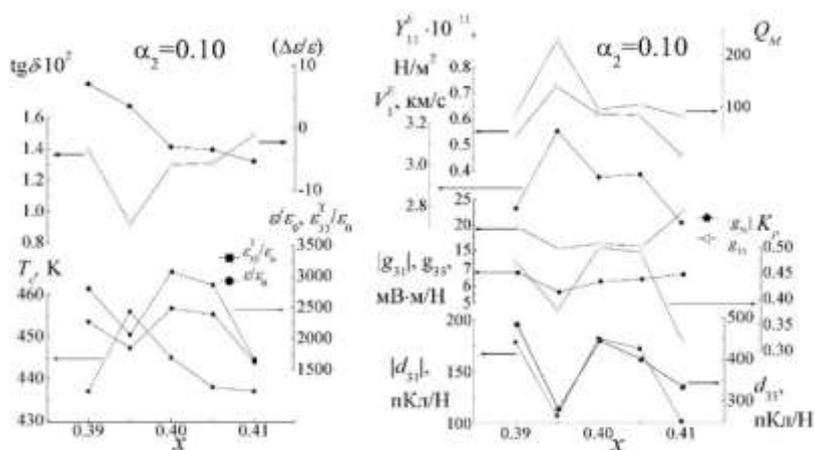


Рис. 2 Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства керамик системы

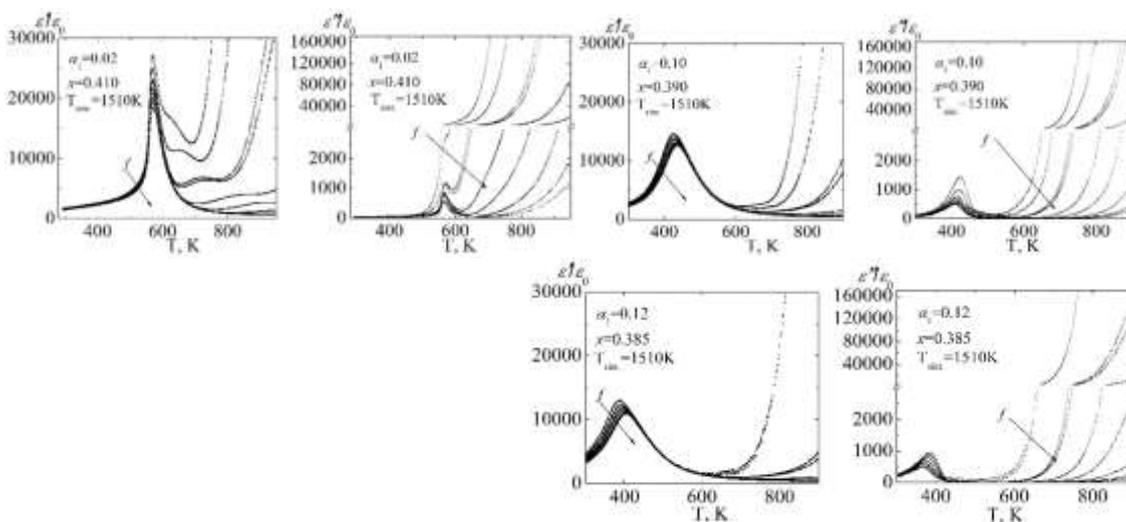
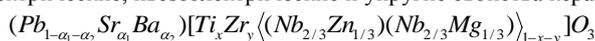


Рис. 3. Температурные зависимости  $\epsilon''/\epsilon_0$ ,  $\epsilon'/\epsilon_0$   $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y((Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3}))_{1-x-y}]O_3$

**Выводы.**

Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке устройств низкочастотной техники, в которой используются вышеописанные материалы.

*Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, при поддержке и гранта РФФИ № 18-32-00552 мол. а и стипендии президента СП - 4674.2018.1 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» (НИИ физики), «Высокие технологии» (НКТБ «Пьезоприбор») Южного федерального университета.*

**Л и т е р а т у р а**

1. Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы // Ростов н/Д.. 1983. - 156с.

2. А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунов, А.Н. Клевцов. Высокоэффективные пьезокерамические материалы // Справочник. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". 31 (1994).

3. А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. // Ростов-на-Дону: Пайк. 1995. -92с.

4. А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбняц. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. // Аспекты дизайна сегнетоэлектрических материалов. // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 2001. Т.1. 408с. Т.2. 365с.

5. К.П. Андрушин, Н.С. Каблучкова. Диелектрическая спектроскопия твердых растворов системы  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // Сб. матер. Междун. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала. 7-10 сентября 2009 г. С. 488-491.

6. К.П. Андрушин, Н.С. Каблучкова, Л.А. Резниченко. Электромеханический гистерезис, обратный пьезоэффект и поляризационные характеристики многокомпонентных твердых растворов системы  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // Сборник материалов двенадцатого Международного Междисциплинарного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» («ОМА-2009»). пос. Лоо. – Ростов-на-Дону, 10-16 сентября 2009г. Т. 1. С. 30-32.

7. К.П. Андрушин, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Н.С. Каблучкова, Л.А. Резниченко. Фазовый состав и пьезоэлектрические характеристики твердых растворов системы  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // Сборник материалов 12-го Международного Междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» («ODPO-

2009»), пос. Лоо. – Ростов-на-Дону, 17-22 сентября 2009. Т. 1. С. 33-37.

8. К.П. Андрушин. Фазовые превращения и магнитодиелектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титаната свинца // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 2011. 229с.

9. К.П. Андрушин. Фазовые превращения и магнитодиелектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титаната свинца // Автореф... канд. физ.-мат. наук. Ростов-н/Д.: Изд-во ЗАО «Центр универсальной полиграфии». 2011. -25 с.

10. Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, К.П. Андрушин, И.А. Вербенко, И.Н. Андрушина, А.И. Миллер. Пьезоэлектрический керамический материал // Патент на изобретение №2440954 от 27.01.2012 по заявке №2010108374 от 10.03.10 (приоритет). Оpubл. Бюл. №3 от 27.01.2012.

11. Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, И.А. Вербенко, К.П. Андрушин, А.А. Павелко, А.П. Павленко, М.В. Таланов. Пьезоэлектрический керамический материал // Патент на изобретение №2440955 от 27.01.2012 по заявке №2010108373 от 10.03.10 (приоритет). Оpubл. Бюл. №3 от 27.01.2012.)

12. L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, M.V. Talanov, S.I. Dudkina. Variations in the microstructure and properties of multicomponent ferroelectric ceramics as a result of its modification by barium // J. Ceramics International. Volume 40, Issue 9 PART B, 2014, Pages 15089-15095

13. M.V. Talanov, Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Impact of  $Ba^{2+}$  on structure and piezoelectric properties of PMN-PZN-PNN-PT ceramics near the morphotropic phase boundary // Journal of the American Ceramic Society. V. 98, № 3, March 2015, PP 838-84.

14. И.Н. Андрушина, К.П. Андрушин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская. Фазовая картина и электрофизические характеристики твердых растворов

$(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$  // Сб-к трудов Четвёртого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2015»). 2-6 сентября 2015, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2015. Вып. 4. Т. 1. С. 59-65.

15. К.П. Андрушин, И.Н. Андрушина, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская. Зависимости свойств твердых растворов системы  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$  от амплитуды напряженности постоянного электрического поля // Сб-к трудов Четвёртого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2015»). 2-6 сентября 2015, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2015. Вып. 4. Т. 1. С. 53-58.

16. К.П. Андрушин, И.Н. Андрушина, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Влияние постоянного электрического поля на электрофизические свойства функциональных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №4(144). С.63-66.

17. К.П. Андришин. Сегнетомягкая керамика в условиях термического воздействия: особенности пьезоэлектрических свойств, диэлектрической и сегнетоэластической активности // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Россия, г. Москва ИМЕТ РАН. 17 - 20 октября 2017 г. С. 172-173.

18. I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko and O.N. Razumovskaya. Phase-Transition Fatigue in a Four Component System: Modified Alkaline Earth Elements. Chapter 42. pp. 295-300 // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". Series: Physics Research and Technology. Computer Science, Technology and Applications. Nova Science Publishers, New York. 2017. - 794 p. ISBN: 978-1-53611-033-3.

19. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. // Введены 01.01.88. Группа Э-10. - 41с.

20. Андришин К.П., Андришина И.Н. Расчет диэлектрических параметров различных пьезоэлектрических материалов с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A // Свидетельство о Государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012611758 от 16.02.2012, по заявке № 2011616830 от 21.12.2011 (приоритет). Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 16.02.2012.

**References**

1. E.G. Fesenko, A.Ya. Dantciger, O.N. Razumovskaya. Novie piezokeramicheskie materialy //Rostov- n/D. 1983. 156p. (In Russian)

2. A.Ya. Dantciger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, L.D. Grineva, R.U. Devlikanova, S.I. Dudkina, S.V. Gavriilyachenko, N.V. Dergunov, A.N. Klevcov. Vysokoeffektivnyye p'yezokeramicheskiye materialy // Spravochnik. Rostov n/D.: Izd-vo AO "Kniga". 1994, 31p. (In Russian)

3. A.Ya. Dantciger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina. Vysokoeffektivnyye p'yezokeramicheskiye materialy. Optimizatsiya poiska. // Rostov-na-Donu: Payk. 1995. 92p. (In Russian)

4. A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, V.P. Sakhnenko, A.N. Klevtsov, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, N.V. Dergunova, A.N. Rybjanets. Mnogokomponentnyye sistemy segnetoelektricheskikh slozhnykh oksidov: fizika, kristallohimiya, tekhnologiya. // Aspekty dizayna segnetop'yezoelektricheskikh materialov. // Rostov-na-Donu: Izd-vo RGU. 2001. V.1. 408p. V.2. 365p. (In Russian)

5. K.P. Andryushin, N.S. Kabluchkova Dielektricheskaya spektroskopiya tverdykh rastvorov sistemy  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // Sb. mater. Mezhdun. konf. "Fazovyie perekhody, kriticheskiye i nelineynyye yavleniya v kondensirovannykh sredakh", Makhachkala. 7-10 september 2009. PP. 488-491. (In Russian)

6. K.P. Andryushin, N.S. Kabluchkova, L.A. Reznichenko. Elektromekhanicheskiy gisterezis, obratnyy p'yezoэффект i polarizatsionnyye kharakteristiki mnogokomponentnykh tverdykh rastvorov sistemy  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // Sbornik materialov dvenadtsatogo Mezhdunarodnogo Mezhdistsiplinarnogo simpoziuma «Fazovyie

prevrashcheniya v tverdykh rastvorakh i splavakh» («OMA-2009»). pos. Loo. – Rostov-na-Donu. 2009. V.1. PP. 30-32. (In Russian)

7. K.P. Andryushin, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, N.S. Kabluchkova, L.A. Reznichenko. Fazovyie sostav i p'yezoelektricheskiye kharakteristiki tverdykh rastvorov sistemy  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$  // // Sbornik materialov 12-go

Mezhdunarodnogo Mezhdistsiplinarnogo simpoz. «Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov» («ODPO-2009»), pos. Loo. – Rostov-na-Donu. 2009. V. 1.PP.33-37. (In Russian)

8. K.P. Andryushin. Fazovyie prevrashcheniya i magnitodielektricheskiy effekt v binarnykh i troynykh sistemakh na osnove niobata natriya, ferrita vismuta i titanata svintsya // Diss. ... kand. fiz.-mat. nauk. Rostov-na-Donu. 2011. 229p. (In Russian)

9. K.P. Andryushin. Fazovyie prevrashcheniya i magnitodielektricheskiy effekt v binarnykh i troynykh sistemakh na osnove niobata natriya, ferrita vismuta i titanata svintsya // Avtoref... kand. fiz.-mat. nauk. Rostov-n/D.: Izd-vo ZAO «Tsentr universal'noy poligrafii». 2011. 25p. (In Russian)

10. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, K.P. Andryushin, I.A. Verbenko, I.N. Andryushina, A.I. Miller. P'yezoelektricheskiy keramicheskiy material // Patent na izobreteniyе №2440954 ot 27.01.2012 po zayavke №2010108374 ot 10.03.10 (prioritet). Opubl. Byul. №3 ot 27.01.2012. (In Russian)

11. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, I.A. Verbenko, K.P. Andryushin, A.A. Pavelko, A.P. Pavlenko, M.V. Talanov. P'yezoelektricheskiy keramicheskiy material // Patent na izobreteniyе №2440955 ot 27.01.2012 po zayavke №2010108373 ot 10.03.10 (prioritet). Opubl. Byul. №3 ot 27.01.2012.) (In Russian)

12. L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, M.V. Talanov, S.I. Dudkina. Variations in the microstructure and properties of multicomponent ferroelectric ceramics as a result of its modification by barium // J. Ceramics International. V. 40, Issue 9 PART B, 2014, PP. 15089-15095.

13. M.V. Talanov, Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Impact of Ba<sup>2+</sup> on structure and piezoelectric properties of PMN-PZN-PNN-PT ceramics near the morphotropic phase boundary // Journal of the American Ceramic Society. V. 98, № 3, March 2015, PP 838-84.

14. I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, ON. Razumovskaya. Fazovaya kartina i elektrofizicheskiye kharakteristiki tvordykh rastvorov  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y((Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3}))]_{1-x-y}]O_3$  // Sb-k trudov Chetvortogo Mezhdunarodnogo molodezhnogo simpoziuma «Fizika bessvintsovykh p'yezoaktivnykh i rodstvennykh materialov. (Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivy razvitiya)» («LFPM-2015»). 2-6 sentyabrya 2015, g. Rostov-na-Donu – g. Tuapse. 2015. V. 1. PP. 59-65. (In Russian)

15. K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, ON. Razumovskaya. Zavisimosti svoystv tvordykh rastvorov sistemy  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})[Ti_xZr_y((Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3}))]_{1-x-y}]O_3$  ot amplitudy napryazhennosti postoyannogo elektricheskogo polya // Sb-k trudov Chetvortogo Mezhdunarodnogo molodezhnogo simpoziuma «Fizika bessvintsovykh p'yezoaktivnykh i rodstvennykh materialov. (Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivy razvitiya)» («LFPM-

2015»). 2015, g. Rostov-na-Donu – g. Tuapse. 2015.V. 1. PP. 53-58. (In Russian)

16. K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, A.A. Pavelko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko Vliyaniye postoyannogo elektricheskogo polya na elektrofizicheskiye svoystva funktsional'nykh kompozitsionnykh materialov // Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov. 2016. №4(144). PP.63-66. (In Russian)

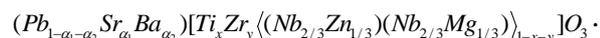
17. K.P. Andryushin Segnetomyagkaya keramika v usloviyakh termicheskogo vozdeystviya: osobennosti p'yezoelektricheskikh svoystv, dielektricheskoy i segnetoelasticheskoy aktivnosti // XIV Rossiyskaya yezhegodnaya konferentsiya molodykh nauchnykh sotrudnikov i aspirantov «Fiziko-khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov», Rossiya, g. Moskva IMET RAN. 2017. PP. 172-173. (In Russian)

18. I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko and O.N. Razumovskaya. Phase-Transition Fatigue in a Four Component System: Modified Alkaline Earth Elements. Chapter 42. pp. 295-300 // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". Series: Physics Research and Technology. Computer Science, Technology and Applications. Nova Science Publishers, New York. 2017. - 794 p. ISBN: 978-1-53611-033-3.

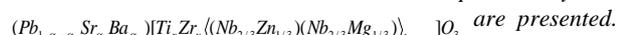
19. OST 11 0444-87. Materialy p'yezokeramicheskkiye. Tekhnicheskkiye usloviya. // Vvedeny 01.01.88. Gruppy E-10. 41p. (In Russian)

20. Andryushin K.P., Andryushina I.N. Raschet dielektricheskikh parametrov razlichnykh p'yezoelektricheskikh materialov s pomoshch'yu pretsizionnogo LCR- metra Agilent 4980A // Svidetel'stvo o Gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM № 2012611758 ot 16.02.2012, po zayavke № 2011616830 ot 21.12.2011 (prioritet). Zaregistrovano v Reyestre programm dlya EVM 16.02.2012. (In Russian)

**Andryushin K.P., Nagaenko A.V., Andryushina I.N., Reznichenko L.A.**  
**FERRO-SOFT MATERIALS IN THE SYSTEM**



*The results of the study of the microstructure, dielectric, piezoelectric and elastic properties of ferroelectric ceramic solid solutions based on a multicomponent system*



*The conclusion is made about the scope of possible applications of the materials obtained.*

**Key words:** piezoelectric properties, ferroelectric materials, ferroelectric ceramics.

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

**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

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., доцент кафедры информационных и измерительных технологий Института высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия  
**E-mail:** nagaenko@sfned.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:** lareznichenko@sfned.ru

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

**Andryushina Inna N., 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

**Nagaenko Aleksandr Vladimirovich, Ph.D.**, Associate Professor, Institute of Advanced Technology and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** nagaenko@sfned.ru

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfned.ru

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

Статья подана 17.04.2019

УДК 538.9

## О НЕСТЕХИОМЕТРИИ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

## ABOUT NONSTOICHIOMETRIC BISMUTH FERRITE

Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Методам рентгеноструктурного анализа исследован нестехиометрический феррит висмута,  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ,  $0.80 \leq x \leq 1.20$ , полученный двухстадийным твердофазным синтезом и спеканием по обычной керамической технологии. Установлена структурная нестехиометрия  $\text{BiFeO}_3$ , обусловленная присутствием плоскостей кристаллографического сдвига в его структуре. Выявлен периодический характер процесса образования примесных фаз, изменения зависимостей структурных параметров, плотностей керамических образцов от концентрации  $x$ . Предложен один из механизмов образования примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , образующихся в процессе приготовления феррита висмута. Дано объяснение наблюдаемым эффектам в рамках реальной (дефектной) структуры  $\text{BiFeO}_3$ .*

**Ключевые слова:** феррит висмута, нестехиометрия, плоскость кристаллографического сдвига, кислородно-октаэдрические соединения, доменные границы.

**Введение** Ранее в [1] на основе установления влияния нестехиометрии на структуру и диэлектрические свойства феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) нами было высказано предположение о том, что одной из причин возникновения примесей  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в процессе приготовления  $\text{BiFeO}_3$  в виде керамики является дефицит А-позиций в его структуре, что наблюдалось нами и в ниобатах натрия и серебра [2-4]. Такая структурная нестехиометрия возникает при кристаллографическом сдвиге (КС) – протяженном дефекте, свойственном кислородно-октаэдрическим соединениям типа  $\text{ReO}_3$ , содержащим элементы с переменной валентностью в В-позициях [5,6]. В результате КС и, как следствие, аннигиляции части А-позиций «свободные» (не нашедшие своего места в регулярных позициях) А-катионы располагаются в междоузельных позициях и/или в межкристаллитных прослойках, либо, частично вытесняя В-катионы из их «законных» местоположений, образуют примесные фазы.

В настоящей работе мы продолжаем данные исследования, расширив диапазон возможных

значений индекса нестехиометрии и изучив вопрос на всех стадиях технологического процесса.

**Объекты, методы их получения и исследования** Объектами исследования стали керамики феррита висмута  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ , где  $x$  изменяется в интервале  $0.80 \leq x \leq 1.20$ . Образцы получены по обычной керамической технологии путем двухстадийного твердофазного синтеза при  $T_1=T_2=790$  °С и временах выдержки  $\tau_1 = 10$  ч,  $\tau_2 = 2$  ч с промежуточным помолом. Спекание гранулированных синтезированных порошков проводили при  $T_{\text{сп.}} = 870$  °С,  $\tau_{\text{сп.}} = 2$  ч. В качестве исходных реагентов использовалось сырье высокой степени чистоты:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – «осч»,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – «осч». Экспериментальная плотность образцов определялась методом взвешивания в октانه, относительная плотность рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100\% \quad (1)$$

Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$  – излучение, схема фокусировки по Брэггу – Брентано). Исследовались измельченные объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартной методике [7]. Относительные погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных,  $\delta a = \delta b = \delta c = \pm 0.05$  %; угловых,  $\Delta = \pm 5$  %; объема,  $\Delta V = \pm 0.07$  %. При проведении рентгенофазового анализа  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$  содержание примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих им сильных линий,  $I/I_1$ , где  $I$  – интенсивность линии примесной фазы,  $I_1$  – интенсивность сильной линии  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ .

Для того чтобы установить влияние степени нестехиометрии на структуру и свойства  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$  на всех этапах технологического процесса определяли:

параметры,  $a$ ,  $\alpha$ , экспериментальный,  $V_{\text{экс}}$ , объем приведенной ромбоэдрической ячейки  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ , который сравнивался с теоретическим объемом,  $V_{\text{теор}}$ , рассчитанным по формуле [7]:

$$V_{\text{теор}} = (\bar{a}_{\text{теор}})^3; \quad \bar{a}_{\text{теор}} = \frac{\sqrt{2}(1-x)n_{\text{Bi}}L_{\text{BiO}} + 2n_{\text{Fe}}L_{\text{FeO}}}{(1-x)n_{\text{Bi}} + n_{\text{Fe}}} \quad (2),$$

где  $L$  – длина ненапряженной связи катион - кислород с учётом координационного числа катиона по кислороду (для расчета использовались ионные радиусы по Белову-Бокию);  $n$  – валентность катионов. Кроме этого рассчитывались рентгеновская,  $\rho_{\text{рентг}}$ , теоретическая,  $\rho_{\text{теор}}$ , относительная экспериментальная,  $\rho_{\text{отн экс}}$  и относительная теоретическая,  $\rho_{\text{отн теор}}$  плотности керамических образцов. Относительные плотности представляют собой отношения:  $\rho_{\text{экс}}/\rho_{\text{рентг}} \cdot 100\%$  и  $\rho_{\text{рентг}}/\rho_{\text{теор}} \cdot 100\%$ , соответственно, и характеризуют - первая качество керамики, вторая - качество (дефектность) структуры. Вычисление  $\rho_{\text{теор}}$  проводилось с использованием  $V_{\text{теор}}$ .

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

**1<sup>й</sup> синтез (790 °С, 10 ч.).** На рис. 1 приведены зависимости углового параметра,  $\alpha$ , экспериментального и теоретического объемов ячейки, а также относительных интенсивностей сильных линий примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  от  $x$ . Видно, что с ростом  $x$   $I/I_1$   $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  увеличивается, особенно резко при  $x > 0.97$ , а  $I/I_1$   $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  уменьшается до 0 при  $x = 1.04$ . Обе зависимости имеют минимум при  $x = 0.97$  ( $I/I_1 = 4$ ), в то время как относительная интенсивность сильных линий этих фаз предположительно должна быть  $\sim 10$  (на пересечении пунктирных прямых). Неожиданным является, во-первых, то, что при  $x = 1.04$  резко уменьшается количество примеси с большим содержанием  $\text{Bi}$ , во-вторых, то, что объем ячейки,  $V_{\text{экс}}$ , не изменяется в соответствии с зависимостью  $V_{\text{теор}}(x)$ . Некоторое уменьшение  $V_{\text{экс}}$  с ростом  $x$ , более медленное, чем  $V_{\text{теор}}$ , наблюдается лишь в интервале  $0.88 \leq x \leq 0.92$ , а в интервале  $0.92 \leq x \leq 1.04$  остается практически постоянным, за исключением минимума при  $x = 1.02$ . Важно отметить также тот факт, что  $V_{\text{экс}}$  значительно превосходит  $V_{\text{теор}}$ , который рассчитывается для идеальной, лишенной каких-либо дефектов, структуры. Таким образом, выделяются 4 значения  $x$ , при которых наблюдаются некоторые особенности в поведении изучаемых характеристик – 0.92, 0.97, 1.02, 1.04

**2<sup>й</sup> синтез (790 °С, 10 ч.).** На рис. 2 представлены те же зависимости, что и на рис. 1. Обе зависимости  $I/I_1(x)$  так же, как после 1<sup>го</sup> синтеза, имеют минимум при  $x = 0.97$ , но характеризуются меньшим разбросом величин интенсивности. Хорошо видна периодичность в изменении интенсивности линий обеих фаз с ростом  $x$ . Зависимость  $V_{\text{экс}}(x)$  не соответствует поведению

$V_{\text{теор}}(x)$ , объем ячейки постоянен до  $x = 1.0$ , а при  $x > 1.0$  даже незначительно увеличивается,  $V_{\text{экс}}$  значительно больше  $V_{\text{теор}}$  при всех  $x$ . После 2<sup>го</sup> синтеза опять выделяется точка  $x = 0.97$

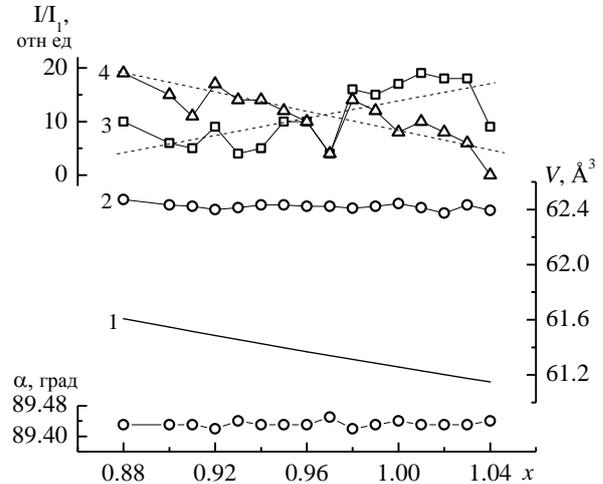


Рис. 1. Зависимости теоретического (1), экспериментального (2) объемов ячейки,  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4) от  $x$  после первого синтеза при  $T_1 = 790$  °С, 10 ч.

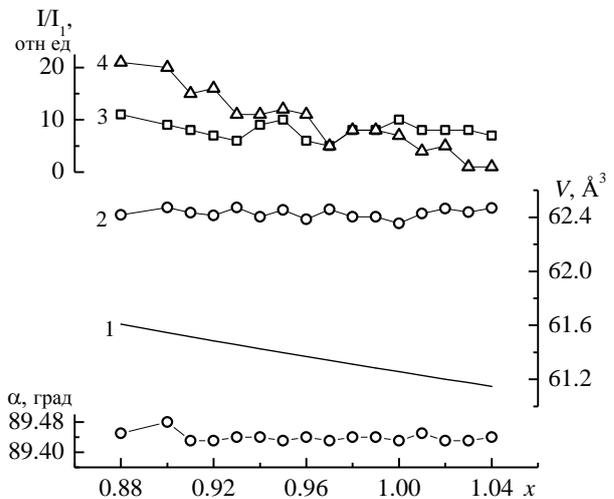


Рис. 2. Зависимости углового параметра  $\alpha$ , теоретического (1), экспериментального (2) объемов ячейки,  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4) от  $x$  после второго синтеза при  $T_2 = 790$  °С, 2 ч.

**Спекание (870 °С, 2 ч.).** На рис. 3 представлены зависимости от  $x$ : параметров,  $a$ ,  $\alpha$ , объема,  $V$ , ячейки  $\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ,  $I/I_1$   $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , а также плотностей керамических образцов:  $\rho_{\text{экс}}$ ,  $\rho_{\text{рентг}}$ ,  $\rho_{\text{теор}}$ ,  $\rho_{\text{отн экс}}$  и  $\rho_{\text{отн теор}}$ . На рис. 3 видно, что количество примесных фаз, пропорциональное интенсивности их рентгеновских линий, изменяется периодически с ростом  $x$ . Содержание  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  резко увеличивается при  $x > 0.97$ , а затем уменьшается до 0 при  $x = 1.04$ ,

несмотря на превышение концентрации  $V_i$  относительно стехиометрического состава на 4 %. Содержание  $Bi_2Fe_4O_9$  в последнем образце минимально ( $I/I_1=5$ ). Объем ячейки не изменяется в пределах  $0.88 \leq x \leq 1.02$  и лишь при  $x > 1.02$  уменьшается в соответствии с зависимостью  $V_{теор}(x)$  (рис. 4 а). После спекания объем ячейки всех образцов стал меньше, чем у синтезированных, за исключением двух соединений с  $x=0.92$  и  $x=0.98$ , объем которых одинаков на всех этапах технологического процесса (рис. 4б),  $V_{эксп}$  значительно больше  $V_{теор}$  при всех  $x$ .

Плотности образцов также проявляют неожиданное поведение. Изменение  $\rho_{эксп}$  и  $\rho_{отн\ теор}$  с ростом  $x$  имеет периодический характер. Казалось бы, по мере увеличения  $x$  от 0.88 до 1.0 дефектность структуры  $BiFeO_3$  должна уменьшаться и  $\rho_{отн\ теор}$  должна расти, однако она падает вплоть до  $x=1.02$ , после чего намечается её незначительный рост. Таким образом, после спекания выделяются точки  $x=0.92, 0.97, 1.02$ .

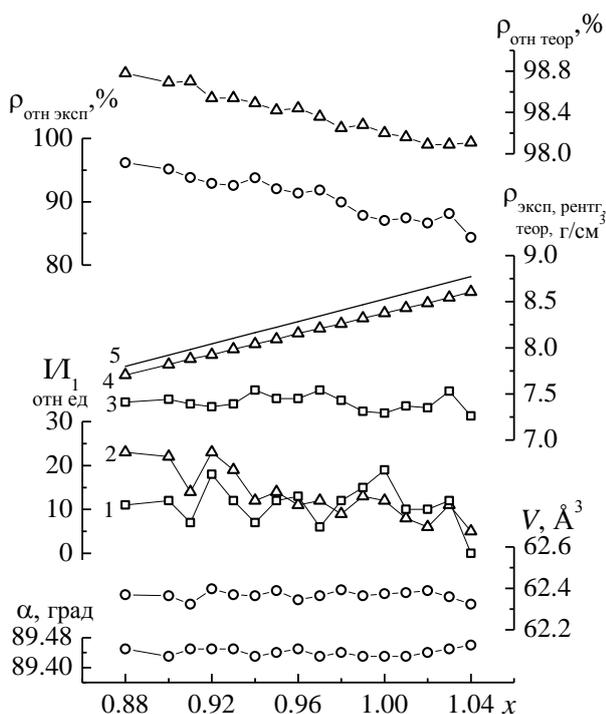


Рис. 3. Зависимости углового параметра  $\alpha$ , экспериментального объема  $V$  ячейки  $Bi_xFeO_3$ , относительных интенсивностей,  $I/I_1$ , сильных линий  $Bi_{25}FeO_{39}$  (1),  $Bi_2Fe_4O_9$  (2), экспериментальной (3), рентгеновской (4), теоретической (5), относительной экспериментальной ( $\rho_{эксп}/\rho_{рентг}$ ) и относительной теоретической ( $\rho_{рентг}/\rho_{теор}$ ) плотностей керамик  $Bi_xFeO_3$  от  $x$ .

На основании изложенного выше можно сделать предположение о том, что структура  $BiFeO_3$  не является стехиометричной по отношению к А и В позициям перовскита  $ABO_3$ . Мы предполагаем, что в кристаллической решетке феррита висмута так же,

как и в других соединениях со структурой перовскита, содержащих ионы с переменной валентностью, есть протяженные дефекты типа плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), которые приводят к структурной нестехиометрии - дефициту А-позиций [6, 8]. В результате этого экспериментальный объем ячейки должен становиться меньше, чем теоретический объем, рассчитанный для идеальной стехиометричной структуры. Это можно видеть в таблице, где приведены  $V_{эксп}$  и  $V_{теор}$  для соединений, имеющих в кислородных октаэдрах ионы с переменной валентностью.

Как видно из таблицы 1, только два соединения  $PbTiO_3$  и  $BiFeO_3$  имеют  $V_{эксп}$  больше  $V_{теор}$ . В работе [9], посвященной изучению кристаллохимических особенностей  $PbTiO_3$ , было высказано и обосновано предположение о том, что в этом соединении некоторое количество (~2%) ионов  $Pb^{+2}$  размещены в вытянутых кислородных октаэдрах вдоль ПКС. Это предположение подтверждается и расчетами, выполненными в работе [10], в которой показано, что в отличие от  $BaTiO_3$  в  $PbTiO_3$  в мягкой моде непосредственное участие принимают ионы свинца. Размещение ионов свинца в кислородных октаэдрах приводит к значительному превышению  $V_{эксп}$  над  $V_{теор}$ . Висмут, так же как и свинец, относится к  $sp$  – элементам, образующим связи только  $p$  – электронами, и имеет предпоследний 18-электронный слой, что свидетельствует о его высокой поляризуемости. Учитывая сходство атомов  $Bi$  и  $Pb$ , можно предположить, что  $Bi$  также может занимать вытянутые кислородные октаэдры вдоль ПКС. Установлено [11-14], что в структуре феррита висмута имеется большое количество кислородных вакансий и доменных границ, последние, как утверждает автор [15], являются плоскостями кристаллографического сдвига. По-видимому, структурная нестехиометрия  $BiFeO_3$  больше, чем  $PbTiO_3$ , поэтому вытеснение ионами  $Bi^{+3}$  ионов  $Fe^{+3}$  из кислородных октаэдров вдоль ПКС приводит к превышению  $V_{эксп}$  над  $V_{теор}$  на значительно большую величину, чем в  $PbTiO_3$ .

Таблица

**Теоретические,  $V_{теор}$ , и экспериментальные,  $V_{эксп}$ , значения объемов ячейки соединений со структурой типа перовскита, имеющих в кислородных октаэдрах ионы с переменной валентностью**

Соединение	$V_{теор}, \text{Å}^3$	$V_{эксп}, \text{Å}^3$	$(V_{теор} - V_{эксп}) \cdot 100, \%$
$CdTiO_3$	56.18	55.13	1.9
$CaTiO_3$	57.38	55.96	2.5
$SrTiO_3$	61.21	59.64	2.6
$PbTiO_3$	62.71	63.28	-1
$BaTiO_3$	65.74	64.34	2.2
$NaNbO_3$	60.65	59.45	2
$AgNbO_3$	62.52	60.84	2.8
$KNbO_3$	65.06	65.16	-0.1*
$BiFeO_3$	61.26	62.37	-1.8

\* структура  $\text{KNbO}_3$  содержит ПКС типа (110)-антифазные границы, которые не приводят к дефициту А-позиций, поэтому у него  $V_{\text{теор}}$  и  $V_{\text{эксп}}$  практически равны.

Характерной особенностью соединений с дефицитом А-позиций является их критическая зависимость от условий получения, в результате чего существует большой разброс параметров ячейки, приводимых разными авторами. Приведенный в публикациях параметр  $a$  перовскитной ромбоэдрической ячейки  $\text{BiFeO}_3$  колеблется от 3.952 Å [16] до 3.968 Å [17]. Если в формулу для  $\bar{a}_{\text{теор}}$  стехиометрического  $\text{BiFeO}_3$  ввести степень структурной нестехиометрии по А-позициям,  $\gamma$ , и предположить, что все избыточные ионы  $\text{Bi}^{+3}$  заняли кислородные октаэдры, вытеснив из них ионы  $\text{Fe}^{+3}$ , то, приравняв формулу  $\bar{a}_{\text{эксп}}$ , можно оценить величину  $\gamma$ .

$$\bar{a}_{\text{эксп}} = \frac{\sqrt{2}(1-\gamma)n_{\text{Bi}}L_{\text{BiO}} + 2[(1-\gamma)n_{\text{Fe}}L_{\text{FeO}} + \gamma n_{\text{Bi}}L_{\text{BiO}}]}{(1-\gamma)n_{\text{Bi}} + (1-\gamma)n_{\text{Fe}} + \gamma n_{\text{Bi}}} \quad (3)$$

При  $\bar{a}_{\text{эксп}} = 3.965 \text{ \AA}$   $\gamma = 0.039$ , но в реальной структуре величина  $\gamma$  может отличаться от этого значения, так как наряду с ионами  $\text{Fe}^{+3}$  в структуре  $\text{BiFeO}_3$  могут присутствовать и ионы  $\text{Fe}^{+2}$ .

Такая величина структурной нестехиометрии позволяет понять поведение зависимостей  $I/I_1(x)$ . Резкое увеличение количества примеси  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  при  $x > 0.97$  связано с дефицитом А-позиций  $\gamma \approx 0.03$ , вследствие чего появляются избыточные атомы Bi. Последние начинают вытеснять из кислородных октаэдров ионы  $\text{Fe}^{+3}$ , количество которых сначала увеличивается, а затем уменьшается, одновременно с уменьшением избыточных атомов Bi. Поэтому при  $x = 1.04$ , во-первых, содержание примесей  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  минимально или они отсутствуют на всех этапах технологического процесса, а, во-вторых, структура керамических образцов наименее дефектна, что выражается в росте  $\rho_{\text{отн теор}}$  при  $x \geq 1.02$ .

Для того, чтобы убедиться в правильности сделанных нами выводов, мы повторно провели однократный синтез нестехиометричного феррита висмута в более широком интервале нестехиометрии –  $0.8 \leq x \leq 1.2$ . На рис.4. представлены зависимости объема,  $V$  и угла,  $\alpha$ , ромбоэдрической ячейки  $\text{Bi}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ , и относительных интенсивностей сильных линий соединений  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  от величины нестехиометрии. Из рисунка видно, что так же, как в первом эксперименте при  $x = 0.97$  резко уменьшается содержание обеих примесных фаз, при  $x > 1.04$  фаза с большим содержанием Fe ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) отсутствует. Объем ячейки в интервале  $0.96 \leq x \leq 1.01$  (область I) больше, чем вне этого интервала, причем при  $x = 0.96$  он увеличивается скачком. Это означает, что, начиная с  $x = 0.96$ , количество Bi, превышающее величину структурной нестехиометрии ( $\gamma \approx 0.04$ ) начинает вытеснять из кислородных октаэдров железо, следствием чего и

является увеличение  $V$  ячейки. В результате в стехиометрическом  $\text{BiFeO}_3$  появляется  $\approx 4$  мол.% избыточного Fe, которое вступает в реакцию со сверхстехиометричным Bi с образованием  $\text{BiFeO}_{3-\delta}$  и одновременным уменьшением содержания  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  до 0 при  $x = 1.04$ . В интервале  $1.01 < x \leq 1.04$  (область II) объем ячейки уменьшается, так как с ростом  $x$  уменьшается количество лишнего висмута, встраивающегося в кислородные октаэдры. При  $x > 1.04$  избыток Bi уходит в примесь и  $V(x)$  имеет скачкообразный характер.

Отметим, что структурная нестехиометрия зависит от количества ПКС, а их появление в кристаллической решетке связано с образованием, накоплением и исключением кислородных вакансий, то есть этот процесс имеет периодический характер. Поэтому представленные в данной работе зависимости  $I/I_1(x)$  и  $\rho_{\text{эксп}}(x)$ ,  $V_{\text{эксп}}(x)$ ,  $\alpha(x)$  также имеют периодический характер.

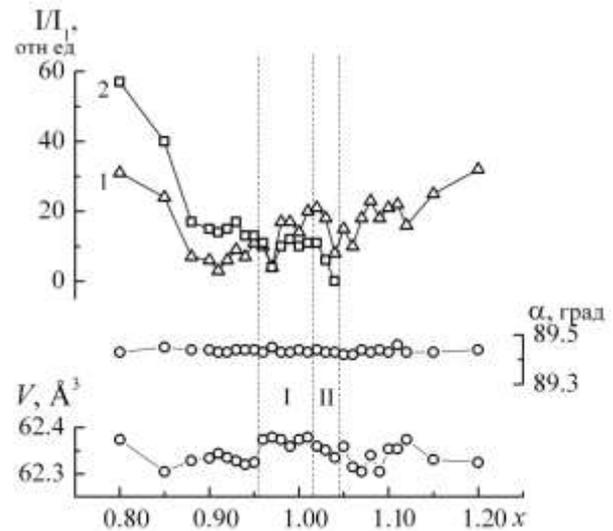


Рис.4. Зависимости объема,  $V$ , угла,  $\alpha$ , ромбоэдрической ячейки  $\text{Bi}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ , и относительных интенсивностей сильных линий соединений  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (1) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (2). (образцы с  $x = 0.88 \div 1.04$  синтезированы при  $790 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 ч., образцы с  $x = 1.05 \div 1.2$  – при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .)

**Выводы** Результаты проведенного исследования показали, что образование двух соединений  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  при синтезе  $\text{BiFeO}_3$ , обусловлено, в том числе, особенностями его структуры - дефицитом А-позиций, который приводит к появлению избытка Bi в стехиометрической смеси исходных реагентов. Поэтому невозможно исключить эти балластные фазы при любых способах получения  $\text{BiFeO}_3$ .

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета

## Литература

1. Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Известия РАН сер физ. 2014. Т78 №8 С.940-942.

2. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 909-916.

3. Кравченко О.Ю., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Резниченко Л.А., Абдуллаев Х.Х., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Комаров В.Д. // Неорг. Материалы 2011. Т.47. №6. С. 758 – 764.

4. Кравченко О.Ю., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Резниченко Л.А., Абдуллаев Х.Х., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Комаров В.Д., Вербенко И.А. // Неорг. Материалы 2011. Т. 47. № 8. С. 1014 – 1020.

5. Петренко А.Г., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев: Учебно-методический кабинет по высшему образованию при Минвузе УССР. 1989.-102с.

6. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твёрдого тела. // Пер. с англ. Изд-во «Наука». Сиб. отд-ние. Новосибирск 1990. 520 с.

7. Н.В.Дергунова, В.П.Сахненко, Е.Г. Фесенко Расчёт параметров кристаллической решётки твёрдых растворов окислов со структурой перовскита // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 94-98.

8. Ю.Д. Третьяков. Химия нестехиометрических окислов. Изд-во Московского госуниверситета, М. 1974. 364 с.

9. Титов С.В., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Дудкина С.И., Клевцов А.Н. Влияние кристаллохимических особенностей на электрические свойства титаната свинца. // Неорган. Материалы. 2001. Т. 37. № 7. С.849 – 856.

10. Максимов Е.Г. Теоретические исследования сегнетоэлектрического перехода. // УФН. 2009. Т. 179. № 6. С. 239 – 251.

11. V.R. Palkar, R. Pinto, Pramana // J. Phys. 2002. V. 58. P. 1003.

12. A.S. Poghossian, H.V. Abovian, P.V. Avakian, S.H. Mkrtchian, V.M. Haroutunian // Sens. Actuators B. 1991. V. 4. P. 545.

13. R. Mazumder, D. Chakravarty, Dipten Bhattacharya, A. Sen, Spark plasma sintering of BiFeO<sub>3</sub>. // Materials Research Bulletin. 2009. V. 44. P. 555-559.

14. Ederer C. and Spaldin N. A. Influence of strain and oxygen vacancies in the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. // Physical Review B. 2005. V. 71. P. 224103-1-9.

15. Meitzler A.H.. Structural transformations occasioned by crystallographic shear in PLZT and TiO<sub>2</sub> ceramics. // Ferroelectrics .1975. V. 11. P. 503-509.

16. Заславский А.И., Тутов А.Г. Структура нового антиферромагнетика BiFeO<sub>3</sub>. // Д АН СССР. 1960. Т. 135. С.815-817.

17. Moreau J.M., Michel C., Gerson R., James W.J. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-Ray and neutron diffraction study. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1971. V. 32. P. 1315-1320.

## References

1. Abubakarov A.G., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Dudkina S.I. Izvestija RAN ser fiz. 2014. T78 №8 P.940-942.

2. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S. i dr. // Kristallografija. 2004. T. 49. № 5. P. 909-916.

3. Kravchenko O.Ju., Gadzhiev G.G., Omarov Z.M., Reznichenko L.A., Abdullaev H.H., Razumovskaja O.N., Shilkina L.A., Komarov V.D. // Neorg. Materialy 2011. T.47. №6. P. 758 – 764.

4. Kravchenko O.Ju., Gadzhiev G.G., Omarov Z.M., Reznichenko L.A., Abdullaev H.H., Razumovskaja O.N., Shilkina L.A., Komarov V.D., Verbenko I.A. // Neorg. Materialy 2011. T. 47. № 8. P. 1014 – 1020.

5. Petrenko A.G., Prisedskij V.V. Defekty struktury v segnetoelektrikah. Kiev: Uchebno-metodicheskij kabinet po vysshemu obrazovaniju pri Minvuze USSR. 1989.-102 p.

6. Rao Ch.N.R., Gopalakrishnan Dzh. Novye napravlenija v himii tvjordogo tela. // Per. s angl. Izd-vo «Nauka». Sib. otd-nie. Novosibirsk 1990. 520 p.

7. N.V.Dergunova, V.P.Sahnenko, E.G. Fesenko Raschjot parametrov kristallicheskoj reshjotki tvjordyh rastvorov okislov so strukturoj perovskita // Kristallografija. 1978. T. 23. № 1. P. 94-98.

8. Ju.D. Tret'jakov. Himija nestehiometricheskix okislov. Izd-vo Moskovskogo gosuniversiteta, M. 1974. 364 p.

9. Titov S.V., Shilkina L.A., Razumovskaja O.N., Reznichenko L.A., Vlasenko V.G., Shuvaev A.T., Dudkina S.I., Klevcov A.N. Vlijanie kristallohimicheskix osobennostej na jelektricheskie svojstva titanata svinca. // Neorgan. Materialy. 2001. T. 37. № 7. P.849 – 856.

10. Maksimov E.G. Teoreticheskie issledovanija segnetoelektricheskogo perehoda. // UFN. 2009. T. 179. № 6. P. 239 – 251.

11. V.R. Palkar, R. Pinto, Pramana // J. Phys. 2002. V. 58. P. 1003.

12. A.S. Poghossian, H.V. Abovian, P.V. Avakian, S.H. Mkrtchian, V.M. Haroutunian // Sens. Actuators B. 1991. V. 4. P. 545.

13. R. Mazumder, D. Chakravarty, Dipten Bhattacharya, A. Sen, Spark plasma sintering of BiFeO<sub>3</sub>. // Materials Research Bulletin. 2009. V. 44. P. 555-559.

14. Ederer C. and Spaldin N. A. Influence of strain and oxygen vacancies in the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. // Physical Review B. 2005. V. 71. P. 224103-1-9.

15. Meitzler A.H.. Structural transformations occasioned by crystallographic shear in PLZT and TiO<sub>2</sub> ceramics. // Ferroelectrics .1975. V. 11. P. 503-509.

16. Zaslavskij A.I., Tutov A.G. Struktura novogo antiferromagnetika BiFeO<sub>3</sub>. // D AN SSSR. 1960. T. 135. P.815-817.

17. Moreau J.M., Michel C., Gerson R., James W.J. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-Ray and neutron diffraction study. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1971. V. 32. P. 1315-1320.

**Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.**

**ABOUT NONSTOICHIOMETRIC BISMUTH FERRITE**

*Nonstoichiometric bismuth ferrite, Bi<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, 0.88 ≤ x ≤ 1.2, obtained by two-stage solid-phase synthesis and sintering using conventional ceramic technology, was investigated by X-ray analysis methods. The dependence of structural nonstoichiometry on the number of crystallographic shear planes established. The periodic character of the process of formation of impurity phases, changes in the dependences of the structural parameters, the density of ceramic samples on the concentration x established. One of the mechanisms of formation of the impurity phases Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> and Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, which are formed during the production of bismuth ferrite, is*

shown. An explanation is given to the observed effects within the real (defective) structure of bismuth ferrite.

**Keywords:** bismuth ferrite, nonstoichiometry, crystallographic shear plane, oxygen-octahedral compounds, domain boundaries.

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Глазунова Екатерина Викторовна**, аспирант, Физический факультет Южного федерального университета.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

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

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., зав. ОИМНТ, НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Shilkina Lilia**, Researcher at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna**, Postgraduate Student, Faculty of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Verbenko Ilya**, Doctor of Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 538.9

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

## PHASE FORMATION OF BISMUTH FERRITE

Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Методом рентгеноструктурного анализа исследовано фазообразование феррита висмута.  $\text{BiFeO}_3$  получили двухстадийным твердофазным синтезом и спеканием по обычной керамической технологии. Установлена последовательность и температуры формирования фаз  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Выявлены режимы получения  $\text{BiFeO}_3$ , при которых он имеет минимальное количество примеси и максимальную относительную плотность. Дано объяснение наблюдаемым эффектам.*

**Ключевые слова:** феррит висмута, фазообразование, симметрия, кислородно-октаэдрические соединения, точечные дефекты.

**Введение** Наиболее известным среди мультиферроиков является феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$ , в котором сегнетоэлектрическое упорядочение наблюдается вплоть до  $830^\circ\text{C}$ , а антиферромагнитное упорядочение до  $370^\circ\text{C}$ . Получение феррита висмута методом твердофазного синтеза является очень сложной задачей, так как при его получении образуются стабильные примеси в виде соединений  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [1].

В [2] было установлено, что причиной появления примесей в структуре  $\text{ABO}_3$  является дефицит А-позиций, который возникает при -плоскостном дефекте структуры (кристаллографическом сдвиге (КС)), характерном для соединений, в которые входят элементы с переменной валентностью в В-позиции [3]. В результате этого, стехиометрическая смесь реагентов содержит избыток А-катионов, которые могут размещаться либо в В-позициях, либо в межкристаллитных прослойках, образуя, таким образом, примесные соединения. Возможно, подобное происходит и при получении  $\text{BiFeO}_3$ . Целью данной работы является установление закономерностей фазообразования  $\text{BiFeO}_3$ , условий образования примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , а также получение феррита висмута с оптимальными свойствами.

**Объекты, и методы получения** Объектами исследования стали керамики феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Образцы были получены твердофазным

синтезом и спечены по обычной керамической технологии при  $400^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 800^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 900^\circ\text{C}$  и временах выдержки  $\tau_1 = \tau_2 = 10$  ч. с промежуточным помолом. Спекание синтезированных порошков проводили при  $T_{\text{сп.}} = 870^\circ\text{C}$ , в течение  $\tau_{\text{сп.}} = 2$  ч. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (о.с.ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (о.с.ч.). Экспериментальная плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания в октане (ГОСТ 15139-69), относительная плотность  $\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100\%$ .

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометра ДРОН-3 с использованием  $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения. Структурные параметры рассчитывали по стандартной методике. Относительные погрешности измерений:  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0.08\%$ ;  $\Delta \alpha = \pm 5^\circ$ ,  $\Delta V = \pm 0.08\%$ . Содержание примесных фаз оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих им сильных линий,  $I_1$ , где  $I$  - интенсивность линии примесной фазы,  $I_1$  - интенсивность сильной линии  $\text{BiFeO}_3$ .

### Экспериментальные результаты

**Первый синтез.** На рис.1 приведена зависимость относительной интенсивности рентгеновских линий всех соединений, образующихся при получении  $\text{BiFeO}_3$  после первого синтеза от температуры. Из рисунка видно, что в интервале температур  $400^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 800^\circ\text{C}$  присутствуют следующие соединения:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - ромбоэдрическая симметрия, S.G. R-3c,  $a=5.035 \text{ \AA}$ ,  $c=13.749 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - моноклинная симметрия S.G. P21/c,  $a=5.848 \text{ \AA}$ ,  $b=8.166 \text{ \AA}$ ,  $c=7.51 \text{ \AA}$ ,  $\beta=113^\circ$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  - кубическая симметрия, S.G. I23,  $a=10.181 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  - ромбическая симметрия, S.G. Pbam,  $a=7.965 \text{ \AA}$ ,  $b=8.44 \text{ \AA}$ ,  $c=5.994 \text{ \AA}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  - ромбоэдрическая симметрия, S.G. R-3m,  $a=5.58 \text{ \AA}$ ,  $c=6.93 \text{ \AA}$  в гексагональной установке. В статье анализируется изменение объема,  $V$ , приведенной ромбоэдрической ячейки.

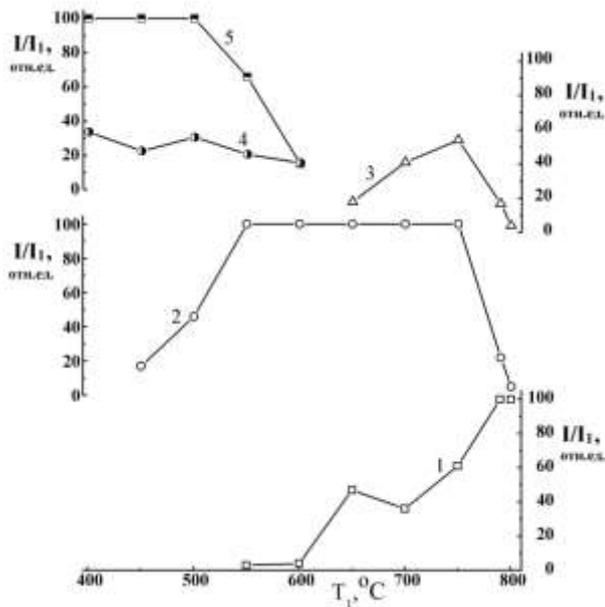


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей сильных линий  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (2),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (3),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5) от температуры первого синтеза ( $T_1$ ).

Из рис.1 видно, что  $\text{BiFeO}_3$  синтезируется через промежуточное соединение  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , которое начинает формироваться при  $450^\circ\text{C}$ . Сам же  $\text{BiFeO}_3$  образуется при  $550^\circ\text{C}$ .

Отсутствие на графике  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  при  $T_1 = (550, 600)^\circ\text{C}$  не означает, что его нет в образце, так как интенсивность линии  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  становится максимальной на дифрактограмме при его объемной концентрации 80 %, а в малых количествах это соединение на дифрактограмме не проявляется. Таким образом,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  формируется при  $650^\circ\text{C}$  и достигает максимума при  $750^\circ\text{C}$ . Как сказано выше в результате дефицита А-позиций появляются избыточные ионы  $\text{Bi}^{+3}$ , которые вытесняют ионы  $\text{Fe}^{+3}$  из кислородных октаэдров, создавая, тем самым, предпосылку для образования соединения  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (где большее содержание Fe). В этом случае можно предположить, что  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  является сопутствующим соединением, а не промежуточным. На рисунке 1 видно, что в интервале  $(650 < T_1 \leq 750)^\circ\text{C}$  активно идет синтез  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , а содержание  $\text{BiFeO}_3$  в интервале  $(650 < T_1 \leq 700)^\circ\text{C}$  даже немного уменьшается. И только при  $T_1 = 790^\circ\text{C}$  феррит висмута становится основной фазой.

#### Второй синтез

Второй синтез проводили при разных температурах и только для тех образцов, в которых после первого синтеза уже образовалось промежуточное соединение  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (это образцы, полученные при  $T_1 \geq 500^\circ\text{C}$ ). Результаты рентгенофазового анализа после второго синтеза представлены на рисунках 2,3 и 4.

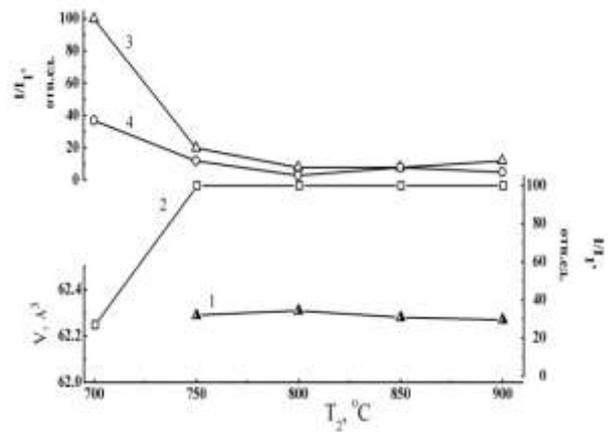


Рис. 2. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{BiFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{BiFeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4) от температуры второго синтеза при  $T_1=500^\circ\text{C}$ , 10 ч.

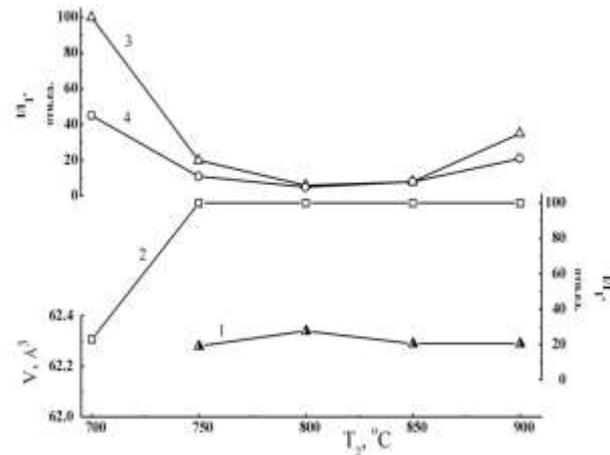


Рис. 3. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{BiFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{BiFeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4) от температуры второго синтеза при  $T_1=550^\circ\text{C}$ , 10 ч.

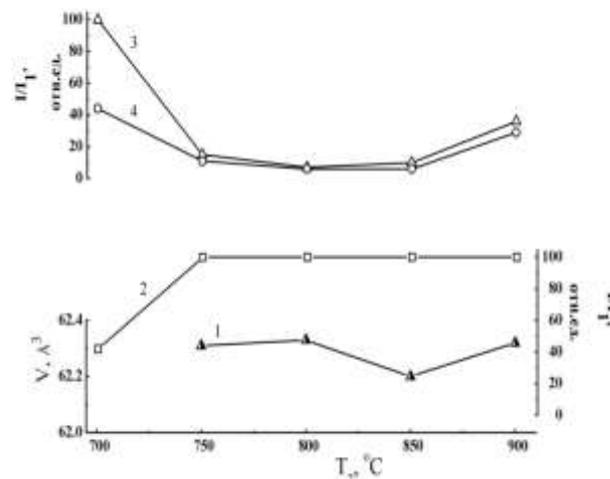


Рис. 4. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{BiFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{BiFeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4) от температуры второго синтеза при  $T_1=600^\circ\text{C}$ , 10 ч.

Из рисунков видно, что во всех образцах не зависимо от величины  $T_1$  соединение  $\text{ViFeO}_3$  становится основной фазой только при  $T_2 = 750^\circ\text{C}$  при этом состав образца представляет собой смесь  $\text{ViFeO}_3$ ,  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . При достижении  $T_2=800^\circ\text{C}$  феррит висмута содержит минимальное количество примесных фаз ( $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) и имеет максимальный объем ячейки. Причиной такого изменения  $V$  может быть накопление точечных дефектов-кислородных вакансий в интервале температур  $700 \leq T_2 \leq 800^\circ\text{C}$ . Появление последних можно объяснить тем, что  $\alpha - \text{Vi}_2\text{O}_3$  теряет кислород при  $727^\circ\text{C}$  и переходит в другую модификацию  $-\delta - \text{Vi}_2\text{O}_3$  [4], вследствие чего в образце накапливаются вакансии, которые вызывают увеличение  $V$  ячейки вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов.

**Спекание**

Спекание всех образцов проводилось при  $T_{\text{сп}}=870^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Результаты рентгенофазового анализа и плотности керамик после спекания представлены на рисунках 5, 6 и 7.

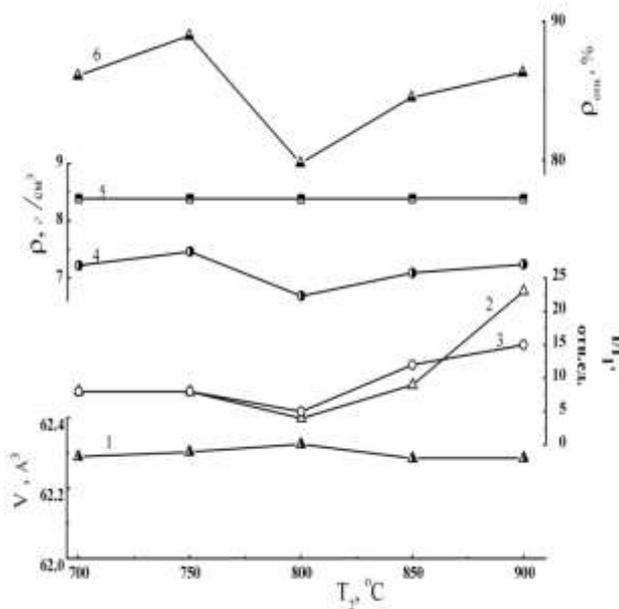


Рис. 5. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{ViFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (2),  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (3), экспериментальной (4), рентгеновской (5) и относительной (6) плотностей спеченных керамик от температур второго синтеза образцов (после  $T_1=500^\circ\text{C}$ , 10 ч.).

Из рисунков 5, 6 и 7 видно, что после спекания в образцах  $\text{ViFeO}_3$  все еще присутствует небольшое количество примесных фаз. Мы также видим, что минимальное количество фаз  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  наблюдается в образцах синтезированных при  $T_2 = 800^\circ\text{C}$ . На графиках видна четкая зависимость  $V$  ячейки от  $T_2$ , (максимум при  $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ).

При  $T_2=750^\circ\text{C}$  керамики имеют максимальную относительную плотность. Это можно объяснить

тем, что накопившиеся при  $\alpha - \text{Vi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta - \text{Vi}_2\text{O}_3$  переходе кислородные вакансии исключаются путем сдвига структуры, что и приводит к ее уплотнению [5].

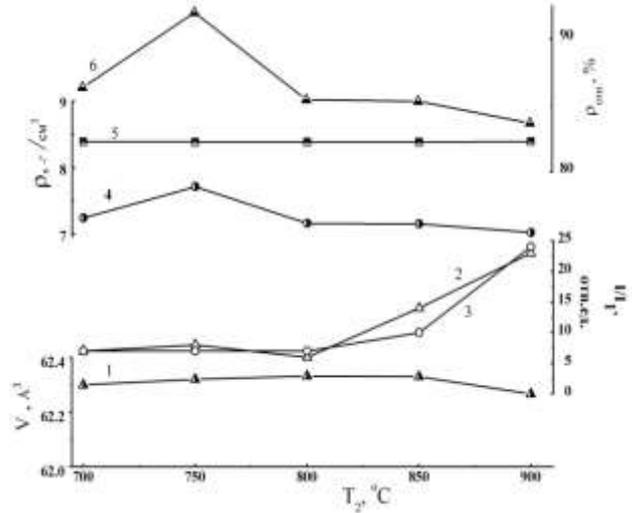


Рис. 6. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{ViFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (2),  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (3), экспериментальной (4), рентгеновской (5) и относительной (6) плотностей спеченных керамик от температур второго синтеза образцов (после  $T_1=550^\circ\text{C}$ , 10 ч.).

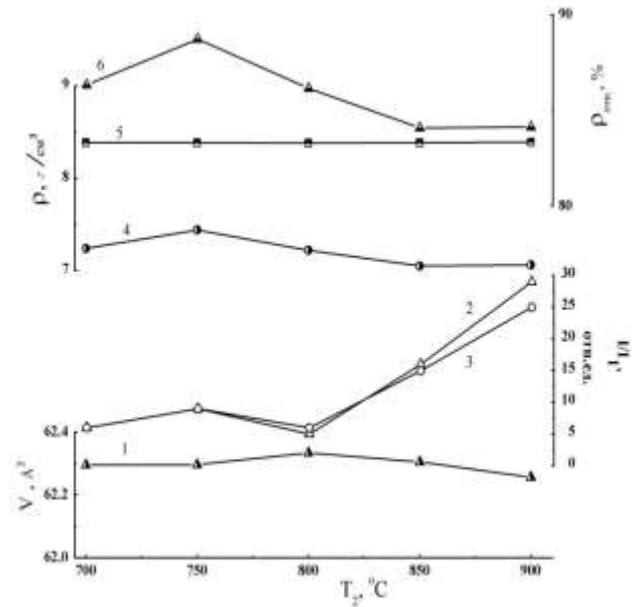


Рис. 7. Зависимости объема  $V$  (1) ячейки  $\text{ViFeO}_3$ , относительных интенсивностей сильных линий  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (2),  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (3), экспериментальной (4), рентгеновской (5) и относительной (6) плотностей спеченных керамик от температур второго синтеза образцов (после  $T_1=600^\circ\text{C}$ , 10 ч.).

**Выводы** Результаты проведенного исследования показали, что  $\text{ViFeO}_3$  начинает формироваться в интервале температур  $500 \leq T_1 \leq 550$

°С. Соединение  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  образуется раньше, при более низких температурах  $\approx 450$  °С и является промежуточным. Соединение  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  присутствует в феррите висмута на стадии формирования его структуры как сопутствующее. Минимальная концентрация примесных соединений  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеет место при  $T_2 = 800$  °С не зависимо от температуры первого синтеза. Максимальную плотность имеет керамика полученная при следующих условиях:  $T_2 = 750$  °С, время выдержки 10 ч.,  $T_{\text{сп.}} = 870$  °С при выдержке 2 ч., не зависимо от  $T_1$ .

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета

#### Литература

1. Carvalho T.T., Tavares P.B. // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 3984-3986.
2. Кравченко О.Ю., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Резниченко Л.А., Абдуллаев Х.Х., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Комаров В.Д., Вербенко И.А. // *Неорг. Материалы* 2011. Т. 47. № 8. С 1014 – 1020.
3. Rao Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. // Пер. с англ. Изд-во «Наука». Сиб. отд-ние. Новосибирск 1990.-520 с.
4. Резниченко Л.А., Ахназарова В.В., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. Инварный эффект в  $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . // *Кристаллография*, 2009. Т. 54. № 3. С. 493.
5. Ю.Д. Третьяков. Химия нестехиометрических окислов. Изд-во МГУ, М. (1974). 364 с.

#### References

1. Carvalho T.T., Tavares P.B. // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 3984-3986.
2. Kravchenko O.Ju., Gadzhiev G.G., Omarov Z.M., Reznichenko L.A., Abdullaev H.H., Razumovskaja O.N., Shilkina L.A., Komarov V.D., Verbenko I.A. // *Neorg. Materialy* 2011. T. 47. № 8. P. 1014 – 1020.
3. Rao Ch.N.R., Gopalakrishnan Dzh. Novye napravlenija v himii tvjordogo tela. // Per. s angl. Izd-vo «Nauka». Sib. otd-nie. Novosibirsk 1990.-520 p.
4. Reznichenko L.A., Ahnazarova V.V., Shilkina L.A., Razumovskaja O.N., Dudkina S.I. Invarnyj jeffekt v  $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . // *Kristallografija*, 2009. T. 54. № 3. P.492
5. U.D. Tretiakov, Himiya nestehiometricheskikh okislov. Izdatelstvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, Moscow, 1974. (In Russian).

**Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I. A., Reznichenko L.A.**

#### PHASE FORMATION OF BISMUTH FERRITE

*By X-ray analysis the phase formation of bismuth ferrite was studied.  $\text{BiFeO}_3$ , obtained by two-stage solid-phase synthesis and sintering according to the usual ceramic technology. The sequence and temperatures of formation of the phases  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  are established. The regimes of producing  $\text{BiFeO}_3$ , with a minimum number of impurity and maximum relative density, are revealed. The explanation of the observed effects is given.*

**Keywords:** bismuth ferrite, phase formation, symmetry, oxygen-octahedral compounds, point defects.

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Глазунова Екатерина Викторовна**, аспирант, Физический факультет Южного федерального университета.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

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

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., зав. ОИМНТ, НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfnu.ru

**Shilkina Lilia**, Researcher at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna**, Postgraduate Student, Faculty of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Verbenko Ilya**, Doctor of Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfnu.ru

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

Статья подана 16.04.2019

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Волков Д.В., Резниченко Л.А.

## EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEM $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) DURING THEIR PREPARATION

Glazunova E.V., Shilkina L.A., Dudkina C.I., Volkov D. V., Reznichenko L.A.

*Изучен процесс структурообразования при твердофазном синтезе твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  из разных областей фазовой диаграммы бинарной системы. Установлено, что при синтезе твердых растворов, расположенных на фазовой диаграмме вблизи крайних компонентов системы сначала кристаллизуются  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и затем начинается их взаимное растворение. В твердом растворе с  $x=0.4$  в процессе синтеза образуется новая фаза, когерентно связанная с предшествующей по плоскости (100).*

**Ключевые слова:** титанат свинца, титанат кальция, синтез твердых растворов.

**Введение** Известно, что наилучшими пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами обладают титанат свинца и твердые растворы (ТР) на его основе. К их числу относятся ТР, в которых вторым компонентом выступают титанаты Ва, Sr, Са. Добавление в  $\text{PbTiO}_3$  титанатов щелочноземельных элементов улучшает его технологичность и значительно понижает температуру Кюри. В работах, посвященных исследованию этих бинарных систем, отмечается, аномальное поведение в них как структурных, так и сегнетоэлектрических характеристик. В частности, в системе  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  методом рентгеновской дифракции установлена кубическая симметрия в ТР с  $x=0.5$ , в то время как рамановская спектроскопия показывает в нем тетрагонально искаженную структуру [1]. В [2] для этого ТР методом нейтронной дифракции найдена орторомбическая симметрия, а в [3] показали, что фаза образующаяся при  $x \geq 0.4$  не является ни кубической ни орторомбической, но является полярной. В [1] также сообщается об образовании непрерывных ТР  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  во всем интервале концентраций. Это вызывает сомнение, поскольку в данной системе не наблюдаются

условия образования изоморфных ТР [4]. Целью настоящей работы является установление последовательности образования фаз в процессе синтеза ТР из различных областей фазовой диаграммы системы  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$

**Объекты и методы получения** Объектами исследования являются твердые растворы  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$  и  $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ , расположенные в разных областях фазовой диаграммы системы. В качестве сырья использовались  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  с содержанием основного вещества не ниже 99.5 %. Первый синтез  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  проводили при  $T_1=950, 1000$  °С,  $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$  и  $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$  - в интервалах 950-1250 и 950-1100°С, соответственно, через 50 градусов. Выдержки во всех случаях составляли 5 часов. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН 3, модернизированном и подключенном к компьютеру, с использованием  $\text{Co K}_\alpha$  излучения. Погрешность измерения параметра ячейки образующихся фаз составляла от  $\Delta a = \pm 0.003$  Å до 0.01 Å в зависимости от степени кристаллизации структуры.

### Экспериментальные результаты

**ТР  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ .** На рис. 1 приведены рентгенограммы ТР  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  после первого синтеза при двух температурах – 950, 1000 °С и после второго синтеза при  $T_2=950$  °С.

Видно, что все рентгенограммы соответствуют структуре перовскита с тетрагонально искаженной ячейкой, что говорит о завершении синтеза стехиометрического ТР уже после первого обжига при  $T_1=950$  °С. В таблице приведены параметры ячейки  $a, c$ , степень тетрагональности,  $c/a$ , ТР и полуширины дифракционных линий 111, 002 и 200,  $b_{111}, b_{002}, b_{200}$  для каждого синтеза.

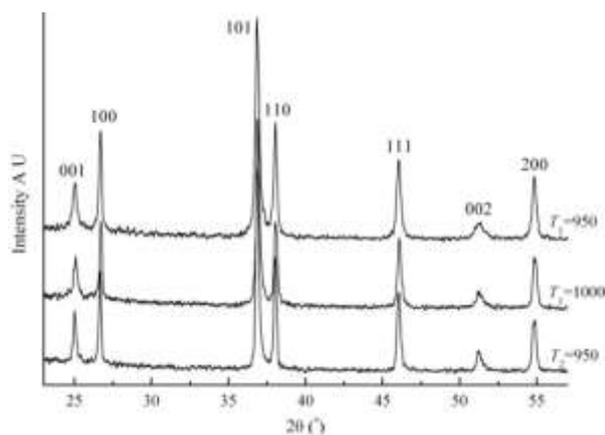
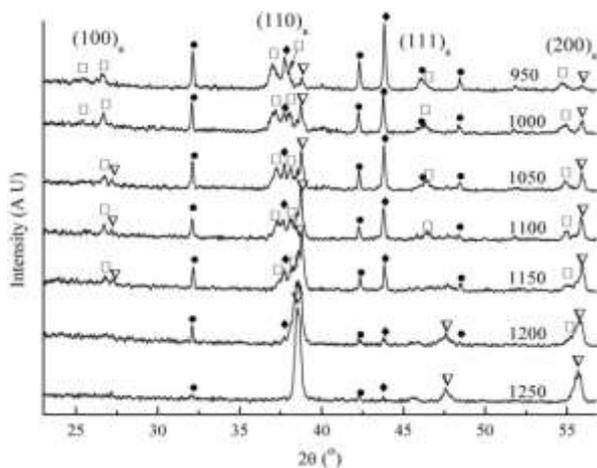
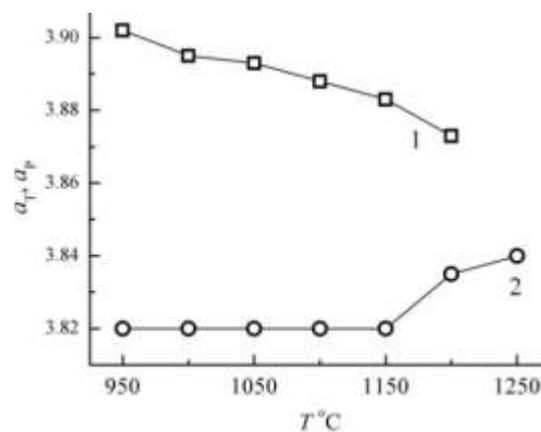


Рис. 1. Рентгенограммы твердого раствора  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ , после 1-го синтеза при температурах  $T_1=950, 1000$  °C и после 2-го синтеза при  $T_2=950$  °C



а



б

Рис. 2. а- Рентгенограммы твердого раствора  $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$ , после первого синтеза при разных температурах (°C). Обозначения: темный кружок-  $\text{TiO}_2$ , темный ромб- $\text{CaO}$ , светлый прямоугольник- твердый раствор на основе  $\text{PbTiO}_3$ , светлый треугольник - твердый раствор на основе  $\text{CaTiO}_3$ ; б- Изменение параметра  $a_T$  тетрагональной ячейки твердого раствора на основе  $\text{PbTiO}_3$  (кривая 1) и среднего параметра ромбической ячейки,  $a_P$ , твердого раствора на основе  $\text{CaTiO}_3$  (кривая 2) с ростом температуры 1-го синтеза

В отличие от бинарных и более сложных систем твердых растворов, содержащих в позиции  $B$  атомы  $\text{Ti}$  и  $\text{Nb}$ , в которых синтез идет через промежуточные фазы со структурой пироклора, в данной системе при синтезе образуются только ТР со структурой перовскита. Общим свойством является то, что сначала образуются ТР на основе крайних компонентов системы, а затем происходит их взаимное растворение. При  $T_1=950$  °C образец содержит оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , неоднородный ТР на основе  $\text{PbTiO}_3$  с параметрами тетрагональной ячейки  $a_T \approx 3.90$  Å,  $c_T \approx 4.16-4.04$  Å и очень малое количество ТР на основе  $\text{CaTiO}_3$ , средний параметр приведенной ячейки которого  $a_P=3.82$  Å, соответствует параметру чистого титаната кальция. Величина этого параметра с ростом  $T_1$  не изменяется вплоть до  $T_1=1150$  °C. Как видно на рис. 2 а, с повышением  $T_1$  содержание  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и ТР на основе  $\text{PbTiO}_3$  в образце уменьшается, а  $\text{CaTiO}_3$

увеличивается, одновременно параметр  $a_T$  ТР на основе  $\text{PbTiO}_3$  постепенно уменьшается (рис.2 б) и при  $T_1=1250$  °C следы этого ТР исчезают. Таким образом, в интервале  $950 \leq T_1 < 1200$  °C происходит медленное растворение  $\text{Ca}$  в титанате свинца и интенсивное образование титаната кальция. При  $T_1=1200$  °C начинается растворение  $\text{Pb}$  в  $\text{CaTiO}_3$  и параметра образующегося ТР увеличивается -  $a_P=3.835$  Å, при  $T_1=1250$  °C  $a_P=3.840$  Å. После второго синтеза при  $T_2=1250$  °C параметры ячейки  $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$  не изменились, то есть ТР стехиометрического состава образуется уже на стадии 1-го синтеза при  $T_1=1200$  °C. Дополнительная термообработка повышает однородность ТР так же, как и ТР  $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ . Так полуширины рентгеновских линий 110 и 200 после первого синтеза при  $T_1=1250$  °C составляют  $b_{110}=0.35^\circ$ ,  $b_{200}=0.47^\circ$ , а после второго синтеза при  $T_2=1250$  °C -  $b_{110}=0.24^\circ$ ,  $b_{200}=0.26^\circ$ .

Таблица

Параметры ячейки  $a, c, c/a$  ТР и полуширины  $b_{111}, b_{002}, b_{200}$

$T$ синтеза °C	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$b_{111}$	$b_{002}$	$b_{200}$
$T_1=950$	3.893	4.144	1.064	0.28	0.68	0.29
$T_1=1000$	3.893	4.144	1.064	0.25	0.49	0.29
$T_2=950$	3.893	4.147	1.065	0.23	0.34	0.28

**ТР  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ .** Совершенно иначе ведет себя при синтезе этот ТР (рис. 3).

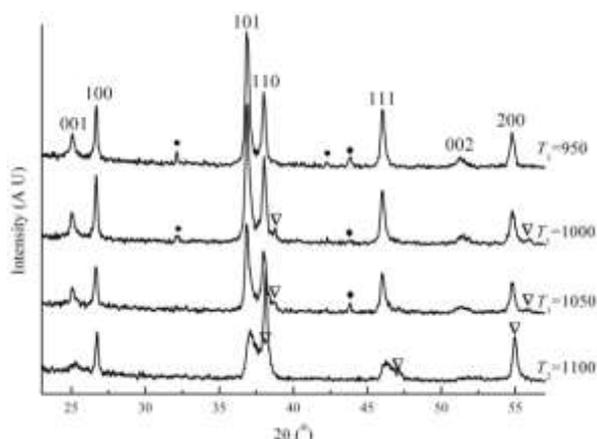


Рис. 3 Рентгенограммы твердого раствора  $Pb_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$ , после первого синтеза при разных температурах и после 2-го синтеза при  $T_2 = 1100(°C)$ . Обозначения: темный кружок-  $TiO_2$ , темный ромб- $CaO$ , светлый треугольник - твердый раствор на основе  $CaTiO_3$

После первого синтеза при  $950 \leq T_1 \leq 1050$  °C существует тетрагональный ТР с близкими к  $PbTiO_3$  параметрами ячейки ( $a=3.897$  Å,  $c=4.140$  Å  $c/a=1.062$ ) и следы  $CaTiO_3$  ( $a \approx 3.83$  Å). После второго синтеза наряду с тетрагональным ТР образуется новый ТР, когерентно с ним связанный по плоскости (100). Симметрия его кубическая, а параметр ячейки  $a=3.888$  Å не изменяется в пределах ошибки измерения при дальнейших термообработках, вплоть до спекания при 1300 °C в течение двух часов.

**Выводы.** Таким образом, твердые растворы  $(1-x)PbTiO_3-x CaTiO_3$ , с изоморфным замещением А катионов, расположенные на фазовой диаграмме системы вблизи крайних компонентов, имеют устойчивую структуру. Их синтез происходит без образования промежуточных неизоструктурных фаз уже после однократного обжига. Дальнейшая термообработка не изменяет их состава и параметров ячейки, а только повышает их однородность. В ТР, расположенных вблизи фазового перехода, внутри старой фазы структурируется новая фаза в виде кластеров, когерентно связанных с матрицей. Можно предположить, что после фазового перехода в интервале  $0.30 < x < 0.40$  новая фаза, оставаясь перовскитовой, отличается от крайних компонентов как структурой, так и химическим составом. Исследование структурообразования твердых растворов  $(1-x)PbTiO_3-x CaTiO_3$  на дальнейших стадиях технологического процесса продолжаются.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП

«Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Литература**

1. S. R. de Lázár, P. R. de Lucena, J. R. Sambrano, P. S. Pizani, A. Beltrán.  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  solid solution ( $x=0.0, 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$ ): A theoretical and experimental approach. // PHYSICAL REVIEW B, 2007, 75, 144111-1- 9.
2. R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. Room temperature crystal structure and relaxor ferroelectric behavior of  $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$ . // Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 3221.
3. В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов, С.А. Кунтшер. Концентрационный фазовый переход в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ca_x TiO_3$  по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. // ФТТ, 2006, Т. 48, вып. 4, с. 717-725.
4. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977. 251 с.

**References**

1. S. R. de Lázár, P. R. de Lucena, J. R. Sambrano, P. S. Pizani, A. Beltrán.  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  solid solution ( $x=0.0, 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$ ): A theoretical and experimental approach. // PHYSICAL REVIEW B, 2007, 75, 144111-1- 9.
2. R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banerjee. Room temperature crystal structure and relaxor ferroelectric behavior of  $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$ . // Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 3221.
3. V.I. Torgashev, Yu.I. Yuzyuk, V.V. Lemanov, S.A. Kuntscher. Koncentracionnyj fazovij perekhod v tverdyh rastvorah  $Pb_{1-x}Ca_x TiO_3$  po dannym spektroskopii kombinacionnogo rasseyanija sveta. // FTT, 2006, T. 48, vyp. 4, s. 717-725.
4. Urusov V.S. Teoriya izomorfnoj smesimosti. – M.: Nauka, 1977. 251 s.

**Glazunova E.V., Shilkina L.A., Dudkina C.I., Volkov D. V., Reznichenko L.A. EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS OF THE BINARY SYSTEM (1-X) PBTIO3-XCATIO3 (0.0 ≤ X ≤ 1.0) DURING THEIR PREPARATION**

*The process of structure formation was studied for solid-phase synthesis of  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  solid solutions from different regions of the binary system phase diagram. It was established that during the synthesis of solid solutions located on the phase diagram near the extreme components of the system,  $PbTiO_3$  and  $CaTiO_3$  first crystallize and then their mutual dissolution begins. In the solid solution with  $x = 0.4$ , a new phase is formed during the synthesis process, coherently connected with the one preceding along the (100) plane.*

**Keywords:** lead titanate, calcium titanate, synthesis of solid solutions.

Глазунова Екатерина Викторовна, аспирант, Физический факультет Южного федерального университета.  
E-mail: kate93g@mail.ru

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Дудкина Светлана Ивановна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Волков Дмитрий Вячеславович**, лаб.иссл., НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** werhider@yandex.ru

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., зав. ОИМНТ, НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfned.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna**, Postgraduate Student, Faculty of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Shilkina Lilia**, Researcher at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Dudkina Svetlana Ivanovna**, Researcher at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** s.i.dudkina@yandex.ru

**Volkov Dmitry**, Lab.Essl., Research Institute of Physics, Southern Federal University.

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfned.ru

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

*Статья подана 10.04.2019*

УДК 538.9

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (1-x) PbTiO<sub>3</sub>– xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андришин К.П., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

## PHASE FORMATION IN BINARY SYSTEM OF SOLID SOLUTIONS (1-x) PbTiO<sub>3</sub>– xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Glazunova E.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

Методом рентгенофазового анализа исследована система твердых растворов на основе титаната свинца и ниобата кадмия. Приведены соотношения интенсивностей основной и балластных фаз. Выявлено, что соотношение радиусов катионов в положении А не удовлетворяют условиям изоморфизма, что не позволяет создать ТР системы (1-x)PbTiO<sub>3</sub>-xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> методом твердофазного синтеза.

**Ключевые слова:** фазообразование, перовскит, пироклор, балластные фазы, изоморфизм.

**Введение** В данной работе мы приводим результаты экспериментального изучения процессов фазообразования в бинарной системе твердых растворов (ТР), в которую входят широко используемый сегнетоэлектрик PbTiO<sub>3</sub> и CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, обладающий очень высокими значениями диэлектрической проницаемости [1].

При изготовлении сегнетокерамики, в состав которой входят свинец и ниобий, кроме основной перовскитной фазы образуется примесная фаза со структурой пироклора Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Но путем подбора и оптимизации технологии изготовления ТР можно попытаться подобрать условия получения ТР системы (1-x) PbTiO<sub>3</sub> – xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> без образования балластных фаз. Что и стало целью данной работы.

**Объекты, и методы получения** Объектами исследования стали ТР системы (1-x)PbTiO<sub>3</sub>-xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, где 0.0 ≤ x ≤ 0.50, Δx=0.05. Все образцы получали методом твердофазных реакций при 400 °С ≤ T ≤ 1000 °С и времени выдержки τ = 5 ч. В качестве исходных реагентов использовали Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ч), PbO (ч), TiO<sub>2</sub> (осч), CdO (ч).

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометр ДРОН-3 с использованием CoK<sub>α</sub>– излучения. Содержание примесных фаз оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих им сильных линий, I/I<sub>1</sub>, где I-интенсивность линии примесной фазы, I<sub>1</sub>-интенсивность сильной линии соответствующего ТР. Механоактивацию (МА)

проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2. Помол осуществлялся в специальных барабанах с помольными шарами из ZrO<sub>2</sub> в спиртовой среде в течение 20 минут, частота вращения барабана составляла 1800 об/мин.

### Экспериментальные результаты

На рисунке 1 приведены рентгенограммы образцов после первого синтеза при T<sub>1</sub>=900 °С в течение 5 часов. На всех приведенных в работе рентгенограммах линии, относящиеся к перовскитной фазе, будут помечены ромбом, к пироклорной – кругом.

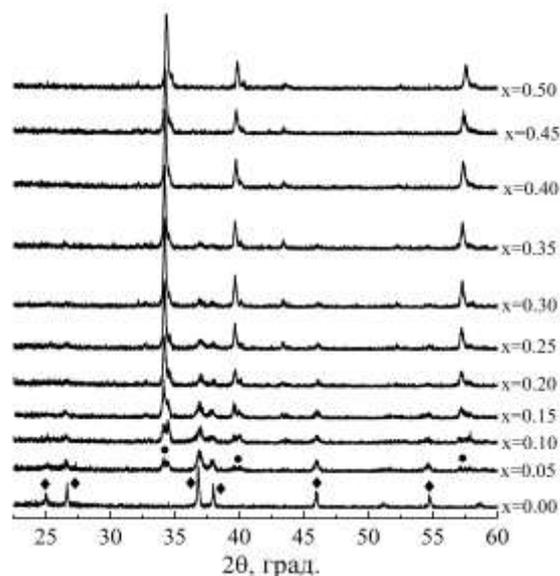


Рис. 1. Рентгенограммы ТР системы (1-x)PbTiO<sub>3</sub>-xCdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при T<sub>1</sub>=900 °С (пики перовскитной фазы помечены ромбом, пироклорной – кругом)

Из рисунка видно, что из всей системы ТР чистая перовскитная фаза образуется только в ТР с x=0.0, то есть в чистом PbTiO<sub>3</sub>. В ТР с x=0.05 присутствует смесь перовскитной (100%) и

пирохлорной (60%) фаз. В качестве пирохлорной фазы выступают соединения  $Pb_2Nb_2O_7$  и  $PbNb_2O_6$ . При дальнейшем увеличении  $x$  количество пирохлорной фазы увеличивается, а перовскитной фазы уменьшается вплоть до 0 в ТР с  $x \geq 0.40$ .

При повышении температуры синтеза до 1000 °С (рис.2) ситуация не меняется.

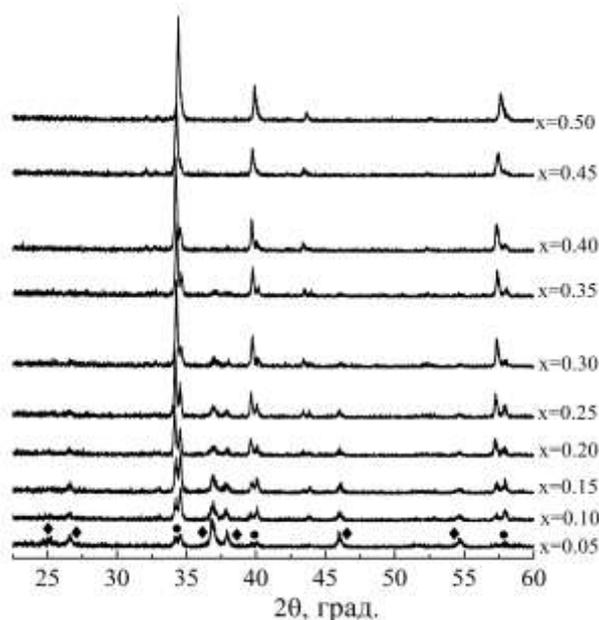


Рис. 2. Рентгенограммы ТР системы  $(1-x)PbTiO_3-xCdNb_2O_6$  при  $T_1=1000$  °С

При понижении температуры синтеза до 800 °С количество перовскитной фазы в образцах незначительно увеличивается (см. табл.), но в целом поведение системы остается неизменным.

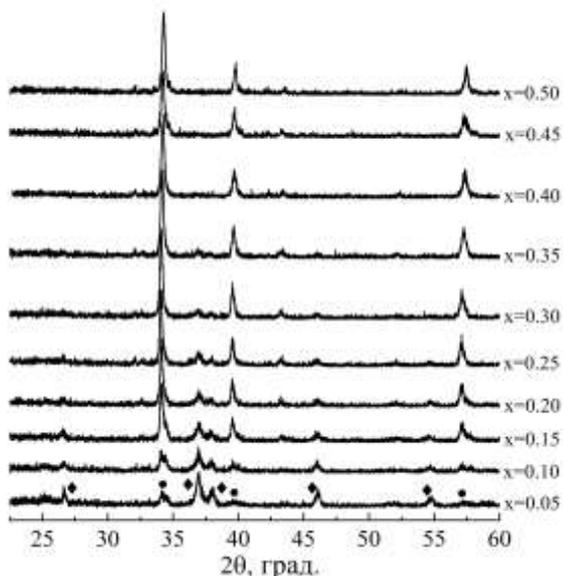


Рис. 3 Рентгенограммы ТР системы  $(1-x)PbTiO_3-xCdNb_2O_6$  при  $T_1=800$  °С

Результаты РФА,  $I_{отн.}$ , ТР системы  $(1-x)PbTiO_3-xCdNb_2O_6$

Таблица

Синтез	Первый				Второй
Температура, °С	800	900	950	1000	950 ( $T_1=800$ )
$x$	$I_{отн.}$ %				
0.0	100 пер.	100 пер.	100 пер.	-	100 пер.
0.05	100пер., 39 пир	100 пер., 62 пир	100 пер., 65 пир	100 пер., 45 пир	100 пер., 56 пир
0.10	100пер., 100 пир	72пер., 100 пир	61пер., 100 пир	58пер., 100 пир	100 пер., 100 пир
0.15	26 пер., 100 пир	41 пер., 100 пир	37 пер., 100 пир	40 пер., 100 пир	32 пер., 100 пир
0.20	23 пер., 100 пир	18 пер., 100 пир	26 пер., 100 пир	20 пер., 100 пир	26 пер., 100 пир
0.25	15 пер., 100 пир	13 пер., 100 пир	14 пер., 100 пир	17 пер., 100 пир	23 пер., 100 пир
0.30	8 пер., 100 пир	8 пер., 100 пир	12 пер., 100 пир	10 пер., 100 пир	13 пер., 100 пир
0.35	9 пер., 100 пир	6 пер., 100 пир	5 пер., 100 пир	8 пер., 100 пир	8 пер., 100 пир
0.40	100 пир				
0.45	100 пир				
0.50	100 пир				

Нами также была предпринята попытка исключить примесную фазу путем применения механоактивации (МА) на примере некоторых образцов, так как в работе [2] этот метод оказался действенным. Но как видно из рис. 4. даже МА не дала положительного результата, количество пирохлорной фазы осталось значительно большим.

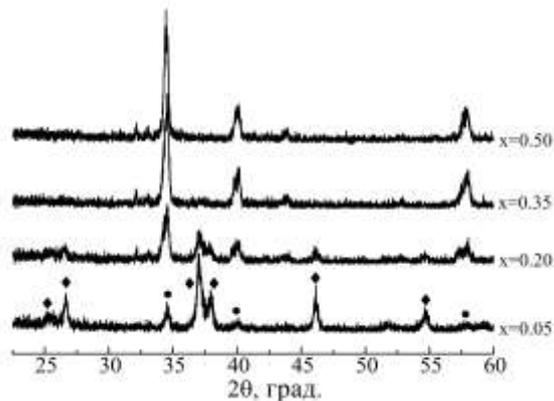


Рис. 4 Рентгенограммы ТР системы  $(1-x)PbTiO_3-xCdNb_2O_6$  при  $T_1=800$  °С с использованием МА

Как было сказано выше, наблюдаемая ситуация, объясняется тем, что при изготовлении сегнетокерамики, содержащей свинец и ниобий, образуется балластная фаза со структурой пироклора  $Pb_2Nb_2O_7$ . Появление пироклора происходит тогда, когда элементы, входящие в состав изучаемых ТР, не удовлетворяют условиям изоморфизма: разность ионных радиусов ( $\Delta R$ ) не должна превышать 15 % относительно меньшей величины и разность электроотрицательностей ( $\Delta \text{ЭО}$ ) должна быть не больше 0.4 по Полингу [3]. При нарушении этих условий возможна только ограниченная растворимость, как, например, в системе  $(Na_{1-x}Li_x)NbO_3$ , в которой Li растворяется только до  $x=0.14$  [4]. В данной работе в системе  $(1-x)PbTiO_3 - xCdNb_2O_6$  соотношение радиусов А-катионов  $\Delta R (Pb-Cd)=27\%$ , и  $\Delta \text{ЭО}=0.64$  [5], что превышает допустимый предел как по  $\Delta R$  (почти в два раза), так и по  $\Delta \text{ЭО}$ . Для В-катионов соотношение радиусов и электроотрицательностей полностью удовлетворяют условиям изоморфизма  $\Delta R (Nb-Ti)=3\%$ , а  $\Delta \text{ЭО} (Nb-Ti)=0.06$ . Таким образом, из приведенных данных видно, что основной конфликт возникает при замещении  $Pb \leftrightarrow Cd$ .

**Выводы** Результаты проведенного исследования показали, что методом обычного твердофазного синтеза невозможно создать ТР системы  $(1-x)PbTiO_3 - xCdNb_2O_6$ . Это объясняется тем, что катионы, занимающие А-позиции не удовлетворяют условиям изоморфизма, и по соотношению радиусов и по соотношению ЭО, что оказывается решающим условием при получении ТР.

*Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.*

### Литература

1. Yu-Jen Hsiao, Te-Hua Fang, Liang-Wen Ji and Sung-Shui Chi. Surface and Photoluminescence Characteristics of  $CdNb_2O_6$  Nanocrystals // The Open Surface Science Journal. 2009. № 1. PP.30-33.
2. Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андрияшин К.П., Андрияшина И.Н., Дудкина С.И., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Процессы фазообразования в многокомпонентной системе  $(NaK)NbO_3$  и  $Pb(TiZr)O_3$ . // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля (Материалы международной научно-практической конференции «Открытые физические чтения-2018»). Луганск. 2018. №5 (11). с. 43-47.
3. Урусов В. С., Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
4. С.И. Дудкина, Н.А. Болдырев, И.Н. Андрияшина, Л.А. Шилкина, К.П. Андрияшин, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Э.Ф. Вайнштейн. Композиционные материалы на основе четырехкомпонентной системы (Na,

Li) $NbO_3 - Pb(Ti, Zr)O_3$  // Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 2. С. 42-47.

5. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ, М.: Изд-во «Мир». 1993. 256 с.

### References

1. Yu-Jen Hsiao, Te-Hua Fang, Liang-Wen Ji and Sung-Shui Chi. Surface and Photoluminescence Characteristics of  $CdNb_2O_6$  Nanocrystals // The Open Surface Science Journal. 2009. № 1. PP.30-33.
2. Glazunova E.V., Shilkina L.A., Ndryushin K.P., Andryushina I.N., Dudkina S.I., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Processes of a fazoobrazovaniye in a multicomponent system  $(NaK)NbO_3$  and  $Pb(TiZr)O_3$ .//Bulletin of the Luhansk national university of Vladimir Dahl (Materials of the international scientific and practical conference "Open Physical Readings-2018". Luhansk. 2018. No. 5 (11). page 43-47.
3. Urusov V. S., Theoretical crystal chemistry. – M.: MSU publishing house, 1987. 275 s.
4. S.I. Dudkina, N.A. Boldyrev, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, Je.F. Vajnshtejn. Kompozicionnye materialy na osnove chetyrehkomponentnoj sistemy  $(Na, Li)NbO_3 - Pb(Ti, Zr)O_3$  // Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. 2016. № 2. S. 42-47.
5. Jemli Dzh. JeLEMENTY, M.: Izd-vo «Mir». 1993. 256 s.

**Glazunova E.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Verbenko I. A., Reznichenko L.A. PHASE FORMATION IN BINARY SYSTEM OF SOLID SOLUTIONS (1-X)  $PbTiO_3 - xCdNb_2O_6$**

*The system of solid solutions based on lead titanate and cadmium niobate was investigated by X-ray phase analysis. The ratios of the intensities of the main and ballast phases are given. It was revealed that the ratio of the radii of cations in position A does not satisfy the conditions of isomorphism, that does not allow creating a solid solutions of the system  $(1-x)PbTiO_3 - xCdNb_2O_6$  by solid-phase synthesis.*

**Keywords:** phase formation, perovskite, pyrochlore, ballast phases, isomorphism.

**Глазунова Екатерина Викторовна**, аспирант, Физический факультет Южного федерального университета.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

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

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

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., зав. ОИМНТ, НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** lareznichenko@sfnu.ru

**Glazunova Ekaterina Viktorovna**, Postgraduate Student, Faculty of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Shilkina Lilia**, Researcher at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

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

**Verbenko Pya**, Doctor of Physics and Mathematics, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 539.2.

## ЭНЕРГИЯ ФОНОНОВ И НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ ГЦК-Ne ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

## PHONON ENERGY AND ZERO-POINT ENERGY OF FCC-Ne UNDER PRESSURE

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

*В модели деформируемых и поляризуемых атомов построена динамическая матрица кристаллов инертных газов на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания с учетом трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях. Проведены *ab initio* расчеты энергии фононов для сжатого кристаллического Ne в точках главного значения метода Чади-Козна в широком интервале давлений. Показано, что в фононных частотах вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек соседних атомов мал на фоне парного взаимодействия даже при высоком давлении. Вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях различен для разных точек главного значения и увеличивается с ростом давления. Получено хорошее согласие рассчитанной энергии нулевых колебаний методом Чади-Козна в кристаллическом Ne с имеющимися экспериментальными данными при  $p = 0$ .*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, трехчастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, фононные частоты, энергия нулевых колебаний, метод Чади-Козна, высокое давление.

**Введение.** Неон относится к группе кристаллов инертных газов (КИГ), имеет заполненные электронные оболочки, атомы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Как следует из эксперимента, Ne кристаллизуется только в гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Однако в ранних теоретических работах [1, 2] было показано предпочтение гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре КИГ. Такое несоответствие теории и эксперимента, известное как «проблема структуры КИГ» [3, 4], породило интенсивные дебаты об эффектах, обуславливающих разницу в предсказанных энергиях ГЦК и ГПУ решеток. Хотя эта разница на

самом деле намного меньше ( $\approx 0.01\%$  энергии связи) [5], чем изначально предполагалось, она является решающей и стимулировала множество теоретических исследований межатомных взаимодействий КИГ.

Одним из наиболее известных первопринципных расчетов КИГ является теория функционала плотности (density functional theory – DFT). В работе [6] приведен обзор различных функционалов DFT и показано, что наибольшие ошибки наблюдаются при расчетах кристаллического Ne. Это связано с тем, что в теории функционала плотности используется модель жестких сферических атомов и не учитывается поляризуемость Ne. Поэтому DFT не способна рассчитать с достаточной точностью два вида дисперсионных сил: дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса и эффекты перекрытия в короткодействующем взаимодействии [7, 8]. В то же время квантово-теоретический метод обеспечивает адекватное описание обоих типов взаимодействия с достаточно высокой точностью. В работе [9], для Ne было получено уравнение состояния  $p(V, T)$  используя двух- и трехчастичные силы, а также ангармоническое приближение для решеточных колебаний и температурные эффекты в модели Эйнштейна.

Авторы *ab initio* теории связанных кластеров КИГ [10, 11, 12] при расчете энергии связи показали, что энергия нулевых колебаний является основной причиной предпочтения ГЦК над ГПУ структурой, за которой следует гораздо меньший вклад от короткодействующих трехчастичных сил.

В связи с этим важно рассчитать энергию нулевых колебаний из первых принципов в едином подходе, позволяющем получить как многочастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания, так

и дальнедействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал притяжения), которое представляет собой результат взаимного деформирующего действия атомов друг на друга.

В настоящей работе на основе неэмпирической версии квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель Толпыго – см. [13] и ссылки там) построена динамическая матрица с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий. Это позволит рассчитать фоновые частоты в любой точке зоны Бриллюэна и, используя метод Чади-Козна, энергию нулевых колебаний в широком интервале давлений.

Цель настоящей работы – исследовать влияния трехчастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания и деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближении на фононы и энергию нулевых колебаний кристаллического Ne при различных давлениях.

**Динамическая матрица кристаллов инертных газов.** В используемой модели Толпыго помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом  $\mathbf{p}$ , введены внутренние степени свободы  $\mathbf{P}$ , характеризующие состояния электронных оболочек. Тогда уравнение колебаний в гармоническом приближении с учетом трехчастичного взаимодействия, связанного с перекрытием электронных оболочек атомов, можно записать в виде [13]

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = P_x & \left\{ h \begin{bmatrix} 3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \\ - \cos k_y \cos k_z \end{bmatrix} + \right. \\ & \left. + g \begin{bmatrix} 2 - \cos k_x \cos k_y - \\ - \cos k_x \cos k_z \end{bmatrix} + \right. \\ & + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + \\ & + P_x \left\{ H \begin{bmatrix} 3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \\ - \cos k_y \cos k_z \end{bmatrix} + \right. \\ & + G \begin{bmatrix} 2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \end{bmatrix} + \\ & + F \begin{bmatrix} 3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \\ - \cos 2k_z \end{bmatrix} + \\ & \left. + V_t (1 - \cos k_y \cos k_z) \right\} + \\ & + E (1 - \cos 2k_x)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y + \\ & + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y; \\ & \frac{1}{A} P_x + h p_x \begin{bmatrix} 3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \\ - \cos k_y \cos k_z \end{bmatrix} + \\ & + g [p_x (2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z) + \\ & + p_y \sin k_x \sin k_y + p_z \sin k_x \sin k_z] - \sum_y \varphi_{xy} P_y = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $H = H_0 + \delta H$ ,  $G = G_0 + \delta G$ , где  $H_0(a\sqrt{2})$  и  $G_0(a\sqrt{2})$  являются первой и второй производными короткодействующего парного потенциала отталкивания для равновесных расстояний первых соседей; аналогично для вторых соседей  $F = H_0(2a)$  и  $E = G_0(2a)$ ;  $B$  определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса;  $h$  и  $g$  – параметры деформации электронных оболочек атомов дипольного типа в парном приближении;  $\Omega = \omega \sqrt{ma^3/e^2}$  – безразмерная частота;  $\mathbf{k}$  – безразмерный волновой вектор;  $\chi_{xx}, \chi_{xy}, \chi_{xz}$  – функции  $\mathbf{k}$ , происходящие от ван-дер-ваальсовских сил;  $\varphi_{xx}, \varphi_{xy}, \varphi_{xz}$  – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей  $\mathbf{P}^i$ ;  $A$  – безразмерная поляризуемость атома. Параметры  $\delta G$ ,  $\delta H$  и  $V_t$  описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [13].

В работе [14] были рассмотрены трехчастичные силы за счет деформации электронных оболочек атомов. В дальнейшем мы будем учитывать эти силы за счет переопределения параметров  $g$  и  $h$ , как показано в [13].

Уравнения (1)–(2) для определения собственных частот  $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  с учетом всех трехчастичных сил удобнее записать как две группы уравнений [15]:

$$M \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_\beta (A_{\alpha\beta} P_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (3)$$

$$m \omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 P_\alpha = \sum_\beta (B_{\beta\alpha}^* P_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (4)$$

где  $M$  – масса атома,  $m$  – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, т.к. диагонализация матрицы  $6 \times 6$  технически более проста, чем процедура исключения всех  $\mathbf{P}$  из второй группы уравнений при  $m=0$ , как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D^1 = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

каждый элемент, которой представляет собой матрицу  $3 \times 3$ :

$$\begin{aligned}
 D^{(1)} &= \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \\
 D^{(2)} &= \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \\
 D^{(3)} &= \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Поскольку в (1)–(2) введены безразмерные параметры для получения частоты нужной размерности, каждый элемент матрицы нужно умножить на размерный множитель  $2\lambda = e^2/a^3$  ( $e$  – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + \\ + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) + \\ + V_t\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} + (1 - \delta_{\alpha\beta})G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \tag{7}$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta})g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \tag{8}$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} [\delta_{\alpha\beta}A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})]. \tag{9}$$

Здесь  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{при } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{при } \alpha \neq \beta; \end{cases}$$

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta};$$

$$v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma};$$

$$\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta}; \quad \xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma};$$

$$\zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha};$$

$$\vartheta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos k_{\alpha+1} \cos k_{\alpha+2}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = pq.$$

Для примера, приведем элементы матрицы  $D^{(1)}$ , в которой учли трехчастичные силы в короткодействующем потенциале отталкивания и деформацию электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближении. Диагональные элементы матрицы имеют вид

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{xx}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ H\mu(\mathbf{k}) + Gv_x(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k}) + B\chi_{xx}(\mathbf{k}) \right], \tag{10}$$

Не диагональные элементы –

$$\begin{aligned}
 A_{12}(\mathbf{k}) = A_{xy}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xy}(\mathbf{k}) + B\chi_{xy}(\mathbf{k})], \\
 A_{13}(\mathbf{k}) = A_{xz}(\mathbf{k}) &= \frac{e^2}{a^3} [G\tau_{xz}(\mathbf{k}) + B\chi_{xz}(\mathbf{k})].
 \end{aligned} \tag{11}$$

Аналогично для остальных элементов матрицы, имея ввиду, что  $1 \rightarrow x$ ,  $2 \rightarrow y$  и  $3 \rightarrow z$ ,  $4 \rightarrow x$  и т.д. Тогда, вклад трехчастичных сил в диагональные элементы матрицы приобретают вид

$$A_{11}^t = A_{xx}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_x(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_x(\mathbf{k})],$$

$$A_{22}^t = A_{yy}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_y(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_y(\mathbf{k})],$$

$$A_{33}^t = A_{zz}^t = \frac{e^2}{a^3} [\delta H\mu(\mathbf{k}) + \delta Gv_z(\mathbf{k}) + V_t\vartheta_z(\mathbf{k})].$$

Таким образом, диагонализация матрицы  $D$  даст нам фононные частоты в любой точке зоны Бриллюэна, например, в точках главного значения метода Чади-Коэна [16].

**Энергия фононов в точках главного значения.** Все параметры короткодействия как парные, так и трехчастичные рассчитываются точно [13]. При нахождении константы Ван-дер-Ваальса необходимо учитывать условие равновесия

$$H_0 + \delta H + 2F - 2R_t = 0.30112B, \tag{12}$$

где

$$R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da};$$

$$W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right), \quad S - \text{интеграл}$$

перекрытия.

Рассчитанные параметры парного короткодействия  $G_0$ ,  $H_0$ ,  $E$ ,  $F$ , трехчастичного взаимодействия  $\delta H$ ,  $\delta G$ ,  $V_t$ , дипольной деформации  $h$ ,  $g$ , а также параметр Ван-дер-Ваальса  $B$  приведены в [17].

Суммы  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки.

Точно рассчитанные значения сумм  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  для двух и десяти точек главного значения приведены в [18].

Чтобы проверить точность процедуры диагонализации динамической матрицы мы рассчитали для Ne фононные частоты диагонализацией динамической матрицы в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  и сравнили с полученными ранее результатами расчетов на основе аналитических выражений [19] при различных сжатиях  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V$ ,  $V_0$  – объем при нулевом давлении,  $V$  – объем при  $p \neq 0$ ). Как оказалось средняя величина ошибки в расчетах составляет  $\approx 0.2\%$ . Однако следует отметить, что в расчетах поперечной моды T в точках K и L наблюдается самая большая погрешность 0.41 %.

В [17] приведены фононные частоты  $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$  для Ne рассчитанные для десяти точек главного значения метода Чади-Коэна в моделях MT<sub>0</sub> (учитывается трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек и не учитывается деформация электронных оболочек атома) и MT<sub>2</sub> (учитываются трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек и деформация электронных оболочек атомов дипольного типа в парном и трехчастичном приближениях) при сжатиях  $u$  от 0 до 0.76. Кроме того, в Таблице 1 показан относительный вклад деформации электронных оболочек  $\gamma_1$ . Как видно, фононные частоты достаточно чувствительны к добавлению этого вклада в парном и трехчастичном приближениях. Он варьируется в зависимости от точки зоны Бриллюэна от 0.35 % до 55.87 % при сжатии  $u = 0.76$ , однако его средняя величина составляет 17 %.

В [17] представлены рассчитанные для двух точек главного значения метода Чади-Коэна фононные частоты и относительные вклады трехчастичных сил по сравнению с парными ( $\gamma_2$ ) и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении по сравнению с парным приближением ( $\gamma_3$ ) при различных сжатиях. Кроме того, в Таблицу 2 добавлены расчеты фононных частот в моделях M3 (парное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания без учета деформации электронных оболочек атома) и M3a (парное взаимодействие и учет деформации электронных оболочек атома в парном приближении). Такое количество различных моделей необходимо для того, чтобы рассчитать вклады всех трехчастичных сил в фононные частоты. Из сравнения результатов расчета фононных частот в моделях M3 и MT<sub>0</sub> видно, что относительный вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек ( $\gamma_2$ ) достаточно мал (0.53 % при  $u = 0.76$ ). Сравнение M3a и MT<sub>2</sub> показывает, что учет деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном

приближении наряду с трехчастичными силами за счет перекрытия электронных оболочек приводит к увеличению ( $\gamma_3 \approx 5\%$  при  $u = 0.76$ ) вклада обоих видов трехчастичных сил в короткодействующем потенциале отталкивания. Отметим, что относительные вклады трехчастичного взаимодействия увеличиваются при повышении давления. Ограничение сжатием  $u = 0.76$  связано с абсолютной неустойчивостью ГЦК-решетки Ne [14].

**Энергия нулевых колебаний.** В гармоническом приближении энергия  $E_{coh}$  фононов задается известной формулой:

$$E_{coh} = E_{zp} + E^* = \frac{N_A \Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{2} + n_{\lambda}(\mathbf{k}) \right]. \quad (13)$$

Здесь  $n_{\lambda}(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})/k_B T) - 1]^{-1}$ ,  $E_{zp}$  – энергия нулевых колебаний (ей соответствует слагаемое  $1/2$  в скобках в (13)),  $N_A$  – число Авогадро,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе,  $a$  – параметр решетки, равный половине ребра куба,  $k_B = 1,3806662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  – постоянная Больцмана.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна будем использовать метод Чади-Коэна [16]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по зоне Бриллюэна суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [20].

В работе [16] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в кристалле

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)],$$

$$\mathbf{k}_1 = \left[ \frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (14)$$

Тогда энергия нулевых колебаний, рассчитанная методом Чади-Коэна будет иметь вид

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, i} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_i) \quad (15)$$

Для наглядности запишем формулу (15) с использованием двухточечной схемы (14)

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}_2) \right]. \quad (16)$$

На рисунке 1 представлена энергия нулевых колебаний  $E_{zp}$  кристаллического Ne рассчитанная по двухточечной схеме Чади-Коэна (16) в моделях MT<sub>2</sub>, MT<sub>0</sub>, M3 и M3a при различных степенях сжатия.

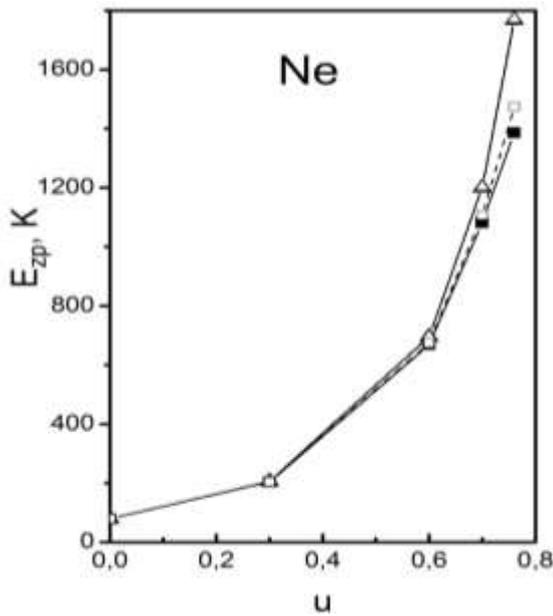


Рис. 1. Энергия нулевых колебаний кристаллического Ne в зависимости от сжатия, рассчитанная в моделях на основе парного короткодействующего потенциала отталкивания ( -  $\Delta$  - M3 и -  $\square$  - M3a) и с учетом трехчастичного взаимодействия ( -  $\blacktriangle$  - MT<sub>0</sub>; -  $\blacksquare$  - MT<sub>2</sub>).

Видно, что вклады всех трехчастичных сил на фоне парных также малы и заметны в Ne при сжатии  $u > 0.6$ . Более детально вклады трехчастичных сил в

энергию нулевых колебаний показаны в таблице 1. Как видно с ростом давления (сжатия) наблюдается увеличение ( $\gamma_1 = 21.76\%$ ) вклада деформации электронных оболочек дипольного типа в парном и трехчастичном приближении в энергию нулевых колебаний. Из сравнения результатов расчета в моделях M3, MT<sub>0</sub> ( $\gamma_2$ ) и M3a, MT<sub>2</sub> ( $\gamma_3$ ) видно, что относительные вклады трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек ( $\gamma_2$ ) и деформации электронных оболочек дипольного типа в трехчастичном приближении ( $\gamma_3$ ) малы и незначительно увеличиваются с ростом давления.

К сожалению, нам известны экспериментальные значения энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  для Ne только при  $p = 0$  [21]. Рассчитанные нами величины  $E_{zp}$  в модели MT<sub>2</sub> для Ne (см. таблицу 1)  $E_{zp} = 79.519 \pm 0.334$  K (в зависимости от схемы расчета). Экспериментальная энергия нулевых колебаний для Ne  $E_{zp} = 78.5$  K [21]. Погрешность наших расчетов по сравнению с экспериментальным значением составляет  $\gamma \approx 1-2\%$ . Авторами работы [11] была рассчитана энергия нулевых колебаний в модели Дэбая по формуле  $(9/8)k_B T_{Debye}$  [22] (температура Дебая была взята из работы [23]). Полученная величина равна  $267 \mu\text{H} = 84.312$  K ( $1 \text{ H} = 2 \text{ Ry} = 31.5777 \cdot 10^4$  K), что дает погрешность  $\gamma \approx 7\%$ , т.е. гораздо хуже согласуется с экспериментом, чем наши значения.

Таблица 1

$E_{zp}$  в разных моделях и относительные вклады трехчастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях при разных сжатиях для Ne

N	u	$E_{zp}$	$\gamma$	$E_{zp}$			
		( $p=0$ )		(p≠0)			
		0	0	0.3	0.6	0.7	0.76
2	MT <sub>0</sub>	79,309	1,02	205,261	695,224	1200,403	1767,077
10		80,121	2,07	206,255	696,897	1202,884	1770,163
2	MT <sub>2</sub>	79,185	0,87	204,2028	669,079	1081,431	1386,287
10		79,853	1,72	205,299	670,777	1086,373	1385,011
2	M3	79,457	1,219	205,473	696,367	1203,269	1771,793
2	M3a	79,356	1,09	204,597	674,852	1106,643	1474,123
10	$\gamma_1$	0.34	-	0.51	3.75	9.69	21.76
2	$\gamma_2$	0.19	-	0.1	0.16	0.24	0.27
2	$\gamma_3$	0.22	-	0.19	0.86	2.28	5.96

Примечание. N – число точек главного значения для суммирования по методу Чади-Коэна;

$$\gamma = \left[ \frac{E_{zp}^{exp} - E_{zp}^{theor}}{E_{zp}^{exp}} \right] \cdot 100\% \text{ – погрешность наших расчетов } E_{zp}^{theor} \text{ по сравнению с экспериментальными}$$

данными  $E_{zp}^{exp}$  [20] при  $p=0$ .

$\gamma_1 = \left[ \frac{E_{zp}(MT_0) - E_{zp}(MT_2)}{E_{zp}(MT_0)} \right] \cdot 100\%$  – вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближениях;

$\gamma_2 = \left[ \frac{E_{zp}(M3) - E_{zp}(MT_0)}{E_{zp}(M3)} \right] \cdot 100\%$  – вклад трехчастичных сил связанных с перекрытием электронных оболочек;

$\gamma_3 = \left[ \frac{E_{zp}(M3a) - E_{zp}(MT_2)}{E_{zp}(M3a)} \right] \cdot 100\%$  – вклад всех трехчастичных сил, обязанных как перекрытию, так и деформации электронных оболочек.

**Заключение.** В работе [9], используя квантово-теоретические метод, проводились исследования роли парных, трехчастичных сил, эффектов энергии нулевых колебаний и ангармонизма на уравнение состояния сжатого Ne. Количественный анализ показал, что наибольшее влияние, независимо от давления, имеют парные силы. Было также выявлено, что при высоком давлении индивидуальный вклад трехчастичных сил составил 33 %, а энергии нулевых колебаний, рассчитанной на основе модели Эйнштейна – 2 %. В то же время при низком давлении ситуация иная. Вклад трехчастичных сил составил 2.6 %, а нулевых колебаний – 11 %. Авторы [9], сравнивая результаты с экспериментальными значениями уравнения состояния, установили, что учет трехчастичного взаимодействия становится наиболее важным при высоких давлениях, а в области низкого давления доминируют энергии нулевых колебаний. Кроме этого, результаты [9] также подтверждают быструю сходимость разложения многочастичных сил для Ne даже при высоких давлениях.

В предыдущих работах [14] нами рассчитывались фоновые частоты в симметричном направлении волнового вектора  $\mathbf{k}$  в широком интервале давлений для всего ряда КИГ. Было показано, что вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек для Ne мал по сравнению с парным взаимодействием как при низком, так и при высоком давлении. В то же время учет деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении приводит к размягчению «критических» колебаний в определенных точках симметрии. Например, в Ne при сжатии  $(p = 422 \text{ GPa})$  происходит размягчение продольной моды на границе зоны Бриллюэна в точках X и L.

В настоящей работе мы исследовали фоновые частоты в 10 точках главного значения и влияние на них всех трехчастичных сил для сжатого Ne. Как и ранее, вклад трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек оказался мал на фоне парного взаимодействия даже при большом давлении (см. [17]), а эффекты деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении различны в разных точках главного значения. Из таблицы 1 в [17] видно, что вклад деформации электронных оболочек при сжатии  $u = p = 0$  варьируется от 0 % до 0.39 %, а при  $u = 0.76$  изменяется от 0.35 % до 55.9 %. При этом средняя величина вклада увеличивается с ростом давления от 0.15 % до 17.2 %. Для энергии нулевых колебаний, представляющей собой интегральную функцию фоновых частот, вклад деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном приближении, ожидаемо, близок (от 0.5 % до 22 %) к средней величине вклада в фоновых частотах.

В классической версии теории Толпыго [15], параметры которой определялись из минимума

среднеквадратичного отклонения для  $\omega_{\text{лк}}$ , при  $p = 0$  энергия нулевых колебаний  $E_{zp} = 79.2 \text{ K}$ , при этом погрешность с экспериментом составляет  $\gamma = 0.89 \%$ . Как упоминалось выше, нами было достигнуто отличное согласие ( $\gamma \approx 1-2 \%$ ) с экспериментальной величиной энергии нулевых колебаний [21], что гораздо лучше результата полученного на основе модели Дебая ( $\gamma \approx 7 \%$ ) [11] и очень близко к классической модели Толпыго [15].

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36), с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.*

### Литература

1. Born M. On the stability of crystal lattices // Proc. Camb. Phil. Soc. 1944. V. 40. P. 262–263.
2. Prins J.A., Dumore J.M., and Tjoan L.T. Factors affecting the Choice Between Cubical and Hexagonal Close Packing // Physica. 1952. V. 18. P. 307.
3. Pollack G.L. The Solid State of Rare Gases // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 748.
4. Van de Waal B.W. Can the Lennard-Jones solid be expected to be fcc? // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3263–3266.
5. Venables J.A. Rare Gas Solids. London: Academic Press, 1976. P. 1151–1229.
6. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. 2017. V. 355. P. 49–52.
7. Gaston N., Schwerdtfeger P. From the van der Waals dimer to the solid state of mercury with relativistic ab initio and density functional theory // Phys. Rev. B. 2006. V. 74, P. 024105.
8. Kannemann F.O., Becke A.D. Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Rare-Gas Diatomics // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 719–727.
9. Schwerdtfeger P., Hermann Andreas. Equation of state for solid neon from quantum theory // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, P. 064106.
10. Rosciszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H. Ab initio coupled-cluster calculations for the fcc and hcp structures of rare-gas solids // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5482.
11. Rosciszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H. Ab initio calculation of ground-state properties of rare-gas crystals // Phys. Rev. B. 1999. V. 60, P.7905.
12. Rosciszewski K., Paulus B. Influence of three-body forces and anharmonic effects on the zero-point energy of rare-gas crystals // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 092102.
13. Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е., Пилипенко Е.А. Многочастичное взаимодействие и деформация электронных оболочек атомов в динамике решетки сжатых атомарных кристаллов // ФНТ. 2016. Т. 42. С. 526–537.
14. Троицкая Е.П., Пилипенко Е.А., Горбенко Е.Е. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов под давлением // ФТТ. 2019. Т. 61. С.154–162.
15. Зароченцев Е.В., Толпыго К.Б., Троицкая Е.П. Теплоемкость и тепловые колебания решетки кристаллов элементов нулевой группы // ФНТ. 1979. Т. 5. С. 1324–1332.

16. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 5747.

17. Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. Фононы и энергия нулевых колебаний в сжатом кристаллическом неоне // ФТВД. 2019. Т. 29, № 1. С. 30–45.

18. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В. Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах ряда Ne-Xe // ФТВД. 2007. Т. 17, № 3. С. 14–26.

19. Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. *Ab initio* теория фазовых переходов в сжатых кристаллах ряда Ne-Xe // ФТВД. 2018. Т. 28, № 1. С. 30–45.

20. Baldereschi A. Mean-Value Point in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. 1973. V. 7, P. 5212.

21. Eckert J., Daniels W.B., Axe J.D. Phonon dispersion and mode Grüneisen parameters in neon at high density // Phys. Rev. B. 1976. V. 14, P. 3649.

22. Farid B., Godby R. Cohesive energies of crystals // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 248–250.

23. Pearlman N. American Institute of Physics Handbook. New York: McGraw-Hill, 1965.

### References

- Born M. On the stability of crystal lattices // Proc. Camb. Phil. Soc. 1944. V. 40. P. 262–263.
- Prins J.A., Dumore J.M., and Tjoan L.T. Factors affecting the Choice Between Cubical and Hexagonal Close Packing // Physica. 1952. V. 18. P. 307.
- Pollack G.L. The Solid State of Rare Gases // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 748.
- Van de Waal B.W. Can the Lennard-Jones solid be expected to be fcc? // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3263–3266.
- Venables J.A. Rare Gas Solids. London: Academic Press, 1976. P. 1151–1229.
- Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. 2017. V. 355. P. 49–52.
- Gaston N., Schwerdtfeger P. From the van der Waals dimer to the solid state of mercury with relativistic *ab initio* and density functional theory // Phys. Rev. B. 2006. V. 74, P. 024105.
- Kannemann F.O., Becke A.D. Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Rare-Gas Diatomics // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 719–727.
- Schwerdtfeger P., Hermann Andreas. Equation of state for solid neon from quantum theory // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, P. 064106.
- Rosciszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H. *Ab initio* coupled-cluster calculations for the fcc and hcp structures of rare-gas solids // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5482.
- Rosciszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H. *Ab initio* calculation of ground-state properties of rare-gas crystals // Phys. Rev. B. 1999. V. 60, P. 7905.
- Rosciszewski K., Paulus B. Influence of three-body forces and anharmonic effects on the zero-point energy of rare-gas crystals // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 092102.
- Troitskaya E.P., Gorbenko Ie.Ie., Pilipenko E.A. Many-body interaction and deformation of the atomic electron shells in the lattice dynamics of compressed atomic cryocrystals // Low Temp. Phys. 2016. V. 42. P. 526–537.
- Troitskaya E.P., Pilipenko E.A., Gorbenko Ie.Ie., Absolute Instability of FCC Crystal Lattice of Rare-Gas Crystals under Pressure // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 167–175.

15. Zaroquentsev E.V., Tolpygo K.B., Troitskaya E.P. Heat capacity and thermal lattice vibrations of crystals of elements of the zero group // Sov. J. Low Temp. Phys. 1979. V. 5. С. 626–634.

16. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 5747.

17. Pilipenko E.A., Troitskaya E.P., Gorbenko Ie.Ie. Phonons and zero-point energy in compressed neon crystal // Fiz. Tekh. Vys. Davlenii, 2019. Vol. 29, No 1, pp. 30–45. (In Russian).

18. Troitskaya E.P., Cabanenko V.V., Gorbenko Ie.Ie., Kuzovoi N.V. Zero-point energy in compressed Ne-Xe series crystals // Fiz. Tekh. Vys. Davlenii, 2007, Vol. 17, No 3, pp. 14–26. (In Russian).

19. Pilipenko E.A., Troitskaya E.P., Gorbenko Ie.Ie. *Ab initio* theory of phase transitions in compressed Ne-Xe series crystals // Fiz. Tekh. Vys. Davlenii, 2018. Vol. 28, No 1, pp. 30–45. (In Russian).

20. Baldereschi A. Mean-Value Point in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. 1973. V. 7, P. 5212.

21. Eckert J., Daniels W.B., Axe J.D. Phonon dispersion and mode Grüneisen parameters in neon at high density // Phys. Rev. B. 1976. V. 14, P. 3649.

22. Farid B., Godby R. Cohesive energies of crystals // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 248–250.

23. Pearlman N. American Institute of Physics Handbook. New York: McGraw-Hill, 1965.

### Gorbenko Ie.Ie., Troitskaya E.P., Pilipenko E.A., Koval A.V., Verbenko I.A., Pavelko A.A. PHONON ENERGY AND ZERO-POINT ENERGY OF FCC-Ne UNDER PRESSURE

*A dynamic matrix of rare-gas crystals is constructed on the basis of a nonempirical short-range repulsion potential taking into account the three-body interaction and dipole-type deformation of the electron shells of atoms in the two- and three-body approximations in the model of deformable and polarizable atoms. Ab initio calculations of the phonon energy for compressed Ne crystal have been performed at the points of the main value of the Chadi-Cohen method in a wide pressure range. It is shown that the contribution of three-body forces associated with the overlap of the electron shells of nearest-neighbor atoms in the phonon frequencies is small against the background of pair interaction, even at high pressure. The contribution of the deformation of the electron shells in the two- and three-body approximations is different for different the mean-value points and increases with increasing pressure. There is a good agreement for the calculated zero-point energy by the Chadi-Cohen method in Ne crystal with the available experimental data at  $p = 0$ .*

**Key words:** rare-gas crystals, three-body interaction, deformation of electron shells, phonon frequencies, zero-point energy, Chadi-Cohen method, high pressure.

**Горбенко Евгений Евгеньевич** кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физико-математических дисциплин Луганского национального аграрного университета.

**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, научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технического института имени А.А. Галкина.

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

**Коваль Анатолий Васильевич** кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-математических дисциплин Луганского национального аграрного университета.

**E-mail:** lnau.fmd@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

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

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

**Troitskaya Elena P.** 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

**Pilipenko Ekaterina A.** PhD in Physics and Mathematics, researcher of Department of High Pressure and Advanced Technology of Donetsk A.A. Galkin Physics and Technology Institute.

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

**Koval Anatoliy V.** PhD in Physics and Mathematics, Docent, Head of Department of Physics and Mathematics of Lugansk National Agrarian University.

**E-mail:** lnau.fmd@gmail.com

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

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

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

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

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.911

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ И $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$

Гравнек Е.А., Раевский И.П., Захарченко И.Н., Кубрин С.П., Раевская С.И.

## DIELECTRIC, STRUCTURAL AND MOSSBAUER STUDIES OF $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 -$ $\text{PbZrO}_3$ AND $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ SOLID SOLUTIONS

Gravnek E.A., Raevski I.P., Zakharchenko I.N., Kubrin S.P., Raevskaya S.I.

*Проведены диэлектрические, структурные и мёссбауэровские исследования твердых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN-xPZT) и  $\text{PFN-xPbZrO}_3$  (PFN-xPZ). Хотя, в отличие от системы  $\text{PFN-xPbTiO}_3$  (PFN-xPT), в обеих этих системах параметр решетки увеличивается с ростом  $x$ , а симметрия остается ромбоэдрической при  $x < 0,25$ , их магнитные  $x, T$ -фазовые диаграммы оказались очень похожими на  $\text{PFN-xPT}$ . Мы предполагаем, что аномалии зависимости температур магнитного фазового перехода при  $x \approx 0,05-0,1$  в системах  $\text{PFN-xPZ}$  и  $\text{PFN-xPZT}$  от состава обусловлены перколяционным фазовым переходом.*

**Ключевые слова:** мультиферроики, твердые растворы сегнетоэлектриков, морфотропная фазовая граница, PFN.

Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) представляет собой сложный мультиферроик - оксид перовскита, обладающий как сегнетоэлектрическими, так и магнитными свойствами [1-4]. Недавний всплеск интереса к материалам на основе PFN был инициирован сообщением о том, что некоторые композиции  $\text{PFN-Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  обладают большим магнитоэлектрическим откликом при комнатной температуре [5]. Однако данные о сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходах в твердых растворах на основе PFN довольно фрагментарны и противоречивы. Такой разброс данных в значительной степени обусловлен сложностью изготовления высокорезистивной керамики на основе PFN [3]. При охлаждении PFN претерпевает последовательность фазовых переходов: от кубической (C) параэлектрической до тетрагональной (T) сегнетоэлектрической фазы при  $T_{CT} \approx 380$  К, затем в ромбоэдрическую (Rh) сегнетоэлектрическую фазу при  $T_{TM} \approx 360$  К и, наконец, к антиферромагнитной (AFM) фазе G-типа [1-4]. При  $T_g \approx 10-20$  К возникает состояние спинового стекла, которое сосуществует с AFM состоянием [4, 6]. Температура фазового перехода

AFM (температура Нееля,  $T_N$ ), определенная в разных работах, варьируется для PFN от 130 до 200 К [1-4]. Возможными причинами такого разброса значений  $T_N$ , по-видимому, являются локальное композиционное упорядочение и/или кластеризация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  [1, 7].

Наиболее изученной системой твердых растворов на основе PFN является система  $(1-x)\text{PFN-xPbTiO}_3$  (PFN-xPT), проявляющая высокие пьезоэлектрические и пирозэлектрические отклики на морфотропной фазовой границе (МРВ) между ромбоэдрической (Rh) и тетрагональной (T) фазами [8,9]. Эта граница сильно изогнута и при комнатной температуре она находится при  $x \approx 0,06-0,07$  [8], тогда как при низких температурах она составляет около  $x \approx 0,1$  (рис.1а). Магнитная  $x, T$ -фазовая диаграмма этой системы, определенная в [3, 6], имеет некоторые особенности при  $x \approx 0,1$ . Легирование Ti приводит к снижению  $T_N$ , но выше  $x \approx 0,1$  быстрое снижение  $T_N$ , определенное по мёссбауэровским исследованиям, прекращается, и новое магнитное состояние становится стабильным в довольно широком композиционном диапазоне (рис. 1а, кривая 3). С другой стороны, измерения намагниченности (M) показали [6], что  $T_g$  сначала увеличивается с ростом  $x$ , но выше  $x \approx 0,1$  она постепенно уменьшается (рис.1а, кривая 4). Одним из возможных источников наблюдаемых особенностей является изменение симметрии решетки с ромбоэдрической (Rh) на тетрагональную (T), которое происходит при низких температурах в окрестности  $x \approx 0,1$  (рис.1а).

Целью настоящей работы стала проверка этих предположений. С этой целью мы провели структурные, диэлектрические и мессбауэровские исследования системы  $(1-x)\text{PFN-xPbZrO}_3$  (PFN-xPZ), в которой ромбоэдрическая (Rh) симметрия при комнатной температуре остается вплоть до  $x \approx 0,9$  [10] и системы  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN-xPZT), в которой фазовая

граница Rh-T сдвинута к намного более высоким значениям  $x$  по сравнению с PFN-PT. В обеих этих системах параметр решетки увеличивается с ростом  $x$ .

Керамические образцы композиций твердых растворов PFN-xPZ ( $x = 0 - 0,30$ ) и PFN-xPZT ( $x = 0 - 0,28$ ), легированные 1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  для снижения их проводимости [3,8], были изготовлены методом одностадийного спекания [11]. Спекание проводили при температуре 1050-1100 °C в течение 2 часов в закрытом тигле из оксида алюминия, заполненном порошком  $\text{PbZrO}_3$ , для уменьшения потерь  $\text{PbO}$ . Плотность полученной керамики составляла около 85-95% от теоретической. Средний размер зерна составлял 5-15 мкм.

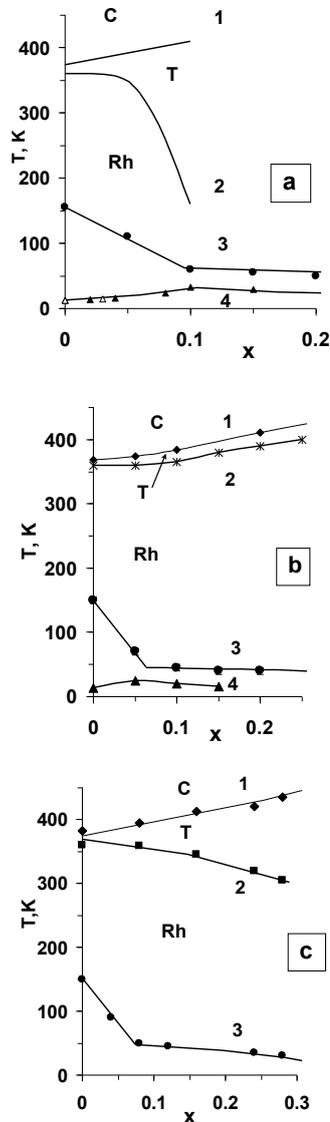


Рис. 1. Композиционные зависимости температур фазовых переходов C-T (1) и T-Rh (2), температуры аномалии  $\eta(T)$  (3) и максимума зависимости  $M(T)$  в режиме ZFC-моды (4) для керамики PFN-xPT (a), PFN-xPZ (b) и PFN-xPZT (c). Данные для системы PFN-xPT были взяты из работ. [3, 6]

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 и излучения  $\text{Co-K}\alpha$ . Диэлектрические исследования образцов с воженными Ag-электродами проводились в диапазоне  $10^2$ - $10^6$  Гц как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью 2-3 °C/мин с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B. Мессбауэровские спектры регистрировали с помощью быстрого спектрометра MS-1104E и анализировали с использованием оригинальной компьютерной программы UNIVEM.

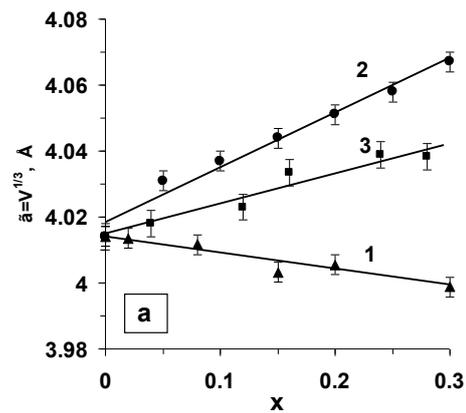


Рис. 2. Композиционные зависимости параметра псевдокубической решетки  $a = V^{1/3}$  для изученной керамики PFN-xPT (1), PFN-xPZ (2) и PFN-xPZT (3)

Рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре показали, что все изготовленные керамические композиции PFN-xPZ и PFN-xPZT, легированные Li, являются однофазными и имеют структуру перовскита. Параметр псевдокубической решетки  $a = V^{1/3}$  в этих системах увеличивается с ростом  $x$  (рис. 2). Тетрагональное искажение элементарной ячейки появляется в системе PFN-xPZT при  $x \approx 0,25$ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной при 1 кГц для некоторых керамических композиций PFN-xPZT, легированных литием. В то время как температура  $T_m$  максимума  $\epsilon'(T)$  увеличивается с ростом  $x$ , шаг на кривой  $\epsilon'(T)$ , соответствующий фазовому переходу Rh-T, сдвигается к более низким температурам. Поскольку последняя ступень понижается и становится более размытой с увеличением  $x$ , для точного определения температуры фазового перехода использовался минимум на температурной зависимости резонансной частоты  $f_r$  (рис. 3б). Как и в случае керамики PFN с примесью лития [3, 8], для всех исследованных композиций PFN-xPZT и PFN-xPZ частотного смещения  $T_m$  не наблюдалось.

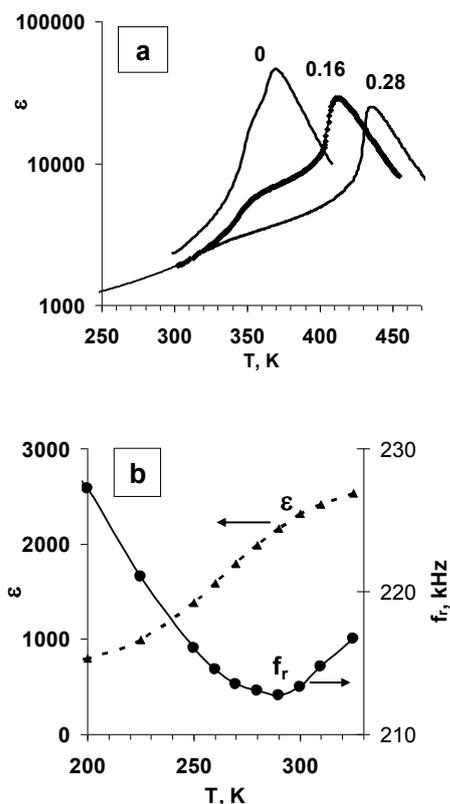


Рис. 3. (а) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные при 1 кГц для некоторых композиций PFN-xPZT. Числа на кривых соответствуют значениям  $x$ . (б) Аномалии  $\epsilon(T)$  и резонансной частоты, соответствующие фазовому переходу Rh-T для состава PFN-0.28PZT

Температуры магнитных фазовых переходов определялись по резкому падению температурной зависимости величины  $\eta$  интенсивности мессбауэровских спектров в диапазоне скоростей 0-1,2 мм/с, нормированному на её значение при 300 К [1]. Этот метод успешно использовался ранее для определения значений  $T_N$  в нескольких мультиферроиках и их твердых растворах, и полученные результаты были очень похожи на данные, полученные традиционными методами, такими как измерения намагниченности [7, 11].

Результаты диэлектрических и мессбауэровских исследований для системы твердых растворов PFN-xPZ и PFN-xPZT приведены на рис. 1б и 1в. Видно, что полученные результаты очень похожи на результаты для системы PFN-xPT (рис. 1а). Согласно мессбауэровским данным, при малых значениях  $x$   $T_N$  быстро уменьшается с ростом  $x$ . Понижение  $T_N$  с  $x$  в обеих системах вполне ожидаемо из-за разбавления магнитной подсистемы. Однако при превышении определенного композиционного порога ( $x \approx 0,05-0,1$ ) быстрое понижение  $T_N$  с увеличением  $x$  останавливается, и новое магнитное состояние со сравнительно высокой ( $\sim 50$  К) температурой перехода становится

стабильным в довольно широком диапазоне композиций.

Таким образом, были изготовлены высокорезистивные керамики PFN-xPZ и PFN-xPZT, легированные Li. Разбавление подрешетки железа Fe цирконием Zr или (Ti, Zr) понижает температуру Нееля  $T_N$ . Однако выше определенного композиционного порога ( $x \approx 0,05-0,1$ ) быстрое понижение  $T_N$  прекращается, и возникает новое магнитное состояние, стабильное в довольно широком композиционном диапазоне, - состояние спинового стекла. Мы полагаем, что изменение наклона зависимости  $T_N(x)$  при  $x \approx 0.05-0.1$  обусловлены перколяционным фазовым переходом в системах твердых растворов PFN-xPZ, PFN-xPZT и PFN-xPT. Подобный переход был недавно обнаружен в системе твердых растворов  $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3 - PbTiO_3$  [11].

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (проект №№ 3.6371.2017/8.9 по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35) 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. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Stashenko V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Sereckina M.A., Smotrakov V.G., Zakharchenko I.N., Eremkin V.V. // *Ferroelectrics* 2008.V.373.P.121.
2. Laguta V.V., Rosa J., Jastrabik L., Blinc R., Cevc P., Zalar B., Remskar M., Raevskaya S.I., Raevski I.P. // *Mater Res Bull* 2010.V.45.P. 1720.
3. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A., Titov V.V., Sarychev D.A., Blazhevich A.V., Zakharchenko I.N. // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* 2012.V.59.P. 1872.
4. Falqui A., Lampis N., Geddo-Lehmann A., Pinna G. // *J Phys Chem B* 2005.V.109.P. 22967.
5. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Sreenivasulu G., Katiyar R.S., Scott J.F., Evans D.M., Arredondo-Arechavala M., Schilling A., Gregg J.M. // *J Appl Physics* 2013.V.113.P. 074105.
6. Laguta V.V., Glinchuk M.D., Maryko M., Kuzian R.O., Prosandeev S.A., Raevskaya S.I., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Raevski I.P. // *Phys Rev B* 2013.V.87.P. 064403.
7. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Sarychev D.A., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A. // *Phys Rev B* 2012.V.85.P. 224412.
8. Sitalo E.I., Raevski I.P., Lutokhin A.G., Blazhevich A.V., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Zakharov Yu.N., Malitskaya M.A., Titov V.V., Zakharchenko I.N. // *IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Control* 2011.V.58.P. 1914.
9. Zakharov Yu.N., Raevskaya S.I., Lutokhin A.G., Titov V.V., Raevski I.P., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Emelyanov A.S., Pavelko A.A. // *Ferroelectrics* 2010.V.399.P. 20.
10. Marbeuf A., Bavez J., Demazeau G. // *Rev. Chim. Miner* 1974.V.11.P. 198.
11. Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.A., Eremin E.V., Kubrin S.P., Blazhevich A.V., Chen H., Chou C.-C.,

Raevskaya S.I., Zakharchenko I.N., Sarychev D.A., Shevtsova S.I.// J. Mater. Science 2014.V.49.P. 6459.

### References

1. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Stashenko V.V., Sarychev D.A., Malitskaya M.A., Serechkina M.A., Smotrakov V.G., Zakharchenko I.N., Eremkin V.V.// Ferroelectrics 2008.V.373.P.121.
2. Laguta V.V., Rosa J., Jastrabik L., Blinc R., Cevc P., Zalar B., Remskar M., Raevskaya S.I., Raevski I.P.// Mater Res Bull 2010.V.45.P. 1720.
3. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A., Titov V.V., Sarychev D.A., Blazhevich A.V., Zakharchenko I.N.// IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. 2012.V.59.P. 1872.
4. Falqui A., Lampis N., Geddo-Lehmann A., Pinna G.// J Phys Chem B 2005.V.109.P. 22967.
5. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Sreenivasulu G., Katiyar R.S., Scott J.F., Evans D.M., Arredondo-Arechavala M., Schilling A., Gregg J.M.// J Appl Physics 2013.V.113.P. 074105.
6. Laguta V.V., Glinchuk M.D., Maryško M., Kuzian R.O., Prosandeev S.A., Raevskaya S.I., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Raevski I.P.// Phys Rev B 2013.V.87.P. 064403.
7. Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Sarychev D.A., Prosandeev S.A., Malitskaya M.A.// Phys Rev B 2012.V.85.P. 224412.
8. Sitalo E.I., Raevski I.P., Lutokhin A.G., Blazhevich A.V., Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Zakharov Yu.N., Malitskaya M.A., Titov V.V., Zakharchenko I.N.// IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Control 2011.V.58.P. 1914.
9. Zakharov Yu.N., Raevskaya S.I., Lutokhin A.G., Titov V.V., Raevski I.P., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Emelyanov A.S., Pavelko A.A.// Ferroelectrics 2010.V.399.P. 20.
10. Marbeuf A., Bavez J., Demazeau G.// Rev. Chim. Miner 1974.V.11.P. 198.
11. Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.A., Eremin E.V., Kubrin S.P., Blazhevich A.V., Chen H., Chou C.-C., Raevskaya S.I., Zakharchenko I.N., Sarychev D.A., Shevtsova S.I.// J. Mater. Science 2014.V.49.P. 6459.

**Gravnek E.A., Raevski I.P., Zakharchenko I.N., Kubrin S.P., Raevskaya S.I.**

### DIELECTRIC, STRUCTURAL AND MOSSBAUER STUDIES OF $PB(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - PBZrO_3$ AND $PB(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - PB(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ SOLID SOLUTIONS

*We carried out structural, dielectric and Mossbauer studies of the  $(1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3-xPbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$  (PFN-xPZT) and  $PFN-xPbZrO_3$  (PFN-xPZ) solid solution ceramics. Though, in contrast to  $PFN-xPbTiO_3$  (PFN-xPT), in both these systems the lattice parameter increases with  $x$  and the symmetry remains rhombohedral at  $x < 0.25$ , their magnetic  $x,T$ -phase diagrams appeared to be very similar to that of PFN-xPT. We suppose that anomalies of composition dependence of magnetic phase transition temperatures at  $x \approx 0.05-0.1$  in both PFN-xPZ and PFN-xPZT systems are due to the percolation phase transition.*

**Key words:** *multiferroics, solid solution ceramics, morphotropic phase boundary, PFN.*

**Гравнек Елена Александровна**, лаборант-исследователь отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** gravnek@mail.ru

**Раевский Игорь Павлович**, профессор кафедры общей физики физического факультета Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** igorraevsky@gmail.com

**Захарченко Ирина Николаевна**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела кристаллофизики НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** inzaharchenko@sfnu.ru

**Кубрин Станислав Петрович**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела аналитического приборостроения НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** stasskp@gmail.com

**Раевская Светлана Игоревна**, к.ф.-м.н., доц. кафедры общей физики физического факультета Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** siraevskaia@sfnu.ru

**Gravnek Elena A.**, research assistant department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** gravnek@mail.ru

**Raevski Igor P.**, Doctor of science, professor of department of general physics of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** igorraevsky@gmail.com

**Zakharchenko I.N., PhD**, Senior researcher crystal physics department of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** inzaharchenko@sfnu.ru

**Kubrin S.P., PhD**, Senior researcher department of analytical instrumentation of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** stasskp@gmail.com

**Raevskaya Svetlana I. PhD**, Assoc. of department of general physics of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** siraevskaia@sfnu.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 577.2:577.3

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ТОЛПЫГО И ГРЕБНЕВОЙ, СПОСОБНАЯ ОПИСЫВАТЬ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С РАЗЛИЧНЫМИ ДЛИНАМИ

Гребнева Е.А.

## SEMIEMPIRICAL POTENTIAL FUNCTION OF TOLPYGO AND GREBNEVA CAPABLE OF DESCRIBING HYDROGEN BONDS WITH DIFFERENT LENGTHS

Grebneva H.A.

Для обоснования механизма образования редких таутомерных форм оснований ДНК мы с К. Б. Толпыго выполнили несколько циклов квантово-механических расчетов по изучению свойств возбужденных водородных связей в ДНК. Мы разработали полуэмпирическую потенциальную функцию для протонов водородных связей, справедливую для различных длин водородных связей. Полуэмпирическая потенциальная функция Толпыго и Гребневой была использована для нахождения потенциальных функций для протонов всех трех водородных связей в спаренных основаниях гуанин-цитозин. Это позволило нам изучить различные свойства возбужденных водородных связей в ДНК. Эти результаты послужили квантово-механическим фундаментом для обоснования полимеразно-таутомерных моделей ультрафиолетового мутагенеза, радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома. Экспериментальные данные подтверждают полимеразно-таутомерные модели Гребневой.

**Ключевые слова:** водородные связи, полуэмпирическая потенциальная функция для водородных связей, редкие таутомерные формы оснований ДНК, ультрафиолетовый мутагенез, радиационно-индуцированные байстендер эффекты, радиационно-индуцированная нестабильность генома.

**Введение.** Огромная роль водородных связей (Н-связей) обусловлена тем, что биологическая активность нуклеиновых кислот определяется свойствами водородных связей [1-9]. Они лежат в основе образования радиационно-индуцированных байстендер эффектов [2, 3, 7] и радиационно-индуцированной нестабильности генома [2, 3, 8, 9], и, следовательно, риска раковых заболеваний. Полимеразно-таутомерные модели этих явлений опираются на идею Уотсона и Крика о том, что в основе мутагенеза лежит способность оснований ДНК, связанных между собой водородными

связями, находиться в различных таутомерных формах [10].

Водородной называется такая связь, в которой особое участие принимает атом водорода, уже связанный с другим атомом. Водородную связь принято обозначать пунктиром:  $RA - H \dots BR_1$  (тут предполагается, что с  $A$  водород образует прочную химическую связь). Первым этапом решения любой задачи о водородной связи является нахождение волновой функции электронов и ее энергии, т. е.  $V(r, R)$ . Лучше всего было бы воспользоваться результатами расчетов *ab initio* на широком базисе. Однако в настоящее время такие расчеты имеются для сравнительно немногих простейших веществ и только для равновесных длин связей. А нам необходимо знание  $V(r, R)$  для произвольных длин водородных связей и сложных веществ. Получить нужные потенциалы можно с помощью полуэмпирических потенциальных функций [1, 11].

**Полуэмпирическая потенциальная функция Толпыго и Гребневой для водородных связей.** К сожалению, функции, описывающие потенциальные кривые Н-связей крайне ненадежны из-за неточности на больших расстояниях от минимума. Поэтому мы разработали новую полуэмпирическую потенциальную функцию, хорошо работающую для длин водородных связей, отличных от равновесных [1, 11, 12].

Мы предложили универсальную форму модельного потенциала для линейной связи  $A-H \dots B$  в виде суммы 4-х членов. 1. Потенциала связи  $A-H$  в форме потенциала Морса. 2. Потенциала электростатического взаимодействия атомов  $A, H, B$  и их окружения, рассчитанного по значениям средних зарядов атомов. 3. Потенциала отталкивания оболочек атомов  $A, B$  вида  $V_{\text{отт}}(R) = A \exp\{-a(R-R_0)\}$ . 4. Добавочного потенциала  $V_B(R-r)$ , описывающего взаимную поляризацию атомов и эффект перераспределения электронной

плотности с изменением расстояния  $R-r$ , также описываемого потенциалом Морса, но с другими параметрами. Параметры потенциала  $V_B(R-r)$  определялись для  $H$  - связи в димере воды из условия наилучшего согласия зависимости энергии связи ( $R$ ) от ее длины с рассчитанной в расчётах *ab initio*, а для связей в системе гуанин-цитозин - из условия наилучшего согласия  $V(r, R_0)$  с расчётами *ab initio* [1, 11].

Протонный потенциал  $V(r, R)$ , определяющий свойства водородной связи  $R_1A - H...BR_2$ , зависит как от природы электроотрицательных атомов  $A, B$ , так и от свойств тех молекул  $R_1A$  и  $BR_2$ , которым принадлежат эти атомы. При больших расстояниях  $R$  (т. е. существенно превосходящих равновесие  $R_0$ ) этот потенциал может быть получен как кулоновский потенциал некоторого диполя, замещающего молекулу  $BR_2$ , действующего на все заряды молекулы  $R_1A$ . Напротив, при  $R < R_0$  добавочный (короткодействующий) потенциал может быть представлен в виде суммы членов, зависящих от  $R-r$  (предлагается  $V_B(R-r)$ ) и от  $R$  (отталкивание  $Aexp\{-a(R-R_0)\}$ ). Численные расчёты, проведенные для димера воды, показывают, как можно разумно определить форму  $V(r, R)$  в согласии с имеющимися данными о водородной связи [1, 11, 12].

На полученные параметры протонного потенциала некоторое влияние оказывает то обстоятельство, что колебание связи  $A-H$  в действительности является не изолированным, а принадлежащим нескольким собственным колебаниям молекулы  $R_1A-H$ , а также наличие конечной нулевой энергии колебания протона. Основное и несколько возбужденных состояний протона могут быть найдены аналитически и с высокой точностью, путем аппроксимации протонного потенциала  $V(r, R)$  вблизи его минимума некоторым потенциалом Морса  $V(r, R)$  с тильдой, параметры которого зависят от  $R$  [1, 11].

Протонные уровни  $E_0, E_1, E_2$ , представляющие адиабатические потенциалы для взаимодействия атомов  $A, B$  при различных  $R$ , имеют сходную форму, причем их эффективный радиус действия несколько возрастает с ростом номера возбуждения  $n$  [1, 11].

**Потенциалы протонов водородных связей в системе спаренных оснований гуанин – цитозин.** Мы с К.Б. Толпыго получили модельные потенциалы для протонов трех водородных связей между основаниями ДНК гуанин-цитозин [1, 13]. Мы воспользовались методикой, предложенной для димера воды [1, 11]. Были найдены параметры потенциалов водородных связей в системе спаренных оснований гуанин-цитозин в зависимости от длин связей, в частности при небольших колебаниях расстояния между центрами масс гуанина и цитозина, а также определенных

деформациях отдельных боковых групп оснований [1, 13].

**Частоты и амплитуды атомных колебаний в системе спаренных оснований гуанин – цитозин цепочки ДНК.** Мы с К. Б. Толпыго рассмотрели изолированную пару оснований G-C, связанных тремя водородными связями. Мы изучили колебания боковых групп ( $O, NH_2$ ), участвующих в связи  $h-b-1$  и колебания центров масс оснований в случае, когда все связи невозбуждены, а так же, когда связь  $h-b-1$  возбуждена на первый уровень. Вследствие зависимости водородной связи от ее длины, т. е. расстояния  $R_1=ON$  и расстояния между центрами масс оснований, колебания боковых групп и центров масс оснований частично смешиваются. Возникает высокочастичное колебание, в котором участвуют преимущественно смещения боковых групп и низкочастотное, где изменятся главным образом расстояние между центрами масс. Возбуждение связи  $h-b-1$  приводит к сдвигу частот: высокочастотная возрастает, а низкочастотная уменьшается [1, 13]. Та же задача решается для системы поли (dG)-поли (dC), где учитывается взаимодействие соседних пар оснований [1, 14].

**Безызлучательное девозбуждение протонов водородных связей в молекуле ДНК.** Безызлучательными переходами называют передачу энергии возбуждения легкой подсистемы степеням свободы тяжелой подсистемы, не сопровождающуюся излучением фотонов. Обычно в качестве легкой подсистемы рассматриваются электроны атомов, а тяжелой - их ядра, изучается переход энергии возбуждения электронов к колебаниям ядер. Вероятность безызлучательной релаксации может быть большой и именно она в значительной степени определяет кинетические константы электронных процессов в кристаллах, полупроводниках, макро и биомолекулах.

Мы с К.Б. Толпыго разработали теорию безызлучательных переходов для протонов водородной связи в спаренных основаниях ДНК. Такие переходы были обусловлены отклонением системы от адиабатичности с параметром малости  $x=(m_H/m_{N10})^{1/4} \approx 1/2$ ,  $m_H$  – масса протона,  $m_{N10}$  – масса азота или кислорода. Мы оценили время жизни возбужденного состояния для атома водорода водородной связи для тепловой релаксации энергии возбуждения в основаниях гуанин-цитозин, связанных водородными связями [1, 15].

**Смена парадигмы в мутагенезе: полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза, радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома.** Поскольку общепринятая полимеразная парадигма не способна объяснить практически ни одного явления мутагенеза, я предложила и разрабатываю альтернативные, полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза,

радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома [1-9]. Они опираются на развитие идеи, предложенной Уотсоном и Криком, двумя лауреатами Нобелевской премии. В 1953 году Уотсон и Крик предположили, что причиной мутагенеза может быть способность оснований ДНК находиться в различных таутомерных формах [10]. Различные таутомерные состояния одной и той же молекулы различаются только тем, что к этой молекуле присоединились или были удалены один или несколько атомов водорода. Конфигурация атомов водорода, участвующих в образовании водородных связей между основаниями ДНК может быть причиной встраивания ошибочного основания, что может привести к замене одного основания на другое основание, другими словами, к замене буквы на другую букву в тексте ДНК. Это и будет означать образование мутации.

Я разработала механизм изменения таутомерных состояний в спаренных основаниях ДНК при облучении ее ультрафиолетовым светом [1-6]. Показано, что возможно образование пяти редких таутомерных форм тимина и аденина [1-4, 6] и семи гуанина и цитозина [5]. Изучены условия, при которых эти редкие таутомерные формы будут устойчивыми [4]. Показано, что редкие таутомерные формы оснований ДНК будут устойчивыми, если соответствующие основания входят в состав циклобутановых пиримидиновых димеров или находятся в небольших (3-5 оснований) окрестностях от них [4]. Они сохраняются и при синтезе ДНК [4]. Гребнева разработала механизмы замены буквы на другую букву (мутаций замены оснований) [1-6]; вставка (инсерций) [1-6] и потери (делеций) [1-6] одной или нескольких букв; замены участка текста на другой текст (сложных мутаций) [2, 3, 6]. Она предложила механизмы замены букв, происходящих через продолжительное время после облучения (задерживающихся мутаций замены оснований) [2, 3, 8, 9]. Эти явления изучены на участках ДНК, останавливающих синтез ДНК (*cis-sin* циклобутановых пиримидиновых димерах) [1-6] и на так называемых неповрежденных участках ДНК [2, 3, 9].

Для обоснования механизма образования редких таутомерных форм оснований ДНК и изучения свойств возбужденных водородных связей в спаренных основаниях ДНК Толпыго и Гребнева выполнили несколько циклов квантово-механических расчетов [1, 11-15].

Имеются прямые экспериментальные доказательства полимеразно-таутомерной модели мутагенеза. Как известно, редкие таутомерные формы оснований ДНК были найдены в молекуле ДНК [16]. Пары оснований ДНК, одно из которых находится в редких таутомерных формах, были найдены в активных центрах ДНК-полимераз [17, 18], что является прямым экспериментальным

подтверждением полимеразно-таутомерных моделей Гребневой [1-9].

**Выводы.** Общепринятая полимеразная парадигма не может объяснить большинство явлений мутагенеза. Только замена полимеразной парадигмы на полимеразно-таутомерную модель способна разрешить большинство проблем мутагенеза, объяснить мишенный мутагенез, радиационно-индуцированные байстендер эффекты и радиационно-индуцированную нестабильность генома. Результаты квантово-механических расчетов Толпыго и Гребневой [1, 11-15] являются квантово-механическим базисом полимеразно-таутомерных моделей [1-9]. Эксперименты [16-18] подтверждают полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза, радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома [1-9].

#### Л и т е р а т у р а

1. Е.А. Гребнева. Теория тепловой релаксации энергии возбуждения водородных связей в ДНК. Ее вклад в ультрафиолетовый мутагенез. Saarbrucken, Germany. LAP LAMBERT Academic Publishing, 345 с., 2019.
2. H.A. Grebneva. Paradigm change in mutagenesis: polymerase-tautomeric models for targeted, delayed and untargeted ultraviolet mutagenesis during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Int. J. Molec. Biology: Open Access, 4, 1-15, 2019.
3. Е.А. Гребнева. Обзор полимеразно-таутомерных моделей мишенного ультрафиолетового мутагенеза при склонном к ошибкам и SOS синтезе двунитевой ДНК, содержащей *cis-sin* циклобутановые тиминовые димеры. Физика и техника высоких давлений, 28, 98-121, 2018.
4. H.A. Grebneva. One of mechanisms of targeted substitution mutations formation at SOS-replication of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Environ. Mol. Mutagen., 47, 733-745, 2006.
5. 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, 1-16, 2016.
6. H.A. Grebneva. Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis. Targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Saarbrucken, Germany. LAP LAMBERT Academic Publishing, pp. 132, 2017.
7. 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. Biology: Open Access, 2, 1-14, 2017.
8. H.A. Grebneva. A polymerase-tautomeric model for radiation-induced genomic instability: targeted delayed substitution mutations during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *cis-syn* cyclobutane cytosine dimers. Int. J. Mol. Biology: Open Access, 3, 125-141, 2018.
9. Е.А. Гребнева. Полимеразно-таутомерная модель радиационно-индуцированной нестабильности генома:

мишенные задерживающиеся мутации замены оснований при склонном к ошибкам и SOS синтезе двунитевой ДНК, содержащей *cis-syn* циклобутановые тиминовые димеры. Физика и техника высоких давлений, 27, 131-148, 2017.

10. J.D. Watson, F.H. Crick. The structure of DNA. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 18, 123–131, 1953.

11. H.A. Grebneva. A new semi empirical potential function for hydrogen bonds and its possible use in studying the DNA molecule. J. Molec. Struct., 296, 127-132, 1993.

12. Е.А. Гребнева. Протонные потенциалы для широкого спектра изменения длины водородной связи в димере воды. Ж. структур. хим., 38, 422-430, 1997.

13. К.В. Толпыго, H.A. Grebneva. Effect of the state of h-b-1 hydrogen bond of the character of some atom vibrations in guanine-cytosine pair of the DNA molecule. Int. J. Quant. Chem., 57, 219-227, 1996.

14. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo. Crystalline and local vibrations of paired bases in poly (dG)-poly (dC) interacting with the h-b-1 hydrogen bond. Int. J. Quant. Chem., 62, 115-124, 1997.

15. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo. The heat deexcitation of hydrogen bond protons in paired bases of DNA molecules. Studia Biophysica, 135, 115-125, 1990.

16. Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадашук, Ю.В. Рубин. Термолюминесценция кристаллов оснований нуклеиновых кислот. Известия АН СССР, 54, 445-449, 1990.

17. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel. Replication infidelity via a mismatch with Watson-Crick geometry. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 1862–1867, 2011.

18. W. Wang, H.W. Hellinga, L.S. Beese. Structural evidence for the rare tautomer hypothesis of spontaneous mutagenesis, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 17644-17648, 2011.

### References

1. H.A. Grebneva. The theory of thermal relaxation of the excitation energy of hydrogen bonds in a DNA. Its contribution to ultraviolet mutagenesis. Saarbrücken, Germany. LAP LAMBERT Academic Publishing, 345 c., 2019.

2. H.A. Grebneva. Paradigm change in mutagenesis: polymerase-tautomeric models for targeted, delayed and untargeted ultraviolet mutagenesis during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Int. J. Molec. Biology: Open Access, 4, 1-15, 2019.

3. H.A. Grebneva. A review of the polymerase-tautomeric models for targeted ultraviolet mutagenesis under error-prone and SOS synthesis of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Fizika and Technika visokih davleniy, 28, 98-121, 2018.

4. H.A. Grebneva. One of mechanisms of targeted substitution mutations formation at SOS-replication of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Environ. Mol. Mutagen., 47, 733-745, 2006.

5. 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, 1-16, 2016.

6. 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.

7. 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. Biology: Open Access, 2, 1-14, 2017.

8. H.A. Grebneva. A polymerase-tautomeric model for radiation-induced genomic instability: targeted delayed substitution mutations during error-prone and SOS replication of double-stranded DNA, containing *cis-syn* cyclobutane cytosine dimers. Int. J. Mol. Biology: Open Access, 3, 125–141, 2018.

9. H.A. Grebneva. A polymerase-tautomeric model for radiation-induced genomic instability: targeted delayed substitution mutations under error-prone and SOS synthesis of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers. Fizika and Technika visokih davleniy, 27, 131-148, 2017.

10. J.D. Watson, F.H. Crick. The structure of DNA. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 18, 123–131, 1953.

11. H.A. Grebneva. A new semi empirical potential function for hydrogen bonds and its possible use in studying the DNA molecule. J. Molec. Struct., 296, 127-132, 1993.

12. H.A. Grebneva. Proton potential for broad spectrum of hydrogen bond length in water dimer. Zhurnal Strukturnoy Khimii, 38, 422-430, 1997.

13. К.В. Толпыго, H.A. Grebneva. Effect of the state of h-b-1 hydrogen bond of the character of some atom vibrations in guanine-cytosine pair of the DNA molecule. Int. J. Quant. Chem., 57, 219-227, 1996.

14. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo. Crystalline and local vibrations of paired bases in poly (dG)-poly (dC) interacting with the h-b-1 hydrogen bond. Int. J. Quant. Chem., 62, 115-124, 1997.

15. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo. The heat deexcitation of hydrogen bond protons in paired bases of DNA molecules. Studia Biophysica, 135, 115-125, 1990.

16. N.I. Ostapenko, Yu.A. Skryshvskii, A.K. Kadashchuk, Yu.V. Rubin. Thermoluminescence of crystals of nucleic acids bases. Izvestia Acad Sci USSR, 54, 445-449, 1990.

17. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel. Replication infidelity via a mismatch with Watson-Crick geometry. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 1862–1867, 2011.

18. W. Wang, H.W. Hellinga, L.S. Beese. Structural evidence for the rare tautomer hypothesis of spontaneous mutagenesis, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 108, 17644-17648, 2011.

### Grebneva H.A. SEMIEMPIRICAL POTENTIAL FUNCTION OF TOLPYGO AND GREBNEVA CAPABLE OF DESCRIBING HYDROGEN BONDS WITH DIFFERENT LENGTHS

To substantiate the mechanism of the formation of rare tautomeric forms of DNA bases, K. B. Tolpygo and I performed several cycles of quantum mechanical calculations to study the properties of excited hydrogen bonds in DNA. We have developed a semi-empirical potential function for hydrogen bonds, valid for different hydrogen bond lengths. This allowed us to study the various properties of excited hydrogen bonds in DNA. These results served as a quantum-mechanical foundation for substantiating the polymerase-tautomeric models of ultraviolet mutagenesis, radiation-induced bystander

---

*effects and radiation-induced genome instability. Experimental data confirm the polymerase-tautomeric models of Grebneva.*

**Key words:** *mutagenesis, radiation-induced bystander effects, radiation-induced genomic instability, rare tautomeric forms of DNA bases, polymerase paradigm, tautomeric model, polymerase-tautomeric model.*

**Гребнева Елена Анатольевна** – старший научный сотрудник Донецкого физико-технического института имени А. А. Галкина.

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

**Grebneva Helen** – Senior researcher of the Donetsk physics and technology institute named after A. A. Galkin.

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

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.911

## МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ И $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Назаренко А.В., Резниченко Л.А.

## MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF BINARY SYSTEMS $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ AND $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Zubarev J.Y., Shilkina L.A., Nazarenko A.V., Reznichenko L.A.

В данной работе представлены результаты исследования электропроводности и микроструктуры сегнетокерамик на основе ниобатов натрия и пирониобатов кальция, стронция. Выявлена связь между морфологией, размером кристаллитов и удельной электропроводностью объектов.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, керамические материалы, твердые растворы, бинарная система, слоистые перовскитоподобные соединения.

**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 [1,2]. 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 [3,4]. Перспективность слоистых сред для указанных применений обусловлена кристаллохимической спецификой их строения. В [5] отмечается, что ионообменные свойства, обуславливаются высокой подвижностью межслоевых катионов. Этот факт позволяет в широких пределах варьировать состав подобных соединений и влиять тем самым на их электропроводность. Слоистые оксиды образуют объекты с наноструктурным масштабом зеренного ландшафта и для них можно ожидать снижение вероятности рекомбинации электронов и дырок, индуцированных в полупроводниковом материале при действии света.

В данной работе исследуется микроструктура и электропроводность твердых растворов (ТР) бинарных систем  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  с  $(0,00 \leq x \leq 1,00)$ .

**Методы получения и исследования объектов.** Образцы изготовлены методом твердофазной реакции с последующим спеканием по обычной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовались  $\text{NaNHCO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  с содержанием основного вещества не ниже, чем 99.9 %. Синтез проводили в два этапа с промежуточным помолом образцов. Температура первого синтеза  $T_1=1220\text{-}1250\text{K}$ , второго –  $T_2=1370\text{-}1620\text{K}$  (в зависимости от состава), время изотермической выдержки  $\tau_1=\tau_2=4$  часа. Спекание проводили при  $T_{\text{СП}}=1560\text{K}$  в течении 3ч.

Рентгенографическое исследование выполнялось на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение). Микроструктуру ТР исследовали на сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700. Исследование электропроводности осуществляли на измерителе высокого напряжения Agilent 4339В в интервале температур  $300\div 950\text{K}$ .

**Экспериментальные результаты.** Для ТР обеих систем с большим содержанием  $\text{NaNbO}_3$  ( $x < 0.25$ ) характерна кубическая форма кристаллитов, размер которых растет с повышением  $x$ . (рис. 1, 2). При  $x > 0.20$  изометрический тип структуры, характерный перовскиту, сменяется дендрическим (рис. 3-6), при этом в диапазоне  $0.25 \leq x \leq 0.65$  встречаются как кристаллиты стержнеобразной формы, так и пластинчатые включения (рис. 3, 4).

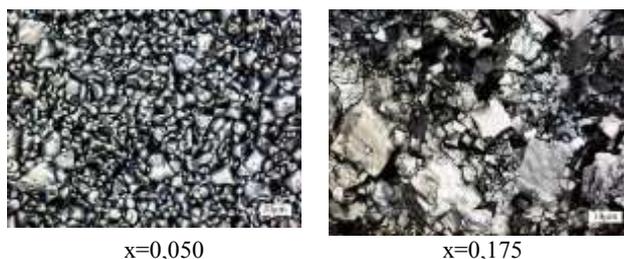


Рис. 1. Микроструктура ТР  $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Увеличение 3000

Указанную область можно назвать переходной между перовскитовой и слоистыми структурами чистых пирониобатов кальция и стронция. Близость к границе смены фаз оказывает существенное влияние на реакционную способность соединений уже на этапе синтеза в результате проявления эффекта Хэдвалла (повышенная реакционная способность в момент или в результате различного рода перестроек (превращений) структуры). Сильное различие в характере зернового ландшафта видно в сравнении с фрагментами микроструктур объектов в интервале  $0.7 \leq x \leq 1.0$ , где кристаллиты большей частью имеют стержнеобразную форму с плотной упаковкой (рис. 5, 6).

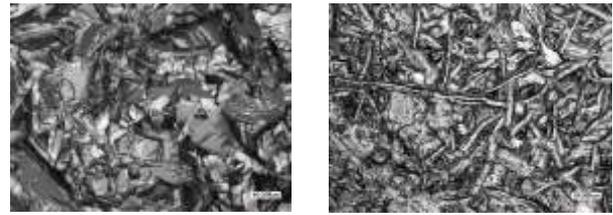


Рис.6. Микроструктура TP (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Увеличение 3000

Такие особенности микроструктуры объектов согласуются с результатами исследования удельной электропроводности,  $\sigma$  (рис. 7, 8).

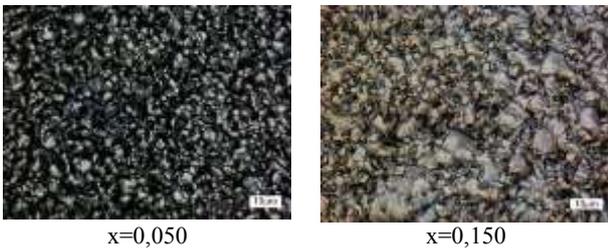


Рис.2. Микроструктура TP (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Увеличение 3000

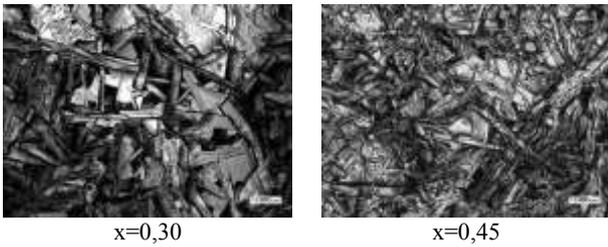


Рис.3. Микроструктура TP (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Увеличение 3000

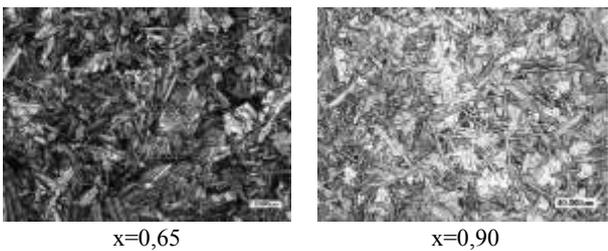


Рис.4. Микроструктура TP (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Увеличение 3000



Рис.5. Микроструктура TP (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Увеличение 3000

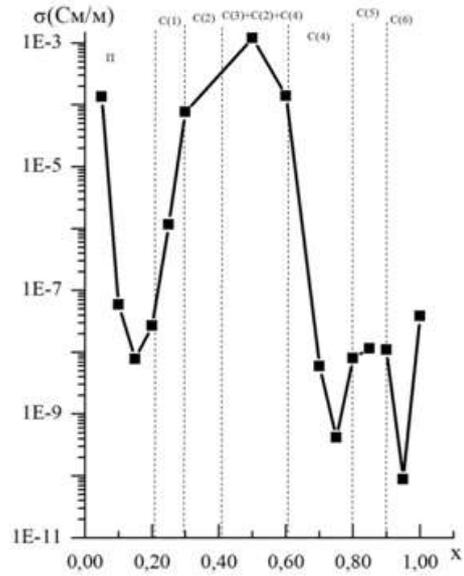


Рис.7. Зависимость логарифма удельной электропроводности от концентрации x для (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

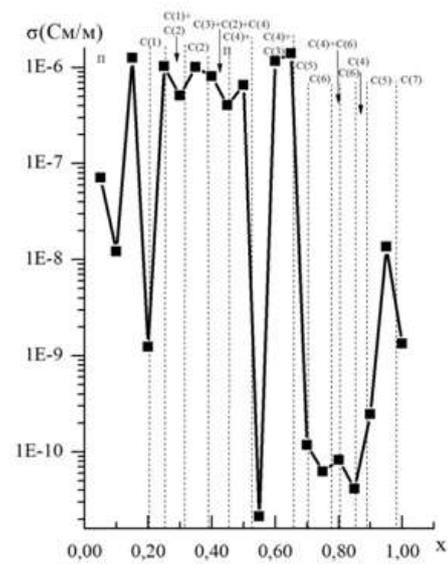


Рис.8. Зависимость логарифма удельной электропроводности от концентрации x для (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Рост размеров зерен в перовскитовой области (вместе с  $x$ ) приводит к снижению  $\sigma$  вследствие уменьшения подвижности носителей зарядов по поверхностям кристаллитов. В интервале указанной выше переходной области  $\sigma$  увеличивается. Причиной этого является повышенная реакционная способность ТР с сосуществующими перовскитовой и слоистой фазами и, как следствие, избыточность носителей зарядов. При этом игольчатые кристаллиты могут служить своеобразными «проходами» между громоздкими плитообразными кристаллитами. Снижение  $\sigma$  в области  $0.7 \leq x \leq 1.0$  обусловлено уменьшением поверхностных электронных состояний.

**Выводы.** Таким образом, изучение микроструктуры ТР исследуемых бинарных систем позволило установить корреляции «зеренное строение – электропроводность», что необходимо принимать во внимание при конструировании различного рода устройств, где используются описанные объекты.

*Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 и № 16.3871.2017/4.6 при финансовой поддержке Минобрнауки России. Использовано оборудование Центров 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 сегнетопьематериаловедения на рубеже тысячелетий // Труды первого международного междисциплинарного симпозиума «Бесвинцовая сегнетопьематериаловедения и родственные материалы: получение, свойства, применение (Ретроспектива – Современность – Прогнозы)» («LFFC - 2012»). Ростов-на-Дону - р. Лоо. 3-7 сентября 2012. С. 9-19.
2. Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко Бесвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. // Труды Второго международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFFC-2013»). Ростов-на-Дону – Туапсе 2-6 сентября ., 2013 Т. 1. В. 2 С.52-64.
3. 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. В.4. С548-551.
4. 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  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Tl}_3\text{O}_{10}$  (A=Li, Na, K; Ln=La, Nd) // Журнал общей химии 2012. Т.82. В.7. 1064-1070.
5. 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. С.п.Б 2012. 20с.

#### References

1. L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko. The development of lead-free ferroelectric materials at the turn of the millennia //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. 9-19.
2. L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko Lead-free ferroelectric ceramics based on alkali metal niobates: history, technology, 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)» («LFFC-2013»). Rostov-on-Don, Tuapse. 2013 Vol. 2. I. 1 52-64.
3. I.A. Rodionov O.I. , Silyuk, I.A. Zvereva. The study of the photocatalytic activity of layered oxides of titanates  $\text{NaNdTiO}_4$ ,  $\text{LiNdTiO}_4$  and  $\text{HNdTiO}_4$  // Journal of General Chemistry. 2012. Т.82. Issue 4. 548-551.
4. I.A. Rodionov, O.I. Silyuk, T.D. Utkina, M.V. Chislov, Y.P. Sokolov, I.A. Zvereva. Photocatalytic properties and hydration of layered perovskite-like titanates  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Tl}_3\text{O}_{10}$  (A=Li, Na, K; Ln=La, Nd) // Journal of General Chemistry. 2012. Т.82. Vyp.7. 1064-1070.
5. Rodionov I.A.. 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. p20.

**Zubarev J.Y., Shilkina L.A., Nazarenko A.V., Reznichenko L.A. MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF BINARY SYSTEMS (1-X)  $\text{NaNBO}_3\text{-XCA}_2\text{NB}_2\text{O}_7$  AND (1-X)  $\text{NaNBO}_3\text{-XSR}_2\text{NB}_2\text{O}_7$**

*This paper presents the results of studies of the electrical conductivity and microstructure of ferroelectric ceramics based on sodium niobates and calcium and strontium pyroniobates. The connection between the morphology, the size of the crystalline and the specific electrical conductivity of objects is revealed.*

**Keywords:** ferroelectrics, ceramic materials, solid solutions, binary system, layered perovskite-like compounds.

**Зубарев Ярослав Юрьевич**, аспирант, физический факультет Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

**E-mail:** yzubarev@sfedu.ru

**Шилкина Лидия Александровна**, н.с. ОИМиНТ НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

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

**Назаренко Александр Владимирович** к.ф.-м.н., Лаборатория механики активных материалов, ЮНЦ РАН

**E-mail:** avnazarenko1@gmail.com

---

**Резниченко Лариса Андреевна**, д.ф.-м.н., проф.,  
зав. ОИМиНТ НИИ физики Южного федерального  
университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** lareznichenko@sfedu.ru

**Zubarev Jroslav** graduate student, Faculty of Physics  
of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** yzubarev@sfedu.ru

**Shilkina Lidiya** Researcher, Research Institute of  
Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru

**Nazarenko Alexandr** Canditate of Physics and  
Mathematics, Mechanics of Active Materials Laboratory, SSC  
RAS  
**E-mail:** avnazarenko1@gmail.com

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.9

## САМОРЕГУЛИРОВАНИЕ ДАЛЬНЕГО, МЕЗОСКОПИЧЕСКОГО И БЛИЖНЕГО ПОРЯДКОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИТА Cu-NbTi

Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Белоусов Н.Н.

### SELF-REGULATION OF FAR, MESOSCOPIC AND NEAR ORDERS DURING INTENSIVE DEFORMATION OF A COMPOSITE Cu-NbTi

Samoilenko Z.A., Ivakhnenko N.N., Pushenko E.I., Belousov N.N.

*В процессе многократных циклов термообработок и интенсивной пластической деформации из композиции Cu-NbTi был получен высокопрочный гетерофазный сплав, обладающий сверхпроводящими свойствами. Рентгеноструктурные исследования показали, что полученный материал обладает новой ненапряженной, релаксированной структурой в виде самосогласованных, диффузионно локально легированных, разноразмерных атомных групп с дальним (кристаллиты), мезоскопическим (кластеры) и ближним атомным порядком, с дефектной аморфизированной структурой.*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, кластеры, сверхпроводник, гетерофазный сплав, аморфизация структуры.

**Введение.** Особый интерес в плане субструктурного упрочнения представляют композиции с упрочняющей фазой из сплава стареющего типа, Cu-NbTi [1]. Прочность NbTi волокон может достигать высоких значений, близких к теоретической. Такое состояние обеспечивает наноструктура, сформированная в процессе интенсивной пластической деформации сплава совместно с его многостадийной термической обработкой.

Целью работы является исследование многослойных композитных материалов, в которых микро- и нанометровыми элементами выступают слои металла.

**Эксперимент.** После многократных циклов термообработок и деформирования сплава удается выделить достаточное количество  $\alpha$ -Ti-фазы (20...30 об.%) с поперечным размером 70...160 нм [2]. Для дальнейшего измельчения гетерофазной структуры и повышения плотности критического тока NbTi-сверхпроводник волочат с коэффициентом обжатия ~ 100. При этом  $\alpha$ -Ti-частицы уплощаются вплоть до толщин 1...5 нм (рис. 1).

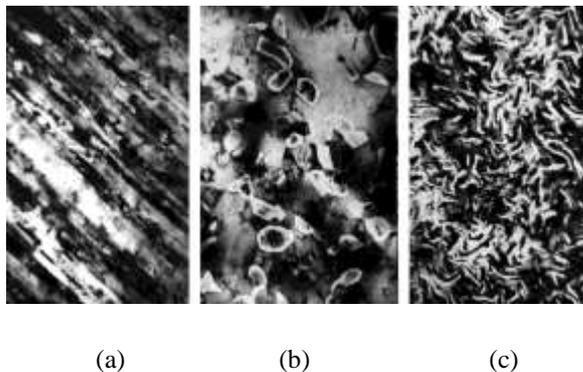
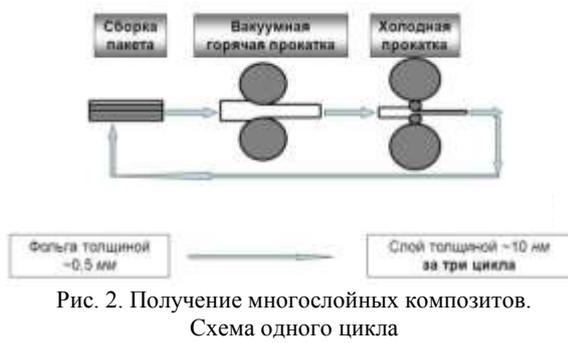


Рис. 1. Микроструктура деформированного Nb-Ti сплава (а), деформированного и отожженного (b) и деформированного и отожженного и вновь деформированного (с), ув.30000

Таким образом, упрочняющее волокно композиции Cu-NbTi само является сложной композицией и, как показывает эксперимент, имеет очень высокую прочность [1 - 3].

Для получения многослойных многокомпонентных материалов разработана технология повторяющейся пакетной прокатки. В начале каждого цикла собирается многослойный пакет, который подвергается сначала прокатке на вакуумном прокатном стане с предварительным нагревом, после чего пакет сваривается, превращаясь в монолитную заготовку, и затем прокатывается при комнатной температуре до ленты тонкого сечения. В каждом из последующих циклов пакеты собираются уже из многослойных фольг после предыдущего цикла. Таким образом, отдельная фольга претерпевает колоссальную суммарную деформацию (рис. 2).



С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены исследования структуры композита Cu-NbTi. Использовалось длинноволновое G $\alpha$  излучение с V-фильтром и фотометод. [4, 5].

**Результаты и обсуждение.**

Серия образцов Cu-NbTi, полученная при P=1 МПа.

На рис. 3(a), в углах  $\Theta=29-37^\circ$  линия (111)-Cu узкая, интенсивная, характеризует совершенство структуры в этих плоскостях Cu; линия (110)-Nb узкая, средней интенсивности, а (101)-Ti слабая, отдельная, что указывает на слабое взаимодействие Cu, Nb и Ti в перечисленных группах плоскостей.

максимумами, что означает проявление дефектности в этих семействах плоскостей с локальным легированием Cu-и Nb-плоскостей атомами Ti, что следует из расположения и формы соседних линий.

На рис. 3(b), в углах  $\Theta=(28-35)^\circ$ , в семействе плотноупакованных плоскостей (110)-Nb, (101)-Ti, (111)-Cu, проявляется взаимодействие кристаллических Nb и Cu через мезоскопический Ti, на что указывает формирование единой дифракционной аморфно-кристаллической группы из линий и гало. В больших углах  $\Theta=(55-80)^\circ$  дифракционные отражения от так называемых «косых плоскостей» с элементарной кубической ячейкой имеют вид диффузных полос – гало, что указывает на измельчение атомного порядка от дальнего до наноразмерного масштаба, при сравнении межатомного взаимодействия Ti, Nb и Cu.

В промежуточных углах  $\Theta=(35-55)^\circ$  наблюдается диффузная полоса со слабыми флуктуационными максимумами, от образующейся новой мелкой кристаллической структуры низкой симметрии (типа простой кубической решетки).

Серия образцов Cu-NbTi, полученная при P=2 МПа.

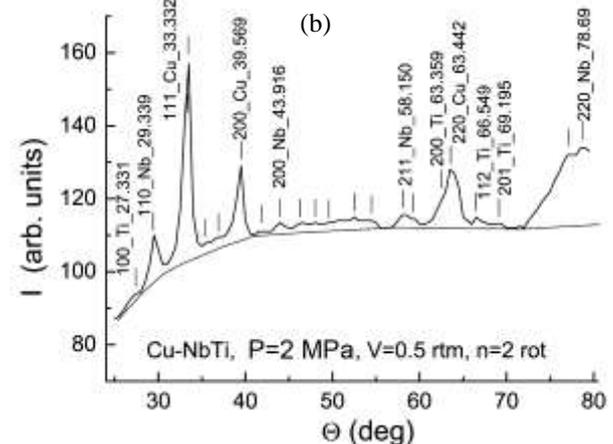
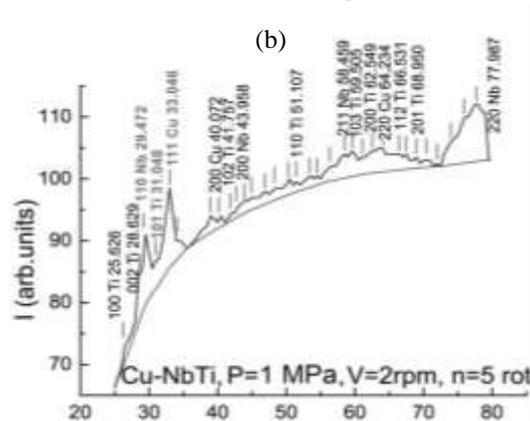
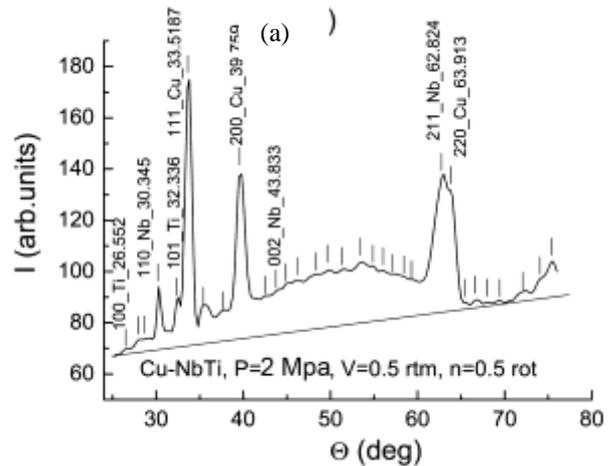
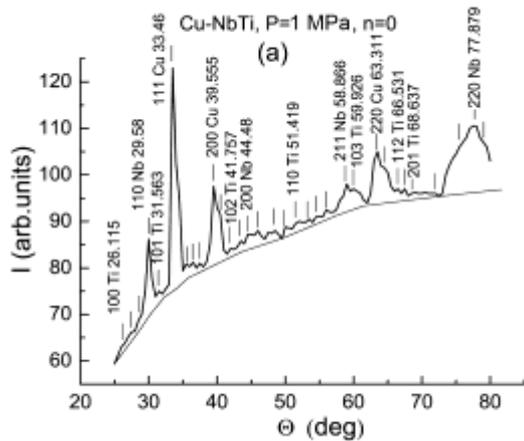


Рис. 3. Дифракционная картина от Cu-NbTi, P=1 МПа.

В углах  $\Theta=37-80^\circ$  (рис. 3a) линии (200) и (220)-Cu, а также (211) и (220)-Nb и (102), (103), (201)-Ti асимметричные, с наплывами или с уплощенными

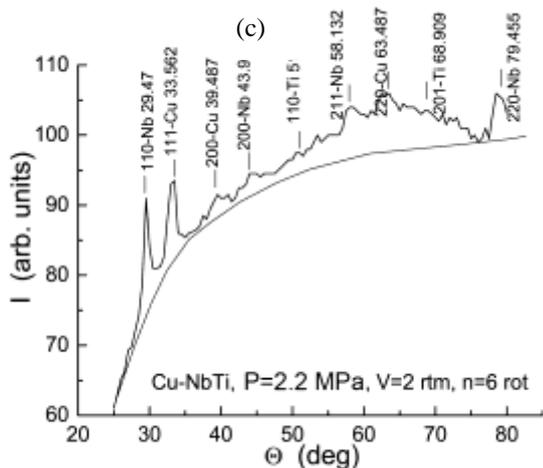


Рис. 4 (а, b, c). Дифракционные картины от образца Cu-NbTi, P=2 МПа

На рис. 4(a) наряду с интенсивными Дебаевскими линиями от кристаллической структуры с дальним атомным порядком в интервале углов  $\Theta=(26-66)^\circ$  видна область в виде размытого максимума диффузного когерентного рассеяния рентгеновских лучей, что указывает на присутствие мелкодисперсной аморфизированной фракции.

На рис. 4(b), структура более упорядоченная, чем в предыдущем образце. Выявился яркий широкий максимум от плоскостей (220) Nb, формируются объединенные группы из близко расположенных плоскостей Ti, Nb и Cu в средних углах  $\Theta=(60-70)^\circ$  и менее явно в малых углах. При этом высокая пластичность меди, как показывает изменяющаяся форма Cu- и соседних с ней Ti- и Nb-максимумов, играет активную роль в процессе перемешивания этих элементов в соседних слоях.

На рис. 4(c) видно, что получена идеально периодическая наноразмерная композиция из Nb, Cu и Ti. При этом выделяется примерно равнозначной интенсивностью группа основных плоскостей (111) Cu и основных плоскостей (110) Nb, легированные Ti, о чем свидетельствует асимметричная форма склонов и размытые основания указанных линий. Состояния кристаллографических наноразмерных группировок плоскостей (200) Cu, (200) Nb, (110) Ti, (211) Nb, (220) Cu, (201) Ti и (220) Nb аморфизированы. Объемная доля некогерентно рассеивающих атомов превышает объемную долю когерентно рассеивающих атомов,  $I_{\text{incoh}} \gg I_{\text{coh}}$ , что свидетельствует об аморфизации структуры.

Серия образцов Cu-NbTi, полученная при P=3 МПа

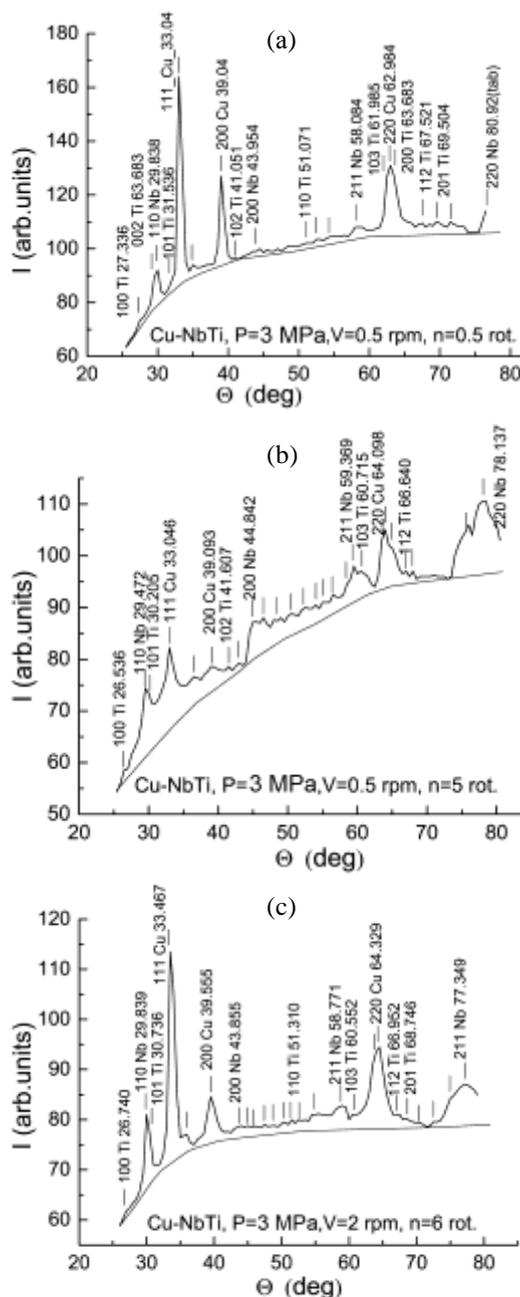


Рис. 5(a,b,c). Дифракционная картина от Cu-NbTi, P=3 МПа

На рис. 5(a) видно формирование двух структурных групп. Одна в интервале углов  $\Theta=(67-77)^\circ$ , с центром из семейства плоскостей (220) Cu в окружении из близких по расположению плоскостей Ti и Nb. При этом уширение линии Cu и слияние с ней линий Ti означают взаимопроникновение атомов этих элементов в соседние плоскости. Другая группа расположена при  $\Theta=(27-45)^\circ$  с центральным семейством плоскостей (111) Cu, проявляющихся на в виде яркой узкой линии, указывающей на сохранение дальнего атомного порядка в этих плоскостях Cu. Изменение формы видно в размытии оснований линий всей группы.

На рис. 5(b) наблюдаются три аморфно-кристаллические структурные группы:

При  $\Theta=(25-43)^\circ$ , на основе базисных плоскостей (110) Nb, (101) Ti и (111) Cu с участием других химических элементов из соседних плоскостей формируется мелкодисперсная группа с выраженным дальним атомным порядком, и аморфизированными прослойками между крупными группами Cu и (Nb+Ti).

В углах  $\Theta=(43-68)^\circ$ , флуктуационные максимумы от группировок плоскостей (200) и (211) Nb, (103) и (112) Ti и (220) Cu и новых плоских групп слоев метастабильной многокомпонентной фазы более низкой симметрии. Чрезвычайно дефектная мелкокристаллическая расслоившаяся структура из легированных плоскостей (220) Nb.

На рис.5(с) получена малая интенсивность фона и большая интенсивность от плоскостей (111) Cu, (220)-Cu указывают на релаксированное состояние атомного порядка в материале. В углах,  $\Theta=(29-37)^\circ$ , линия от плоскостей (111) Cu узкая, интенсивная, характеризует совершенство дальнего порядка в плоскостях, по крайней мере в центральной группе этих плоскостей. От плоскостей (110) Nb и (101) образовалась общая линия, что указывает на смешивание Ti и Nb в плоскостях с близкими межплоскостными расстояниями в процессе интенсивной деформации. В углах,  $\Theta=(37-61)^\circ$ , линия (200) Cu слабой интенсивности, что означает напряжения III-рода, смещения атомов из узлов решетки. Видна целая полоса слабых по интенсивности флуктуационных диффузных максимумов от новой фазы низкой интенсивности.

В углах ( $\Theta=61-80)^\circ$ , широкие максимумы от плоскостей (220) Cu и (220) Nb, с наплывами на склонах и у подошвы линий, указывают на дефектность этих групп плоскостей в виде расслоений на сжатые и растянутые области и присутствие «чужих» элементов, легирующих основной состав указанных плоскостей.

#### Выводы.

Получена новая структура, ненапряженная, релаксированная модернизированная по составу элементов, разноразмерная, с дальним, мезоскопическим, постепенно переходящим в ближний атомный порядок с дефектной структурой, межкластерные аморфизированные области. В исследованных образцах выявляется новое структурное состояние в виде периодических флуктуационных максимумов в средних углах дифракционной картины, похожее на образование новой метастабильной наноразмерной фазы. Полученное структурное состояние композита характеризует его как высокопрочный сверхпроводник.

#### Литература

1. Черный О.В. О разработках Nb-Ti-сверхпроводников с высоким значением  $J_c$ , проводимых в ННЦ ХФТИ / О.В. Черный // ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». – 1999. – Вып. 1(9) – С. 93-102.

2. Андриевская Н.Ф. Электронномикроскопическое изучение структуры Cu-NbTi проволоки / Н.Ф. Андриевская, О.В. Черный, Г. Ф. Тихинский // Физика прочности композиционных материалов: Сборник. Л.: Академия Наук СССР. – 1980. – С.160-164.

3. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров // Логос, М. – (2000). – 272 с.

4. Самойленко З.А. Процессы самоорганизации структуры в  $Cu_{60}Fe_{40}$  композите при деформационно-термическом воздействии / З.А. Самойленко, Н.Н. Белоусов, Н.Н. Ивахненко, Е. И. Пушенко, В. Н. Варюхин // ФТТ. – 2014. – Т 56. – № 6. – С. 1186-1191.

5. Самойленко З.А. Эволюция структуры порошковой смеси  $Cu_{60}Fe_{40}$  при увеличении логарифмической деформации / З.А. Самойленко, Н.Н. Белоусов, Н.Н. Ивахненко, Е. И. Пушенко // ПЖТФ. – 2009. – Т. 79. – № 10. – С. 151-155.

#### References

1. Cherny O.V. On the Development of Nb-Ti Superconductors with High  $J_c$  Conducted at the NSC KIPT / O.V. Cherny // VANT. Series: "Vacuum, pure materials, superconductors". – 1999. – Vol. 1 (9) – p. 93-102.

2. Andrievskaya N.F. Electron microscopic study of the structure of Cu-NbTi wires / N.F. Andrievskaya, O.V. Cherny, G.F. Tikhinsky // Fiz. Durability of composite materials: Collection. L.: USSR Academy of Sciences. – 1980. – p.160-164.

3. Valiev R.Z. Nanostructured materials obtained by intensive plastic deformation / R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov // Logos, M. – (2000). – 272 s.

4. Samoylenko Z.A. Processes of self-organization of the structure in the  $Cu_{60}Fe_{40}$  composite under deformation-thermal effect / Z.A. Samoylenko, N.N. Belousov, N.N. Ivakhnenko, E.I. Pushenko, V.N. Varyukhin // FTT. – 2014. – Т 56. – № 6. – p. 1186-1191.

5. Samoylenko Z.A. Evolution of the structure of the  $Cu_{60}Fe_{40}$  powder mixture with an increase in the logarithmic strain / Z.A. Samoylenko, N.N. Belousov, N.N. Ivakhnenko, E.I. Pushenko // PZhTF. – 2009. – Т. 79. – № 10. – p. 151-155.

**Samoilenko Z.A., Ivakhnenko N.N., Pushenko E.I.,**

**Belousov N.N.**

#### SELF-REGULATION OF FAR, MESOSCOPIC AND NEAR ORDERS DURING INTENSIVE DEFORMATION OF A COMPOSITE Cu-NbTi

*In the process of multiple cycles of heat treatment and severe plastic deformation, a high-strength heterophase alloy with superconducting properties was obtained from the composition Cu-NbTi. X-ray diffraction studies showed that the material obtained has a new unstressed, relaxed structure in the form of a self-consistent, diffusion locally doped, different-sized atomic groups with a far (crystallites), mesoscopic (clusters) and short-range atomic order, with a defective amorphized structure.*

**Keywords:** X-ray structural analysis, clusters, superconductor, heterophase alloy, amorphization structure.

**Самойленко Зинаида Андреевна**, доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина.

**Ивахненко Наталья Николаевна**, кандидат физ.-мат. наук, младший научный сотрудник ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина, доцент кафедры высшей и прикладной математики ГО ВПО ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского.

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

**Белоусов Николай Николаевич**, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ГУ ДонФТИ им. А.А. Галкина.

**Samoilenko Zinaida Andreevna**, doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher GU DonFTI them. A.A. Galkina

**Ivakhnenko Natalya Nikolaevna**, candidate of Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher GU DonFTI them. A.A. Galkina. Associate Professor at the Department of Higher and Applied Mathematics GO VPO DonNUET them. M. Tugan-Baranovsky, st. School, 31, Donetsk

**Pushenko Ekaterina Ivanovna**, Lead Engineer GU DonFTI them. A.A. Galkina

**Belousov Nikolai Nikolaevich**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher GU DonFTI them. A.A. Galkina.

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 539.23, 539.216.2

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК  $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$  (SBN-50) НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ  $Al_2O_3$  (001) И  $MgO$  (001)****Кара-Мурза С.В., Жидель К.М., Корчи́кова Н.В., Павленко А.В., Тихий А.А.****SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF  $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$  (SBN-50) FILMS ON CRYSTALLINE SUBSTRATES  $Al_2O_3$  (001) AND  $MgO$  (001)****Kara-Murza S.V., Zhidel K.M., Korchikova N.V., Pavlenko A.V., Tikhii A.A.**

*Предложена и описана методика определения оптических параметров прозрачных тонкопленочных покрытий, нанесенных на прозрачные подложки, основанная на измерениях спектров оптического пропускания. Разработанная методика использована для исследования оптических свойств пленок  $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$  (SBN-50) на кристаллических подложках  $Al_2O_3$  и  $MgO$ . Установлено, что для SBN-пленок показатель преломления и его зависимость от длины волны практически не отличаются от таковых для монокристаллов.*

**Ключевые слова:** *спектрофотометрия, показатель преломления, коэффициент пропускания, дисперсия, интерференция, тонкие пленки.*

**Введение.** Целью работы является разработка методики определения оптических параметров прозрачных тонкопленочных покрытий, нанесенных на прозрачные подложки.

При изучении свойств тонкопленочных покрытий широко используются оптические методы, к которым, в первую очередь, относится исследование спектров оптического пропускания (отражения) в широком интервале длин волн.

В общем случае задача нахождения оптических параметров тонкопленочных покрытий (толщины пленки  $d$ , показателя преломления  $n$  и его дисперсии, коэффициента экстинкции  $k$ ) на прозрачных подложках не может быть решена лишь по результатам измерений спектра оптического пропускания [1-3]. Задача несколько упрощается при изучении свойств прозрачных пленок. Однако и в этом случае решение поставленной задачи с использованием значений измеренного коэффициента пропускания  $T$  системы пленка-подложка остается нетривиальной, т.к. связано с необходимостью нахождения корней громоздкого трансцендентного уравнения, в которое для каждой фиксированной длины волны входят две неизвестные искомые величины – толщина пленки и ее показатель преломления. Кроме того, в аналитическое выражение для коэффициента

пропускания, наряду с составляющими, связанными с многократными отражениями в пленке, входят и составляющие, обусловленные последующими отражениями в подложке, причем последние влияют на интенсивность прошедшего света, но не приводят к экспериментально наблюдаемой конструктивной интерференции [1,4]. В отдельных частных случаях задача нахождения оптических параметров тонкопленочного прозрачного покрытия может быть решена достаточно просто с использованием лишь результатов спектрофотометрических измерений. К таким случаям относятся прозрачные пленки, оптическая толщина которых  $nd$  больше или порядка половины длины волны.

В настоящей работе описываются частная методика расчетов толщины прозрачной пленки, показателя преломления и его дисперсии по данным измерений спектра оптического пропускания, а также результаты применения предложенной методики к определению оптических параметров пленок  $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$  (SBN-50), нанесенных на кристаллические подложки  $Al_2O_3$  (001) и  $MgO$  (001).

**Объекты исследований.** Газоразрядное RF-напыление пленок SBN на предварительно подготовленную под гетероэпитаксиальное осаждение подложку  $Al_2O_3$  (плоскость (001), толщина – 0.43 мкм, производитель «MONOCRYSTAL», г. Ставрополь) на установке для осаждения наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов «Плазма 50СЭ» по аналогии с [7, 8]. Керамическая мишень стехиометрического состава  $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$  была изготовленная в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ.

Спектры пропускания снимались в диапазоне длин волн 200 – 1000 нм при комнатной температуре спектрофотометром Shimadzu UV-50.

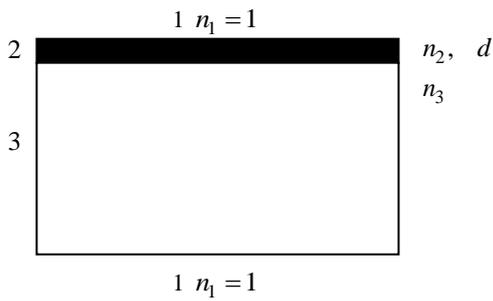


Рис. 1. Система пленка-подложка

**Метод обработки спектров пропускания.** На рис.1 схематически представлена система пленка-подложка с соответствующими обозначениями.

Рассмотрим влияние подложки на величину коэффициента пропускания  $T$ . Известно [1,4], что усредненный по всем возможным фазам коэффициент пропускания прозрачной пластины макроскопической толщины

$$T_0 = \frac{1-R}{1+R}, \quad (1)$$

где  $R$  - коэффициент отражения на границах между материалом пластины и обрамляющей средой. На практике часто [1-3] многократными отражениями пренебрегают и рассматривают лишь одно отражение на нижней границе пластины. Такой подход приводит к приближенному значению [2]

$$T_0^{(np)} = (1-R)^2. \quad (2)$$

Сравнение выражений (1) и (2) показывает, что ошибка в вычислении коэффициента пропускания по точной и приближенной формулам составляет величину  $\gamma = R^2$ , которая не превышает (1-2)% для прозрачных сред. Поэтому оптическое пропускание системы пленка-подложка можно рассматривать как два последовательных процесса:

1 - прохождение электромагнитной волны из полубесконечной среды 1 в полубесконечную среду 3;  
2 - прохождение волны, интенсивность которой определяется интенсивностью в среде 3, из этой среды в среду 1.

Это позволяет представить коэффициент пропускания системы пленка подложка (обрамляющая среда - воздух) в виде:

$$T = T_{123} \cdot T_{31}, \quad (3)$$

где [1, 3]

$$T_{123} = n_3 \frac{(t_{12}t_{23})^2}{1 + (r_{12}r_{23})^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\delta}, \text{ а}$$

$$T_{31} = (1-R_{13}) = \frac{1}{n_3} t_{31}^2. \quad (4)$$

Такой подход позволяет определять величину  $T_{123}$  и тогда, когда обратная поверхность подложки не является зеркальной. В этом случае, измеряя коэффициент пропускания подложки  $T_s$ , можно определить  $T_{31}$  как  $T_s/(1-R_{13})$ , а для системы пленка-подложка принять

$$T_{123} = \frac{T}{T_s} (1-R_{13}), \quad (5)$$

где  $T$  - измеренный коэффициент пропускания всей системы.

В выражениях (4)  $t_{12}, t_{23}, t_{31}, r_{12}, r_{23}$  - френелевские амплитудные коэффициенты пропускания и отражения на соответствующих границах, а

$$2\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d. \quad (6)$$

Коэффициенты Френеля для нормального падения электромагнитной волны

$$t_{12} = \frac{2}{1+n_2}, \quad t_{23} = \frac{2n_2}{n_2+n_3}, \quad t_{31} = \frac{2n_3}{n_3+1}, \quad (7, \text{ а})$$

$$r_{12} = \frac{n_2-1}{1+n_2}, \quad r_{23} = \frac{n_3-n_2}{n_2+n_3}, \quad r_{31} = \frac{1-n_3}{n_3+1}. \quad (7, \text{ б})$$

Из (4) следует, что в точках интерференционных экстремумов

$$\cos 2\delta = \pm 1 \text{ и } \sqrt{T} = \frac{t_{12}t_{23}t_{31}}{1 \pm r_{12}r_{23}}. \quad (8)$$

Так как для пленок SBN-50 на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в области прозрачности  $n_3 \approx 1,77$ ) и  $\text{MgO}$  (в области прозрачности  $n_3 \approx 1,737$ ) значение показателя преломления не может сильно отличаться от значения показателя преломления монокристалла  $n_o = 2,3$  и коэффициент  $r_{12} > 0$ , то  $n_2 > n_3$ . Поэтому интерференционному максимуму в выражениях (8) отвечает знак (+), а минимумам - знак (-). С учетом (7а-б) окончательно расчетные формулы для определения показателя преломления пленки в точках экстремумов  $n_2(\lambda_{extr})$  принимают вид:

$$\sqrt{T_{\max}} = \frac{4n_3}{(n_3+1)^2} \text{ и } \sqrt{T_{\min}} = \frac{4n_2n_3}{(n_2^2+n_3)(n_3+1)} \quad (9)$$

Как видно из этих соотношений, по минимумам пропускания можно определить  $n_2$  на соответствующих длинах волн и найти толщину пленки  $d$  из условия  $\cos 2\delta = -1$  при известном порядке интерференции  $m$ . На максимумах пропускания наблюдается просветление пленки, коэффициент пропускания не зависит от показателя преломления материала, но он может быть вычислен из условия  $\cos 2\delta = 1$  с использованием уже найденных значений  $n_2$  и  $d$ . Для нахождения толщины пленки в соответствии с (6) по известным значениям  $n_2$  на длине волны  $\lambda_1$  определяется порядок интерференции по формуле

$$m = \frac{n_2(\lambda_1)\lambda_2}{n_2(\lambda_2)\lambda_1 - n_2(\lambda_1)\lambda_2}, \quad (10)$$

где  $n_2(\lambda_2)$  - показатель преломления материала пленки на соседней длине волн в той же фазе.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Нами исследовались спектры оптического пропускания двух пленок SBN-50/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различной толщины (образцы 1, 2) и SBN-50/MgO (образец 3). На рис. 2 и рис. 3 в качестве примеров представлены спектры пропускания одной из пленок на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 1) и пленки на подложке MgO.

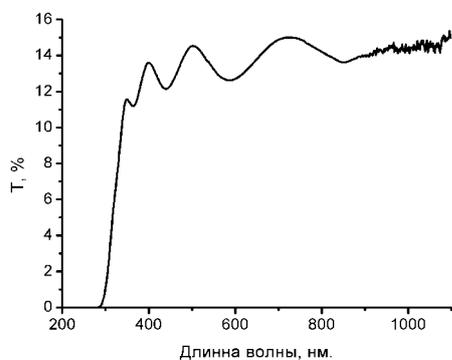


Рис. 2. Оптическое пропускание SBN-50/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 1)

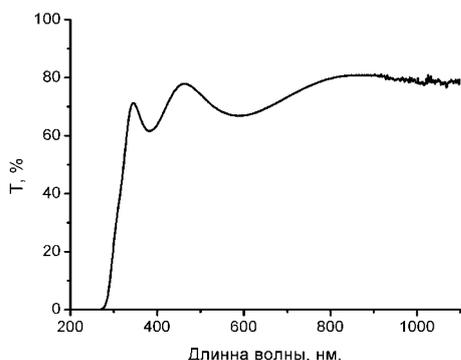


Рис. 3 Оптическое пропускание SBN-50/MgO (образец 3)

Как видно из рис. 2, пленка на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется низкими значениями коэффициент пропускания, что обусловлено матовой свободной поверхностью этой подложки.

Обработка спектров выполнялась в соответствии с описанной методикой. В результате такой обработки получены следующие значения толщины пленок: образец 1 – 316 нм, образец 2 – 320 нм, образец 3 – 190 нм. Результаты определения показателя преломления пленок и его дисперсии представлены графиком на рис. 4. На этом же графике показана теоретически рассчитанная дисперсия показателя преломления кристаллического Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [7]. Сравнение показывает хорошее согласие, что свидетельствует о достаточно высоком качестве исследованных пленок.

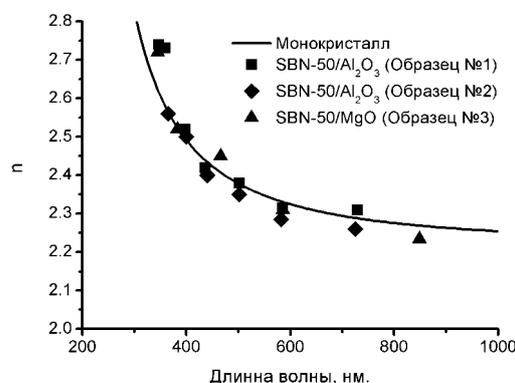


Рис. 4. Дисперсия показателей преломления плёнок в сравнении с теоретической кривой дисперсии кристаллического Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [7].

Более полная картина оптических свойств пленок SBN-50/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получена с привлечением эллипсометрических измерений [5-8]. Установлено [7], что на границе пленка-подложка переходный слой отсутствует, а на свободной поверхности пленки существует нарушенный слой толщиной 7 нм, коэффициент объемного заполнения которого материалом пленки составляет 0,65.

**Л и т е р а т у р а**

1. Ландсберг Г. С. Оптика // Г.С. Ландсберг. М.: Высшая школа, 2006. – 848 с.
2. Камраков Б. М., Шапочкин Б. А. // Измерение параметров оптических покрытий. – М.: Машиностроение, 1986.–136 с.
3. Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. – М.: «ФИЗМАТГИЗ», 1958. – 571 с.
4. Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. – М.: «Сов. радио», 1975. – 176 с.
5. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчилова, Ю.М. Николаенко, В.В. Фарапонов, И.В. Жихарев Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со сложной структурой // Оптика и спектроскопия, 2015, том 119, № 2, с. 282–286

6. Грицких В.А., Жихарев И.В., Кара-Мурза С.В., Корчи́кова Н.В., Николаенко Ю.М., Тихий А.А. Методы обработки результатов эллипсометрических измерений. // Труды 7-го международного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» Туапсе (16-21 сентября 2017), вып.7, с. 53-57

7. А.В. Павленко, С.В. Кара-Мурза, А.П. Ковтун, Н.В. Корчи́кова А.А. Тихий, Д.В. Стрюков. Структура и оптические характеристики пленок ниобатов бария-стронция. // Оптика и спектроскопия, 2019, т.126, № 5, с. 570-574.

8. V.A. Gritskih, K.M. Zhidel, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, T.V. Krasnyakova, A.A. Tichii, A.V. Pavlenko, B.A. Sevastianov, V.V. Burhovetskii. The Method of Detection Parameters of Transparent Films on Transparent Substrates Based on the Results of the Ellipsometric Measures. / Proceedings of the 2017 International conference on 'Physics, Mechanics of Neq Materials and their Applications/ NOVA, Chapter 40, p.283-289

#### Reference

1. Landsberg G.S. Optics / G.S. Landsberg. M. : Higher School, 2006. – 848 p.

2. Камраков ВМ, Шапочкин В. А. // Measurement of parameters of optical coatings. - М.: Mashinostroenie, 1986. – 136 p.

3. Rosenberg GV. Optics of thin-layer coatings. - М.: «FIZMATGIZ», 1958. – 571 p.

4. Rakov A.V. Spectrophotometry of thin-film semiconductor structures. - М.: «Sov. Radio», 1975. - 176 p.

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.

6. Gritsky V.A., Zhikharev I.V., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Nikolaenko Yu.M., Tikhii A.A. Methods for processing the results of ellipsometric measurements. // Proceedings of the 7th International Symposium "Physics of Surface Phenomena, Interfaces and Phase Transitions" Tuapse (September 16-21, 2017), issue 7, p. 53-57.

7. A.V. Pavlenko, S.V. Kara-Murza, A.P. Kovtun, N.V. Korchikova A.A. Tihij, D.V. Strjukov. Struktura i opticheskie karakteristiki plenok niobatov barija-stroncija. // Optika i spektroskopija, 2019, t.126, № 5, s. 570-574.

8. V.A. Gritskih, K.M. Zhidel, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, T.V. Krasnyakova, A.A. Tichii, A.V. Pavlenko, B.A. Sevastianov, V.V. Burhovetskii. The Method of Detection Parameters of Transparent Films on Transparent Substrates Based on the Results of the Ellipsometric Measures. / Proceedings of the 2017 International conference on 'Physics, Mechanics of Neq Materials and their Applications/ NOVA, Chapter 40, p.283-289.

**Kara-Murza S.V., Zhidel K.M., Korchikova N.V., Pavlenko A.V., Tikhii A.A.**  
**SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF**  
 **$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  (SBN-50) FILMS ON CRYSTALLINE**  
**SUBSTRATES  $Al_2O_3$  (001) AND  $MgO$  (001).**

*The method for determining the optical parameters of transparent thin-film coatings deposited on transparent substrates, using optical transmission spectra, has been proposed and described. This method based on use of positions of interference minima and maxima and allows*

*determining the value of refractive index of the film even when the opposite side of substrate has a diffusing surface. The proposed method was used to study the optical properties of  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  (SBN-50) films on crystalline substrates  $Al_2O_3$  and  $MgO$  obtained by gas-discharge RF deposition on the installation for deposition of nano-sized single-crystal films of complex oxides "Plasma 50SE". It was found that the refractive index and its dependence on wavelength for SBN films are almost the same as for single crystals.*

**Keywords:** spectrophotometry, refractive index, transmittance, dispersion, interference, thin films.

**Кара-Мурза Светлана Витольдовна** к.ф.-м.н., доц., доц. кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Жидель Карина Михайловна** ассистент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

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

**Корчи́кова Наталья Всеволодовна** старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**Павленко Анатолий Владимирович** к.ф.-м.н. ст.нс. Южного научного центра Российской академии наук.

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Тихий Александр Александрович** заведующий лабораторией кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко.

**E-mail:** ea0000ffff@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.

**Karina Mikhailovna Zhidel** Assistant of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

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

**Korchikova Natalia Vsevolodovna** Senior lecturer of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**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

**Tikhii Alexander Alexandrovich** Head of the Laboratory of the Department of Physics and Nanotechnology of the Luhansk Taras Shevchenko National University.

**E-mail:** ea0000ffff@mail.ru

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

Статья подана 14.04.2019

УДК 539.5

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Малашенко В.В.

## EFFECT OF MAGNETIC FIELDS ON MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS

Malashenko V.V.

*Теоретически проанализировано влияние магнитного поля на динамику дислокаций при низкотемпературной деформации металлов и сплавов. Показано, что магнитное поле может изменить как величину динамического предела текучести, так и характер его скоростной зависимости.*

**Ключевые слова:** дислокации, пластичность, магнитное поле, динамическое торможение.

**Введение.** Магнитное поле является важным фактором, способным существенно влиять на движение дислокаций, а, следовательно, и на механические свойства функциональных материалов, в том числе и немагнитных [1]. Влияние магнитного может проявляться, в частности, и при деформировании немагнитных металлов и сплавов в области низких температур ( $T < 25$  K) [2, 3]. При таких температурах фононные и магнитные механизмы теряют свою эффективность, и одним из доминирующих механизмов диссипации в металлах становится торможение дислокаций электронами проводимости. В работах [2, 3] было показано, что приложении сильного магнитного поля увеличивает силу электронного торможения в нормальных металлах примерно в  $\omega_H \tau$  раз ( $\omega_H$  – циклотронная частота,  $\tau$  – время свободного пробега электронов).

Существует, однако, еще один температурнонезависимый механизм диссипации дислокационной энергии, роль которого возрастает в области низких температур – торможение дислокации структурными дефектами, в частности, примесями и зонами Гинье-Престона, образующимися в сплавах в результате искусственного или естественного старения [4]. При высокой концентрации структурных дефектов характер динамического движения дислокаций определяется конкуренцией торможения этими дефектами и электронного торможения. Исследование низкотемпературной деформации в постоянном магнитном поле позволяет понять

некоторые специфические особенности деформационных процессов, в частности, природу возникновения скачков деформации, которые приводят к появлению сдвиговых полос на поверхности материала. Целью данной работы является теоретический анализ влияния постоянного магнитного поля на характер скоростной зависимости силы динамического торможения дислокаций в условиях низкотемпературной деформации.

### Изложение основных материалов.

Механические свойства кристаллов (пластичность, прочность и т.д.) в значительной степени определяются зарождением и перемещением по кристаллу дислокаций, а также их взаимодействием с другими структурными дефектами. Медленно движущиеся дислокации преодолевают встречающиеся на их пути потенциальные барьеры, созданные кристаллическими дефектами, с помощью термических флуктуаций. Если же кинетическая энергия движущейся дислокации превосходит высоту потенциального барьера, дислокация преодолевает его без помощи термических флуктуаций, совершая надбарьерное скольжение. Это так называемая динамическая область скоростей. Надбарьерное движение дислокаций реализуется при высокоскоростной деформации [5-7], либо при деформации в области низких температур [2,3]. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения [8-10]. Этот механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний. При определенных условиях на скоростной зависимости предела текучести металлов и сплавов появляется участок с отрицательным наклоном, что приводит к возникновению динамической неустойчивости дислокационного движения и является одной из

причин возникновения скачков пластической деформации.

В настоящей работе показано, что при низкотемпературной деформации такие скачки могут быть подавлены наложением постоянного магнитного поля.

Следует отметить, что количество работ по исследованию низкотемпературной пластичности, особенно экспериментальных, в том числе вышедших в течение последних лет, довольно велико, что продиктовано важностью решения данной проблемы как с фундаментальной точки зрения, так и плане создания новых образцов криогенной техники, работающей в условиях сверхнизких температур.

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.

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 алюминий-медных сплавах, где зоны Гинье-Престона имеют форму пластинок моноатомной толщины.

Уравнение движения дислокации может быть представлено в следующем виде

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

где  $\sigma_{xy}^d$  – компонента тензора напряжений, создаваемых точечными дефектами на линии дислокации,  $\sigma_{xy}^G$  – компонента тензора напряжений, создаваемых на этой линии зонами Гинье-Престона,  $B_e$  – константа электронного торможения.

Здесь, как и в работах [8–10], будем считать выполненным условие  $\left[ B_e bv / (mc^2) \right] \ll 1$ , позволяющее пренебречь влиянием константы  $B_e$  на

силу торможения дислокации структурными дефектами.

Воспользовавшись результатами теории динамического взаимодействия структурных дефектов [8–10], силу динамического торможения движущейся краевой дислокации дефектами вычислим по формуле

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

где  $\omega(q_z)$  – спектр дислокационных колебаний,

$\sigma_{xy}(\mathbf{q})$  – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, созданных дефектами,  $n$  – объемная концентрация дефектов.

Полная сила торможения дислокации точечными дефектами, зонами Гинье-Престона и электронами может быть представлена в виде суммы трех слагаемых

$$F = \frac{B_d v}{1 + \frac{v^2}{v_0^2}} + \frac{\lambda_G}{v_G + v} + B_e v \quad (4)$$

Здесь  $B_d$  – константа динамического торможения дислокации точечными дефектами.

Анализ полученного выражения показывает, что скоростная зависимость силы торможения дислокации может иметь два минимума и два максимума при выполнении следующих условий

$$B_d > B_e > B_d (b/R)^2 \quad (5)$$

График скоростной зависимости силы торможения при выполнении указанных условий имеет два участка с отрицательным наклоном, соответствующим снижению динамического предела текучести при повышении скорости пластической деформации. На этих участках возникает динамическая неустойчивость дислокационного движения, что приводит к появлению скачков пластической деформации.

Результаты исследований. Меняя величину постоянного магнитного поля, можно менять величину константы электронного торможения, тем самым устраняя участки отрицательной скоростной зависимости и подавляя вызванные ими скачки деформации. Величина критического магнитного поля, способного подавить эти деформационные скачки, определяется выражением

$$H_c = \frac{\alpha}{B_{el}(0)} \sqrt{n_0} \quad (6)$$

Здесь  $n_0$  – безразмерная концентрация точечных дефектов в сплаве,  $B_{el}(0)$  – константа электронного торможения при нулевом магнитном

поле,  $\alpha$  – величина, определяемая упругими константами материала.

В работе [11] обнаружено влияние постоянного магнитного поля на неустойчивость пластического течения (эффект Портевена-Ле Шателье) в закаленных кристаллах NaCl : Eu при комнатных температурах. Действие магнитного поля приводит к уменьшению предела текучести, снижению вероятности возникновения и амплитуды скачков пластической деформации, а также к хаотизации распределения скачков по величине. Полосы сдвига на поверхности кристаллов, деформированных в магнитном поле, образуются вдвое реже по сравнению с кристаллами, деформированными в отсутствие поля.

Принципиально важным достижением последних лет стало открытие резонансного магнитоэластического эффекта, который реализуется при магнитной обработке материалов в схеме электронного парамагнитного резонанса при одновременном действии двух скрещенных магнитных полей: постоянного и переменного [11]. Недавно резонансный магнитоэластический эффект был реализован в магнитном поле Земли на индивидуальных дислокациях в целом ряде веществ [11], что подтверждает важность изучения влияния магнитных полей, в том числе слабых, на механические свойства материалов.

**Выводы.** Магнитное поле является важным и эффективным инструментом влияния на механические свойства функциональных материалов, а эксперименты по низкотемпературному деформированию металлов и сплавов помогают глубже понять физическую сущность деформационных процессов, в том числе и тех, которые происходят в области комнатных температур. Изменяя величину магнитного поля, мы можем существенно изменять скоростную зависимость динамического предела текучести и подавлять области динамической неустойчивости, в результате чего могут быть устранены порожденные этой областью скачки пластической деформации.

#### Литература

1. Alshits V I, Darinskaya E V, Koldaeva M V, Kotowski R K, Petrzehik E A, Tronczyk P. Dislocation kinetics in nonmagnetic crystals: a look through a magnetic window // *Phys. Usp.* - 2017. - V.60.-P. 305–318.
2. Viguera E., A.A. Krokhin, T. J. McKrell, J. M. Galligan Broadening of the tilt-effect peak in the drag of dislocations in metals due to chaotic scattering of electrons // *Phil. Mag. A.* – 2001. – Vol. 81, № 1. – P. 137–144.
3. Kaganov M.I., Kravchenko Ya.V., Natsik V.D. Dislocation dragging by electrons in metals // *Sov. Phys. Usp.* - 1974. - V. 16.- P. 878–891.
4. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load // *Technical Physics.* -V. 62.- № 5.- P. 810-811.
5. Yanilkin A.V., Krasnikov V.S., Kuksin A.Yu., Mayer A. E. Dynamics and kinetics of dislocations in Al and

Al-Cu alloy under dynamic loading // *International Journal of Plasticity.* - 2014. -V. 55. -P. 94-107.

6. 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.

7. Smith R. F., J. H. Eggert, Rudd R. E., Swift D. C., Bolme C. A. High strain-rate plastic flow in Al and Fe Collins // *Journal of Applied Physics.*–2011. –V. 110. – P. 123515(1–11).

8. Malashenko V.V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer // *Modern Phys. Lett. B.* – 2009. – Vol. 23, № 16. – P. 2041–2047.

9. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load // *Technical Physics.* -V. 62.- № 5.- P. 810-811.

10. 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.

11. Dunin-Barkovskii L. R. Morgunov R. B. Tanimoto Y. The Influence of a Static Magnetic Field up to 15 T on the Manifestation of the Portevin–Le Chatelier Effect in NaCl : Eu Crystals // *Physics of the Solid State.*- 2005.- V. 47.- № (7). P.1282-1288.

#### References

1. Alshits V I, Darinskaya E V, Koldaeva M V, Kotowski R K, Petrzehik E A, Tronczyk P. Dislocation kinetics in nonmagnetic crystals: a look through a magnetic window // *Phys. Usp.* - 2017. - V.60.-P. 305–318.

2. Viguera E., A.A. Krokhin, T. J. McKrell, J. M. Galligan Broadening of the tilt-effect peak in the drag of dislocations in metals due to chaotic scattering of electrons // *Phil. Mag. A.* – 2001. – Vol. 81, № 1. – P. 137–144.

3. Kaganov M.I., Kravchenko Ya.V., Natsik V.D. Dislocation dragging by electrons in metals // *Sov. Phys. Usp.* - 1974. - V. 16.- P. 878–891.

4. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load // *Technical Physics.* -V. 62.- № 5.- P. 810-811.

5. Yanilkin A.V., Krasnikov V.S., Kuksin A.Yu., Mayer A. E. Dynamics and kinetics of dislocations in Al and Al-Cu alloy under dynamic loading // *International Journal of Plasticity.* - 2014. -V. 55. -P. 94-107.

6. 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.

7. Smith R. F., J. H. Eggert, Rudd R. E., Swift D. C., Bolme C. A. High strain-rate plastic flow in Al and Fe Collins // *Journal of Applied Physics.*–2011. –V. 110. – P. 123515(1–11).

8. Malashenko V.V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer // *Modern Phys. Lett. B.* – 2009. – Vol. 23, № 16. – P. 2041–2047.

9. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load // *Technical Physics.* -V. 62.- № 5.- P. 810-811.

10. 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.

11. Dunin-Barkovskii L. R. Morgunov R. B. Tanimoto Y. The Influence of a Static Magnetic Field up to 15 T on the Manifestation of the Portevin–Le Chatelier Effect in NaCl : Eu Crystals // *Physics of the Solid State.*- 2005.- V. 47.- № (7). P.1282-1288.

**Malashenko V.V.**

**EFFECT OF MAGNETIC FIELDS ON MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS**

*The effect of a magnetic field on the dislocation dynamics during low-temperature deformation of metals and alloys is analyzed theoretically. It is shown that the magnetic field can change both the magnitude of the dynamic yield strength and the type of its velocity dependence. The conditions for the existence of a region of dynamic instability are obtained. It is shown that the magnetic field can suppress the dynamic instability of the dislocation motion at low temperatures.*

**Keywords:** *dislocations, plasticity, magnetic field, dynamic drag*

**Малашенко Вадим Викторович**, доктор физ.-мат. наук, профессор, главный 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, chief researcher of the Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A.Galkin

**E-mail:** malashenko@fti.dn.ua

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

*Статья подана 23.03.2019*

УДК 538.913

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА ИНВЕРСИИ

Глезер А.М., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Захаров А.Ю., Томашевская Е.Ю.

## STRUCTURAL ORDER PARAMETER CHANGE AT PLASTIC DEFORMATION BY TWISTING IN CRYSTALS WITHOUT INVERSION CENTER

Glezer A.M., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu, Tomashevskaya E.Yu.

*С помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау рассмотрены высокосимметричные кристаллы без центра инверсии. Обнаружено, что при наложении пластической деформации кручения имеет место нетривиальное поведение модуля структурного параметра порядка. А именно, при малых значениях момента кручения имеет место резкое падение величины модуля параметра порядка практически до нуля. С увеличением момента имеет место рост значения модуля и после достижения максимума система переходит в стационарное состояние. Изучены эффекты, возникающие при учете различных видов взаимодействия текущего состояния с состояниями в предыдущие моменты времени.*

**Ключевые слова:** параметр порядка, предыстория, пластическая деформация кручения, спиральная сверхструктура.

**Введение.** В настоящее время мегапластической деформации подвергаются не только поликристаллические металлы, но также сплавы с эффектом памяти формы [1-4], сплавы, претерпевающие фазовые переходы и расслоения [5-7], а также сплавы, находящихся в аморфном состоянии или аморфизирующиеся [8-11]. При этом в материале наряду с процессами генерации и аннигиляции дефектов [12], могут также протекать процессы изменения фазового и компонентного состава, магнитного и структурного упорядочения и разупорядочения. Классическая теория фазовых переходов исходит из тезиса существования идеально симметричных кристаллов, влиянием структурных дефектов, которые обязательно присутствуют в реальных телах, либо пренебрегают, либо учитывают в низжайшем приближении [13].

В тоже время, при мегапластической деформации плотность структурных дефектов становится настолько высокой, что их влиянием невозможно пренебречь, они искажают симметрию фаз по обе стороны фазового перехода, меняют энергетику материала [14]. В частности, большой интерес вызывает взаимовлияние симметричных

параметров порядка и плотностей структурных дефектов при обработке методом кручения под давлением [15].

Обработка поверхности интерметаллического соединения  $Fe_3Al$  методом механической обработки поверхностного трения [16], а также объемная обработка этого соединения методом мегапластической деформации [17] выявила непростой немонотонный характер поведения параметров в процессе обработки, в том числе падение величины структурного параметра порядка вначале практически до нулевых значений, и последующее его возрастание с выходом на стационарное значение (см. рис. 2 в [17]).

Целью работы является исследование возможного механизма проявления такого немонотонного характера поведения структурного параметра порядка.

**Теория.** Пусть в кристалле при некоторой температуре произошел структурный фазовый переход (ФП) второго рода и новое состояние характеризуется структурным векторным параметром порядка (ПП)  $\vec{q}$ . Этот вектор является линейной комбинацией смещений ионов элементарной ячейки и преобразуется по некоторому неприводимому представлению высокосимметричной группы кристалла. Пусть к кристаллу приложен крутящий момент величиной  $\vec{M}$  (аксиальный вектор), направленный по оси OZ. Тогда ПП можно считать функцией от текущего числа оборотов  $N$ , т. е.  $\vec{q} = \vec{q}(N)$ .

При малых долях  $N$  (порядка  $\sim 0.01 - 0.02$ ) система находится в упругой области деформаций, и зависимость между крутящим моментом  $\vec{M}$  и числом оборотов  $N$  можно аппроксимировать линейным законом Гука. При больших  $N$  материал начнет деформироваться пластически, доля упругой деформации снизится, а при выходе на стационарный режим с постоянной скоростью деформирования упругая часть деформации

становится постоянной и не будет зависеть от полного числа оборотов  $N$ . Все эти закономерности можно аппроксимировать следующей функцией с двумя подгоночными параметрами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$

$$|M| = \alpha_1 \operatorname{th}(\alpha_2 N) \quad (1)$$

которые для каждого конкретного соединения должны быть определены из эксперимента. Зависимость (1), кроме того, следует из расчетов методами эволюционной неравновесной термодинамики [12, 18, 19].

Согласно (1) при больших  $N$  кристалл входит в режим стабилизации (стационарное состояние), и при дальнейшем повышении  $N$  вклад упругой части становится неизменным. При возникновении такой ситуации величина модуля крутящего момента  $\bar{M}$  не зависит от  $N$  и будет постоянной.

Поставленную задачу будем решать в приближении постоянства модуля ПП с помощью феноменологической теории Ландау. При этом в расчетах будем учитывать предысторию, т.е. предыдущие состояния образца. Наложение крутящего момента приводит к возникновению в кристалле длиннопериодической спиральной сверхструктуры, т.е. появляется пространственная неоднородность, которую можно описать производными по координатам от компонент структурного ПП. Поскольку исследуемый кристалл является высокосимметричным без центра инверсии, то симметрия кристалла допускает существования инвариантов Лифшица. Следовательно, эти инварианты в НТДП должны иметь множитель, который не меняет знак при инверсии. Поскольку ось кручения направлена по оси  $OZ$ , то таким множителем в нашем случае является выражение  $M_z^s$ , где  $s$  – четно. С учетом вышесказанного запишем выражение для плотности НТДП в виде

$$\Phi = \frac{b_1}{2} q^2(N) + \frac{b_2}{4} q^4(N) + \frac{b_3}{6} q^6(N) + \gamma_1 M^s \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right] + q^2(N) \frac{1}{\Delta N} \int_{N-\Delta N}^N A(x) q^2(x) dx + \Phi_{\text{упр}} \quad (2)$$

где  $\gamma_i (i=1,2)$ ,  $b_i (i=1,2,3)$  – феноменологические постоянные, степень  $r$  – четная,  $\Phi_{\text{упр}}$  – потенциал внутрикристаллического упругого взаимодействия, который зависит от компонент тензора упругости. Предпоследнее слагаемое в (2) учитывает предысторию, множитель  $A(x)$  задает закон распределения взаимодействия при предыстории. В частности, этот закон может описывать предысторию, в которой учитываются все или часть предыдущих состояний, а также скорость уменьшения величины взаимодействия. Возможные

законы распределения, рассматриваемые в настоящей работе, представлены на рис.1. Необходимо отметить, что для эллиптической (сплошная линия 2), прямолинейной (пунктирная линия 3) и ступенчатой (штриховая линия 1) функций величина предыстории меньше, чем максимальное значение числа оборотов. Это означает, что до некоторого значения  $N_1$  учитываются все предыдущие состояния. Затем первоначальные состояния начинают последовательно выпадать из рассмотрения. Исключением из правила является экспоненциальное распределение (штрихпунктирная линия 4), при котором учитываются все предыдущие состояния. После нахождения равновесных значений компонент тензора упругости как функций от  $q(N)$  и подстановки в (2) получаем аналогичный (2) неравновесный термодинамический потенциал без слагаемого  $\Phi_{\text{упр}}$ . В результате коэффициенты разложения будут зависеть от компонент тензора упругости. Последний прямо пропорционально зависит от величины крутящего момента. Разложим новый коэффициент

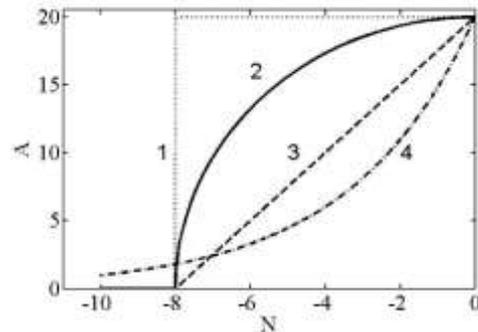


Рис.1. Способы учета предыстории. Величины  $A$  и  $N$  даны в относительных единицах

при  $q^4(N)$  в ряд по степеням  $M^2$ . Тогда новый коэффициент разложения при четвертой степени будет иметь вид

$$(1 + BM^2)b_2,$$

где  $B$  – феноменологический коэффициент. Если считать существенными только слагаемые потенциала с первыми производными, то соответствующее уравнение Эйлера является дифференциальным уравнением второго порядка и его решения можно записать следующим образом

$$q_x = q \cos(kz), \quad q_y = q \sin(kz), \quad (3)$$

где  $k$  – модуль вектора распространения. После подстановки (3) в (2) и дифференцирования полученного выражения по  $k$  получаем

$$k = -\frac{M^{s-r}\gamma_1}{2\gamma_2} \quad (4)$$

Согласно оценкам работы [20],  $s - r \gg 4$ . В настоящей работе принято  $s = 6, r = 2$ . Нахождение решений уравнения состояния находилось с помощью математического пакета Matlab.

**Обсуждение результатов.** 1) Предыстория не учитывается. В этом случае  $A(x) = 0$ . В результате конкуренции слагаемого четвертой степени по  $q$  в (1) с одной стороны и слагаемых с первой производной в (1) с другой получается решение уравнения состояния в виде, представленным графически на рис.2. Резкое уменьшение значения ПП при малых значениях  $N$  с математической точки зрения связано с быстрым ростом коэффициента  $(1 + BM^2)b_2$  и при этом свободный член уравнения состояния, обусловленный наличием инвариантов Лифшица, остается практически незначительным. Затем с ростом  $N$  скорость изменения величины  $(1 + BM^2)b_2$  в связи с увеличением вклада пластической составляющей начинает уменьшаться, а вклад конкурирующих слагаемых резко возрастает, что приводит к увеличению модуля ПП и появлению минимума на кривой (рис.2, сплошная кривая). Однако, при таких значениях  $N$  скорость роста упругой составляющей начинает резко падать, и система входит в режим стабилизации, при котором значения  $M(N)$  и  $q(N)$  постоянны.

С физической точки зрения каждое устойчивое состояние кристалла характеризуется некоторым минимумом энергии. При высоких температурах глобальный минимум имеет высокосимметричное состояние. При понижении температуры более низкую энергию имеет низкосимметричная фаза, в которую система переходит с помощью фазового перехода либо первого, либо второго рода. При наложении деформации кручения с малыми значениями момента ее упругая составляющая повышает энергию системы (кривая на врезке рис.2). В результате минимумы высоко и низкосимметричных фаз начинают сближаться, и в системе становится выгодным обратный переход в высокосимметричное состояние, что и приводит к уменьшению модуля ПП. При дальнейшем увеличении  $N$ , согласно (1), вклад упругой составляющей ослабевает. В результате энергия кристалла начинает понижаться и модуль ПП растет. Это означает возврат системы в новое низкосимметричное состояние, в котором имеет место спиральная структура. После выхода в стабилизационный режим вклад упругой составляющей не меняется, энергия системы фиксируется, что

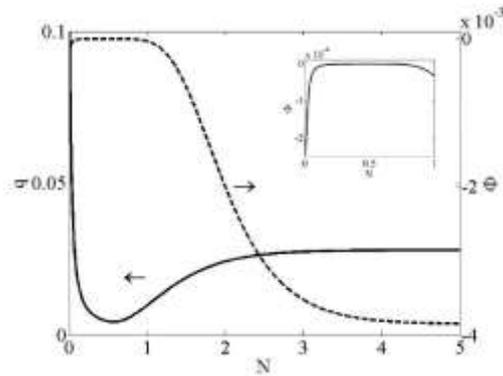


Рис.2. Сплошная кривая - поведение структурного ПП при кручении без учета предыстории. Пунктирная кривая - зависимость плотности потенциала при кручении без учета предыстории. На врезке – начальный участок пунктирной кривой

приводит к независимости значения модуля ПП от числа оборотов.

2) Учет предыстории. Зависимость конкретного состояния от предыстории может быть различна. Рассмотрим пять гипотетических случаев.

а) Функция  $A(x) = const \neq 0, \Delta N = N$ . Это требование означает, что учитывается вся предыстория, причем влияние всех предыдущих состояний на данное одинаково. В результате график зависимости  $q(N)$  имеет вид аналогичный представленному на рис. 2. Однако, в режиме стабилизации, в отличие от случая 1, имеет место слабое уменьшение величины модуля ПП. С физической точки зрения, при наложении деформации кручения и учета предыстории энергия низкосимметричной фазы в результате взаимодействия с предыдущими состояниями повышается еще больше. Если принимается во внимание вся предыстория с одинаковой силой связи, то после выхода в режим стабилизации энергия системы будет расти, что и приводит к уменьшению величины модуля ПП.

б) Функция  $A(x) = const \neq 0, \Delta N = N_1$  при  $N > N_1$ . В этом случае с одинаковой силой учитывается влияние только  $N_1$  предшествующих состояний (штриховая линия на рис.1). В результате исключения из учета быстро уменьшающихся значений  $q(N)$  после выхода в режим стабилизации зависимость модуля  $q(N)$  становится колебательной с быстро затухающей амплитудой (рис.3, штриховая линия 1). Чем меньше состояний учитывается в предыстории, тем более сглаженной становится кривая  $q(N)$  в области стабилизации.

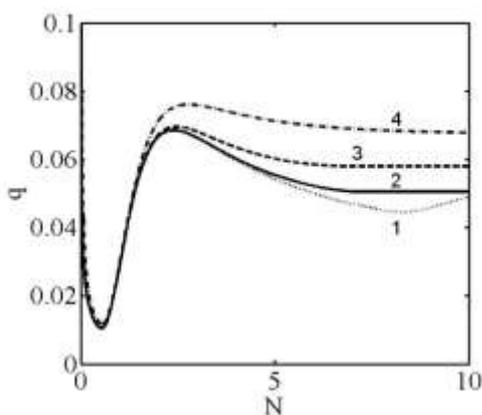


Рис.3. Зависимости структурного ПП при различных законах учета предыстории.

Минимум в области стабилизации обусловлен учетом в предыстории колоколообразного максимума кривой  $q(N)$ . Разность числа оборотов, при которых достигаются минимум и максимум, не совпадает с числом учета предыстории. Это объясняется конкуренцией между спадающим участком кривой  $q(N)$  без учета предыстории и вкладом от взаимодействия с состояниями на участке максимума. Затем после исключения из предыстории быстро меняющихся состояний суммарная энергия начинает уменьшаться, что приводит к относительно малому росту зависимости  $q(N)$  и в конечном итоге к постоянству его значения.

с) Функция  $A(x)$  уменьшается по линейному закону, причем  $N > N_1$  (пунктирная кривая на рис.1). Это означает линейную зависимость силы связи с предшествующими состояниями. При этом исключение начальных быстроменяющихся состояний слабо влияет на поведение ПП. Стабилизационный режим достигается быстрее, чем в предыдущем случае (рис.3, пунктирная кривая 3).

д) Функция  $A(x) = \eta_1 \exp(-\eta_2 N)$ ,  $\Delta N = N$ , где  $\eta_1, \eta_2$  - феноменологические постоянные. Такой вид взаимодействия свидетельствует о том, что на определенное состояние оказывают влияние все предшествующие, но их вес уменьшается по экспоненциальному закону. Чем больше значение  $N$ , тем слабее вклад начальных состояний. В результате получаем представленную на рис.3 (штрихпунктирная линия 4) зависимость  $q(N)$ . В этом случае имеет место плавный переход к постоянному значению  $q(N)$  в режиме стабилизации. При экспоненциальной зависимости предыстории поведение  $q(N)$  похоже на аналогичную зависимость при линейно уменьшающейся силе связи распределения, однако имеет место более высокое значение модуля ПП в режиме стабилизации.

е) Аппроксимация функции  $A(x)$  в виде четверти эллипса в первой полуплоскости (сплошная кривая на рис.1). В этом случае получается график зависимости  $q(N)$ , представленный на рис.3 (сплошная линия 2). В отличие от случая 4 имеет место более сильная зависимость конкретного состояния от предыстории, но при этом происходит резкое исключение начальных состояний. Этот результат имеет наиболее оптимальное соответствие с экспериментальным графиком работы [16].

При эллиптической зависимости предыстории от числа оборотов малый участок возрастания  $q(N)$  также возникает, несмотря на резкое уменьшение веса начальных состояний. Если вклад в предысторию включает участок от нуля до значения превышающего максимум горба, то при значениях  $N$ , соответствующих началу исключения предыстории, появляется горизонтальный участок. Если вклад дают состояния от нуля до значения меньшего максимума горба, то он не появляется.

В заключение, проанализируем, как изменятся полученные результаты, если взять другие значения показателей степеней  $s$  и  $r$  на примере рис. 2. При выборе  $s = 8$  (и более),  $r = 2$  увеличивается разность значений структурного ПП в режиме стабилизации и минимальным значением. Аналогичная картина наблюдается и при увеличении значения  $r$ . Если  $s = 5$  и менее, то исчезает минимум и функция  $q(N)$  становится монотонно убывающей.

**Выводы.** 1. С помощью феноменологической теории Ландау удалось объяснить изменение величины структурного ПП при наложении интенсивной деформации кручения на кристалл и появление минимума на данной зависимости.

2. Показано, что появление локального максимума перед выходом в стабилизационный режим обусловлен учетом предыстории.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания (грант 3.3572.2017/ПЧ).*

#### Литература

1. V.G.Pushin, R.Z.Valiev, Y.T.Zhu, D.V.Gunderov, N.I.Kourov, T.E.Kuntsevich, A.N.Uksusnikov, L.I.Yurchenko. Effect of severe plastic deformation on the behavior of Ti-Ni shape memory alloys. *Materials Transactions*// 2006. V. 47. № 3. P. 694-697.
2. А.И. Лотков, Ф.Ф. Батулин, В.Н. Гришков, П.В. Кузнецов, В.А. Клименов, В.Е. Панин. Дефекты структуры и мезорельеф поверхности никелида титана после интенсивной пластической деформации ультразвуковым методом// *Физическая мезомеханика*. 2005. Т. 8. С. 109-112.
3. Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.В. Weber. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов

Ni<sub>54</sub>Mn<sub>21</sub>Ga<sub>25</sub> и Ni<sub>54</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>1</sub>Ga<sub>25</sub>// ФТТ. 2011. Т. 53, №. 1. С. 89-96.

4. M. Shimono, K. Tsuchiya, H. Onodera. Molecular dynamics study on amorphization of TiNi by severe plastic deformation// *Materials transactions*. 2013. V. 54, №.9. P. 1575-1579.

5. Н.М. Власов, А.С. Гонтарь, В.А. Зазноба. Распад твердого раствора при больших пластических деформациях// *ЖТФ*. 2001. Т. 71, №. 5. С. 63-66.

6. Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials// *J. Mater. Sci.* 2004. V.39. Issue 16–17. P. 5003-5009.

7. I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov. Kinetics of phase transformations on the ordered nanograined alloys// *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. V.18. №8. P.757-763.

8. R.V.Sundeeva, A.M.Glezerb, A.P. Menushenkov, A.V.Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V.Umnova. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys// *Mater. Design*. 2017. V.135. P. 77-83.

9. А. М. Глезер, Л. С. Метлов, В. Н. Варюхин, Р. В. Сундеев, А. В. Шалимова. Природа термодинамической обратимости структурных и фазовых превращений при изменении температуры мегапластической деформации// *Письма ЖЭТФ*. 2017. Т.106. № 12. P.752-754.

10. R.V. Sundeev, A.V.Shalimova, A.M.Glezer, E.A.Pechina, M.V.Gorshenkov, G.I.Nosova. In situ observation of the “crystalline⇒amorphous state” phase transformation in Ti<sub>2</sub>NiCu upon high-pressure torsion// *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.679, P.1-6.

11. А.М. Глезер, Л.С. Метлов, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова. О природе “двойного” предела текучести в сплаве Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> в условиях кручения под высоким давлением// *Письма ЖЭТФ*. 2017. Т.105. № 5. С. 311-314.

12. L.S. Metlov. Nonequilibrium dynamics of a two-defect system under severe load// *Phys. Rev. E* 90. 2014. P.022124(8).

13. T. Castan, E. Vivas, L. Minosa, A. Planes, A. Saxena in book: *Magnetism and structures in functional materials*, edited by A. Planes, L. Minosa, A. Saxena. Springer series in material science 79, Springer-Verlag, Berlin-Heldelberg. 2005.

14. Л.С. Метлов. Эффекты гибридизации в нестехиометрических сплавах Гейслера// *Вестник Луганского национального университета*. 2018. №5(11). С.88-90.

15. Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов. Влияние дислокаций на структурный параметр порядка в кристалле при упругой деформации кручения// *ФТТ*. 2017. Т.59. №11. С. 2266-2271.

16. J. Ren, D. Li, P. Xu. Surface Microstructure of Fe<sub>3</sub>Al. After Severe Plastic Deformation// *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. V.23. №1. P.308-314.

17. A.M.Glezer, A.Timshin, I.V.Shchetinin, M.V.Gorshenkov, R.V.Sundeev, A.G.Ezhova. Unusual behavior of long-range order parameter in Fe<sub>3</sub>Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils// *J. Alloys Compd.* 2018. V.744, P.791-796.

18. Е.И. Тейтель, Л.С. Метлов, Д.В. Гундеров, А.В. Корзников. О природе индуцируемых интенсивными пластическими деформациями структурных и фазовых превращений в твердых телах// *Физика металлов и материаловедение*. 2012. Т.113. №12. С. 1230 - 1237.

19. А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, Л.С. Метлов. Фазовая динамика и кинетика интенсивной пластической деформации // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т.30. №6. С. 859- 872.

20. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova. Distribution of ferromagnetic moments in crystals under external twisting// *JMMM*, 2014. V. 349. P. 244-248.

## References

1. V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, A.N.Uksusnikov, L.I.Yurchenko. Effect of severe plastic deformation on the behavior of Ti–Ni shape memory alloys. *Materials Transactions*// 2006. V. 47. № 3. P. 694-697.

2. A.I. Lotkov, F.F. Baturin, V.N. Grishkov, P.V. Kuznetsov, V.A. Klimenov, V.E. Panin, Defects of structures and mesorelief of surface of Nitinol after severe plastic deformation by ultrasonic away // *Physical mesomechanics*. 2005. V. 8. P. 109-112. (Russian)

3. N.I. Kourov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, V.V. Marchenkov, E.B. Marchenkova, V.A. Kazantsev, H.W. Weber, Effect of severe plastic deformation by torsion on the properties and structure of the Ni<sub>54</sub>Mn<sub>21</sub>Ga<sub>25</sub> and Ni<sub>54</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>1</sub>Ga<sub>25</sub> alloys // *Physics of the Solid State*. 2011. V. 53, issue 1. P. 91-97.

4. M. Shimono, K. Tsuchiya, H. Onodera. Molecular dynamics study on amorphization of TiNi by severe plastic deformation// *Materials transactions*. 2013. V. 54, №.9. P. 1575-1579.

5. N.M. Vlasov, A.S. Gontar, V.A. Zaznoba, Decomposition of solid solution in an alloy under high plastic strain // *Technical Physics*. 2001. V. 46, Issue 5. P. 569-572.

6. Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials// *J. Mater. Sci.* 2004. V.39. Issue 16–17. P. 5003-5009.

7. I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov. Kinetics of phase transformations on the ordered nanograined alloys// *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. V.18. №8. P.757-763.

8. R.V.Sundeeva, A.M.Glezerb, A.P. Menushenkov, A.V.Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V.Umnova. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys// *Mater. Design*. 2017. V.135. P. 77-83.

9. А.М. Глезер, Л.С. Метлов, V.N. Varyukhin, R.V. Sundeev, A.B. Shalimova. Nature of the Thermodynamic Reversibility of Structural and Phase Transitions at Variation of the Temperature of Severe Plastic Deformation // *JETP Letters*. 2017. V. 106, issue 12. P. 785-787.

10. R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, A.M. Glezer, E.A. Pechina, M.V. Gorshenkov, G.I. Nosova. In situ observation of the “crystalline⇒amorphous state” phase transformation in Ti<sub>2</sub>NiCu upon high-pressure torsion// *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.679, P.1-6.

11. А.М. Глезер, Л.С. Метлов, R.V. Sundeev, A.B. Shalimova. On the nature of the “double” yield point in Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>alloy upon high-pressure torsion // *JETP Letters*. 2017. V. 105, issue 5. P. 332-334.

12. L.S. Metlov. Nonequilibrium dynamics of a two-defect system under severe load// *Phys. Rev. E* 90. 2014. P.022124(8).

13. T. Castan, E. Vivas, L. Minosa, A. Planes, A. Saxena in book: *Magnetism and structures in functional materials*, edited by A. Planes, L. Minosa, A. Saxena. Springer

series in material science 79, Springer-Verlag, Berlin-Heldelberg. 2005.

14. L.S. Metlov. Hybridization effects in non-stekhiometric Heusler alloys // Bilietine of Lugansk national university 2018. №5(11). С.88-90. (Russian)

15. Yu.D. Zavorotnev, A.Yu. Zakharov, L.S. Metlov. Effect of dislocations on the structural order parameter in a crystal upon torsional strain // Physics of the solid state. 2016. V. 59, issue 11. P. 2290-2295.

16. J. Ren, D. Li, P. Xu. Surface Microstructure of Fe3Al. After Severe Plastic Deformation// J. Mater. Eng. Perform. 2014. V.23. №1. P.308-314.

17. A.M.Glezer, A.Timshin, I.V.Shchetinin, M.V.Gorshenkov, R.V.Sundeev, A.G.Ezhova. Unusual behavior of long-range order parameter in Fe3Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils// J. Alloys Compd. 2018. V.744, P.791-796.

18. E.I. Teitel, L.S. Metlov, D.V. Gunderov, A.V. Korznikov. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation // The Physics of Metals and Metallography. 2012. V. 113, issue 12. P. 1162-1168.

19. A.V. Chomenko, Ya.A. Lyaschenko, L.S. Metlov. Phase dynamics and kinetics of severe plastic deformation // Metallofizika i noveishie tekhnologii. 2008.V. 30, issue6. P. 859-872. (Russian)

20. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova. Distribution of ferromagnetic moments in crystals under external twisting// JMMM, 2014. V. 349. P. 244-248

**Glezer A.M., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Zakharov A.Yu., Tomashevskaya E.Yu.**  
**STRUCTURAL ORDER PARAMETER CHANGE AT PLASTIC DEFORMATION BY TWISTING IN CRYSTALS WITHOUT INVERSION CENTER**

*With help of phenomenological theory of the Landau phase transformation high-symmetric crystals without inversion center is considered. It is revealed that at applying of plastic deformation by twisting a non-trivial behavior of structural order parameter module is take place. Namely, at small value of twist momentum a sharp reduction of the order parameter module value is take place practically to zero. With rise of momentum the growing of module value is take place and after achievement of a maximum the system transits into the stationary state. It is studied the effects occurred at taking in account different types of dependences of interaction between current state and states in previous time moments.*

**Key words:** order parameter, prehistory, plastic deformation by twisting, spiral superstructure.

**Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, директор ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, Москва, Россия  
 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия  
**E-mail:** a.glezer@mail.ru

**Glezer A.M.**, G. V. Kurdyumov Institute for Physical Metallurgy of I. P. Bardin Science Center for Ferrous Metallurgy, Moscow, Russian Federation.  
**E-mail:** a.glezer@mail.ru

**Заворотнев Юрий Демьянович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина.  
**E-mail:** zavorotnev.yurii@mail.ru

**Zavorotnev Yu.D.**, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A.Galkin, Donetsk.  
**E-mail:** zavorotnev.yurii@mail.ru

**Захаров Анатолий Юльевич**, доктор физико-математических наук, профессор Новгородского университета им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия.  
**E-mail:** anatoly.zakharov@novsu.ru

**Zakharov A.Yu.**, Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, Russia, Veliky Novgorod.  
**E-mail:** anatoly.zakharov@novsu.ru

**Метлов Леонид Семенович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина.

**Metlov L.S.**, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A.Galkin  
**E-mail:** ismet@donfti.ru

**Томашевская Елена Юрьевна**, кандидат экономических наук, доцент ГОУ Донецкий педагогический институт.

**Tomashevskaya O.Yu.**, Donetsk Pedagogical Institute, Donetsk.  
**E-mail:** tomeyu@mail.ru

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

Статья подана 16.04.2019

УДК 530.22

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ШВИНГЕРА В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ****Никитин Е.В.****MODELING SCHWINGER EFFECT IN POWERFUL FIELDS****Nikitin E.V.**

*В случае сильных полей возможен процесс рождения частиц за счет энергии поля. В работе на основе математической модели рождения электрон - позитронных пар в сверхсильном электрическом поле проводится численное моделирование подобного процесса. Используется новое точное кинетическое уравнение, описывающее нестационарное вакуумное рождение частиц. Для характеристики нестационарного процесса вакуумного рождения частиц вводится функция распределения  $f$ , которая представляет собой число частиц (либо античастиц) с импульсом  $p$  в единице объема в момент времени  $t$ . Предполагается, что электрическое поле является пространственно-однородным, а потому функция распределения не должна зависеть от координаты точки наблюдения. Такое описание позволяет получить важную дополнительную информацию – распределение по импульсам частиц и его изменение во времени. При вычислении результатов меняются различные параметры; при этом строятся график зависимости функции распределения.*

**Ключевые слова:** Эффект Швингера, вычислительный эксперимент, рождение пар.

**Введение.** Предметом исследования в работе является процесс рождения электрон - позитронных пар в сверхсильном электрическом поле.

До недавнего времени считалось, что эффект рождения пар в сильном поле представляет только теоретический интерес, поскольку для его наблюдения требуются электрические поля, сравнимые по величине с критическим полем квантовой электродинамики, что на много порядков превышает возможности эксперимента.

Однако быстрый прогресс лазерной физики привел к резкому росту интенсивности лазерного излучения. Получение сверхсильных полей достигается при сжатии (укорочении) лазерных импульсов, длительность  $\tau$  которых становится уже сравнимой с оптическим периодом (фемтосекундные импульсы).

Импульсы сверхвысокой интенсивности генерируются при помощи твердотельных лазеров ближнего инфракрасного и оптического диапазонов длин волн; наиболее часто используются неодимовый (длина волны  $\lambda = 1064$  нм) и титан-сапфировый ( $\lambda = 800$  нм) лазеры, а также их вторые

гармоники. Современные лазерные установки позволяют получать импульсы интенсивностью до  $2 \cdot 10^{22}$  Вт/см<sup>2</sup> (при этом напряженность электрического поля  $E$  равна  $10^{12}$  В/см на 2–3 порядка превосходит атомную, а длительность импульсов такой интенсивности составляет десятки фемтосекунд). Введение в эксплуатацию мощных лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) открыло новые возможности для экспериментов по нелинейному взаимодействию лазерного излучения с веществом в ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах длин волн.

В настоящее время существуют технически обоснованные проекты создания новых лазеров, обещающие увеличение максимально достижимой интенсивности еще на несколько порядков выше, чем ранее. Новые возможности эксперимента стимулировали рост интереса к теоретическим исследованиям эффекта рождения частиц из вакуума интенсивным электромагнитным полем.

Для характеристики нестационарного процесса вакуумного рождения частиц удобно ввести функцию распределения  $f$ , которая представляет собой число частиц (либо античастиц) с импульсом  $p$  в единице объема в момент времени  $t$ . Предполагается, что электрическое поле является пространственно-однородным, а потому функция распределения не должна зависеть от координаты точки наблюдения. Такое описание позволяет получить важную дополнительную информацию – распределение по импульсам частиц и его изменение во времени.

Динамическое описание системы в терминах функции распределения принято называть кинетическим. Этот термин заимствован из статистической физики, где кинетический подход составляет основу при изучении динамики газов, жидкостей и твердых тел.

В физике высоких энергий идея использования кинетического подхода для описания процесса множественного рождения частиц обсуждалась давно. Однако точное кинетическое уравнение, описывающее нестационарное вакуумное рождение

частиц, было получено лишь в 1997 году [1]. Основой теории являются кинетические уравнения (КУ), специализированные для каждой конкретной физической ситуации. В общем случае всякое КУ описывает изменение во времени функции распределения в результате действия различных физических механизмов, способных изменять число частиц с заданным значением импульса. В системе заряженных частиц можно указать два основных вида таких механизмов, которые действуют в различных условиях порознь либо совместно. Это процессы соударения частиц и их ускорение в эффективном электромагнитном поле, составленном из внешнего и собственного внутреннего (создаваемого заряженными частицами системы) полей. В рассматриваемом случае сверхкритических полей оба механизма являются важными, поскольку плотность порожденной из вакуума плазмы частиц и античастиц может оказаться очень высокой и процессы столкновения становятся столь же существенными, как и ускорение частиц в поле.

**Изложение основных материалов.** Основой используемой модели является интегро-дифференциальное уравнение:

$$f'(\vec{p}, t) = \frac{\Lambda(t)}{2} \int_0^t dt' \Lambda(t') (1 - 2f(t')) \cos 2\Theta(t, t') \quad (1),$$

$$\text{где } \Theta(t, t') = \int_{t'}^t d\tau \varepsilon(\vec{p}, \tau) \quad (2),$$

$$\Lambda(\vec{p}, t) = \frac{eE(t)\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon^2(\vec{p}, t)} \quad (3),$$

$$\varepsilon(\vec{p}, t) = \sqrt{(\varepsilon_{\perp}(\vec{p}))^2 + (p_{\parallel} - eA(t))^2} \quad (4),$$

$$\varepsilon_{\perp} = \sqrt{m^2 + p_{\perp}^2} \quad (5)$$

- вспомогательные функции, определяемые через массу частицы ( $m$ ), импульс частицы ( $p$ ) и его параллельные и перпендикулярные относительно направления поля составляющие, а также векторный потенциал электрического поля  $A(t)$ . Функция распределения  $f(p, t)$  определяет плотность вероятности обнаружения рождающихся частиц.

Для практической реализации модели интегро-дифференциальное уравнение представляется в виде системы ОДУ:

$$f' = \frac{\Lambda u}{2}, u' = \Lambda(1 - 2f) - 2\omega v, v' = 2\omega u. \quad (6)$$

В этой системе уравнений функция  $f$  имеет тот же смысл, что и в исходном уравнении (1), а  $u$  и  $v$  - вспомогательные функции.

Для представления результатов воздействия электрического поля необходимо воспроизвести функцию распределения для некоторого момента времени, когда уже можно считать, что поле выключено. Это вычислительно сложная задача. Требуемое время счета зависит от эффективного представления системы уравнений (6) во всем возможном диапазоне параметров и умения делать это одновременно для очень большого количества вариантов значений параметров  $p$ .

Электрическое поле в системе уравнений задается следующей зависимостью напряженности от времени:

$$E(t) = A * (B * t^2 + vt + D) * \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^n}\right), n > 2 \quad (7),$$

где  $\tau$  - длительность лазерного импульса,  $v$  - частота лазерного излучения,  $A$  - амплитуда напряженности электрического поля. Такие импульсы используются в современных сверхмощных лазерах.

**Результаты исследований.** В ходе работы требовалось решить систему уравнений (6) для набора параметров, определенных физической задачей, и исследовать поведение функции плотности распределения (1) на заданной области импульсного пространства.

Первым этапом было исследование эволюции функции (1) на достаточно большом участке импульсного пространства при постоянном нулевом значении перпендикулярной компоненты импульса и со значением параметра  $B$  от 0 до 0.00010. Это позволяет оценить характер поведения функции, определить необходимую степень детализации вычислительной сетки, скорректировать различные параметры системы для достижения наилучшего результата с точки зрения поставленных задач.

Использовались следующие параметры системы:

- $v$  - 0.05;
- $A$  - 0.1;
- $\tau$  - 0.006;
- $p_{\parallel} = 0, p_{\perp} = [-1.5; 1.5]$ ;
- число точек сетки - 2000.

Полученные результаты представлены на графике (рис. 1):

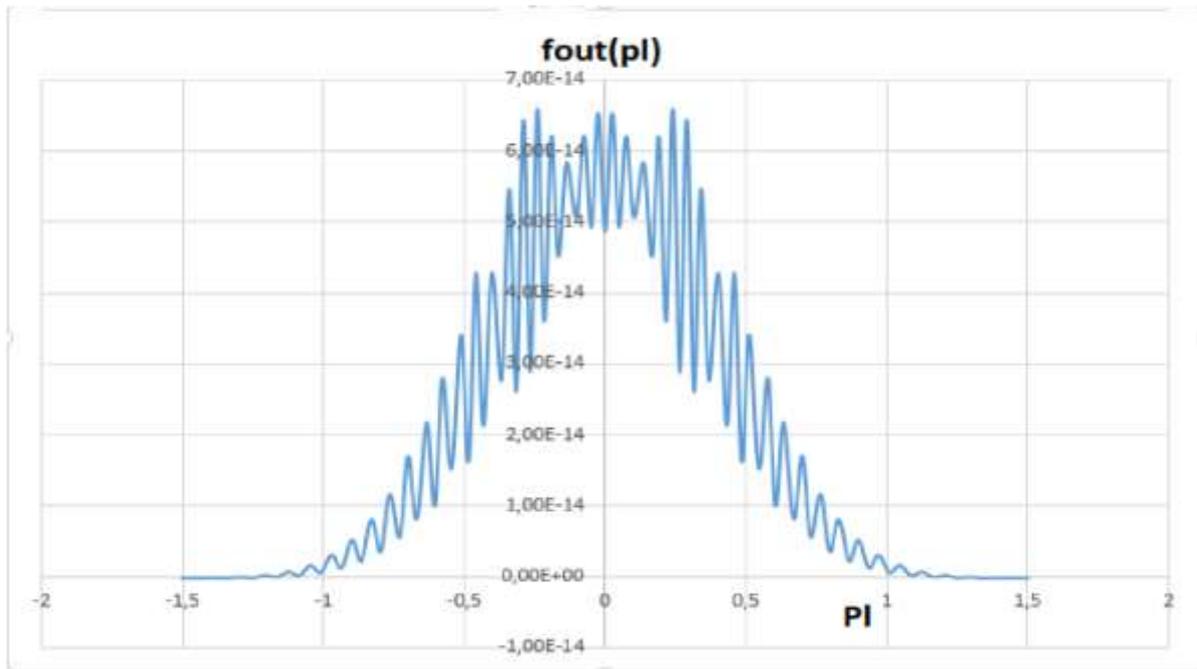


Рис.1. Поведение функции распределения вероятности [-1.5;1.5]

Следующим шагом изменим значение  $A$  с 0.1 до 0.2, полученный результат виден на рисунке 2.

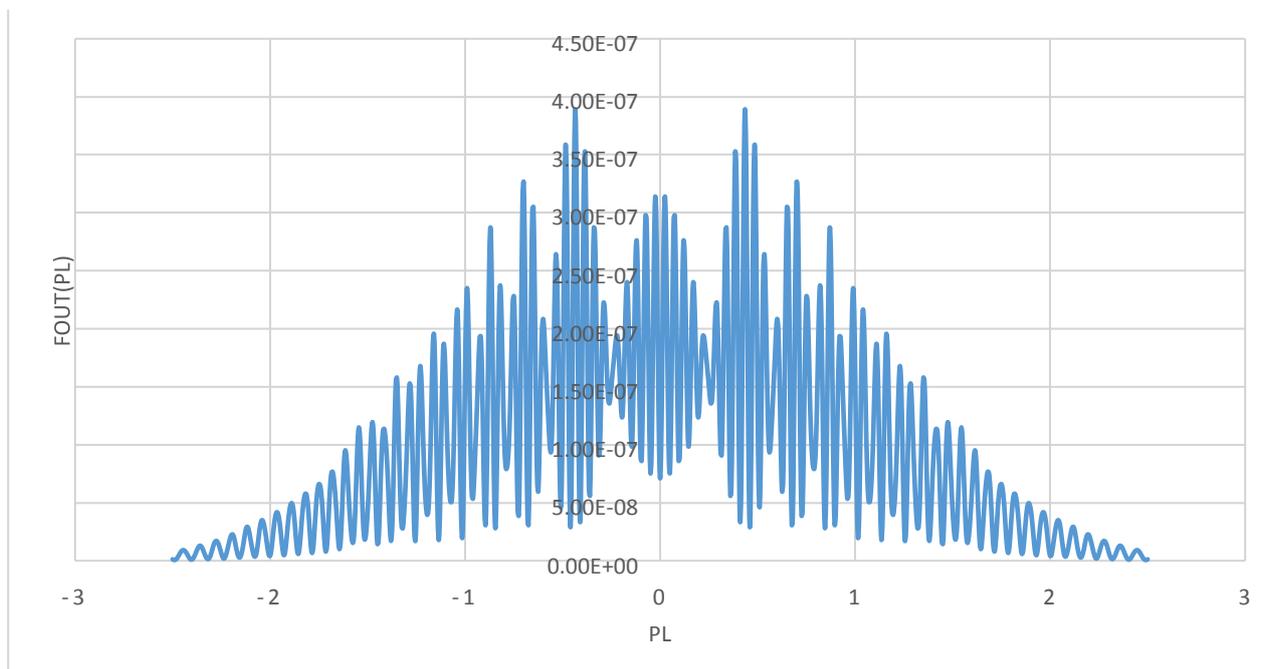


Рис.2. Поведение функции распределения вероятности с  $A = 0.2$

Следующим шагом изменим частотно импульсную модуляцию  $B$  с 0.0 до 0.00005, полученный результат виден на рисунке 3.

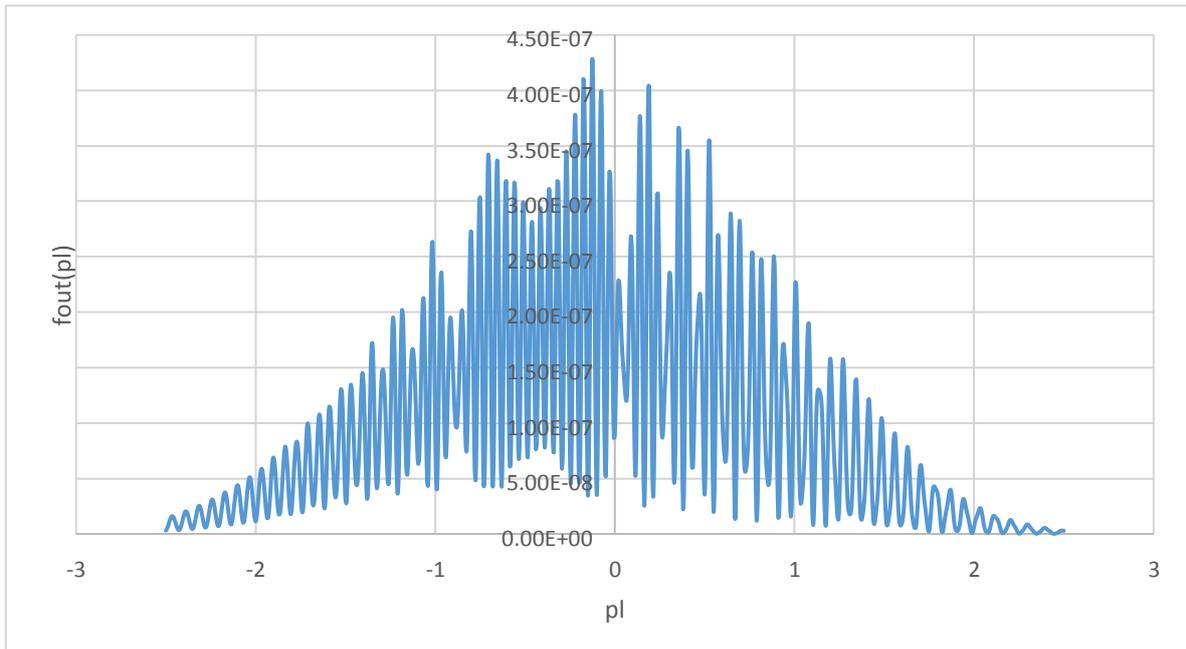


Рис. 3. Поведение функции распределения вероятности с  $V = 0.00005$

Как видно на полученном изображении, у функции пропадает симметрия относительно середины координат, и она обладает выраженной нелинейностью на всем исследуемом участке. Пик

обнаруженной вероятности рождения частиц не сильно смещен влево от центра интервала.

Следующим шагом изменим частоту импульсную модуляцию  $V$  до  $0.00010$ , полученный результат виден на рисунке 4.

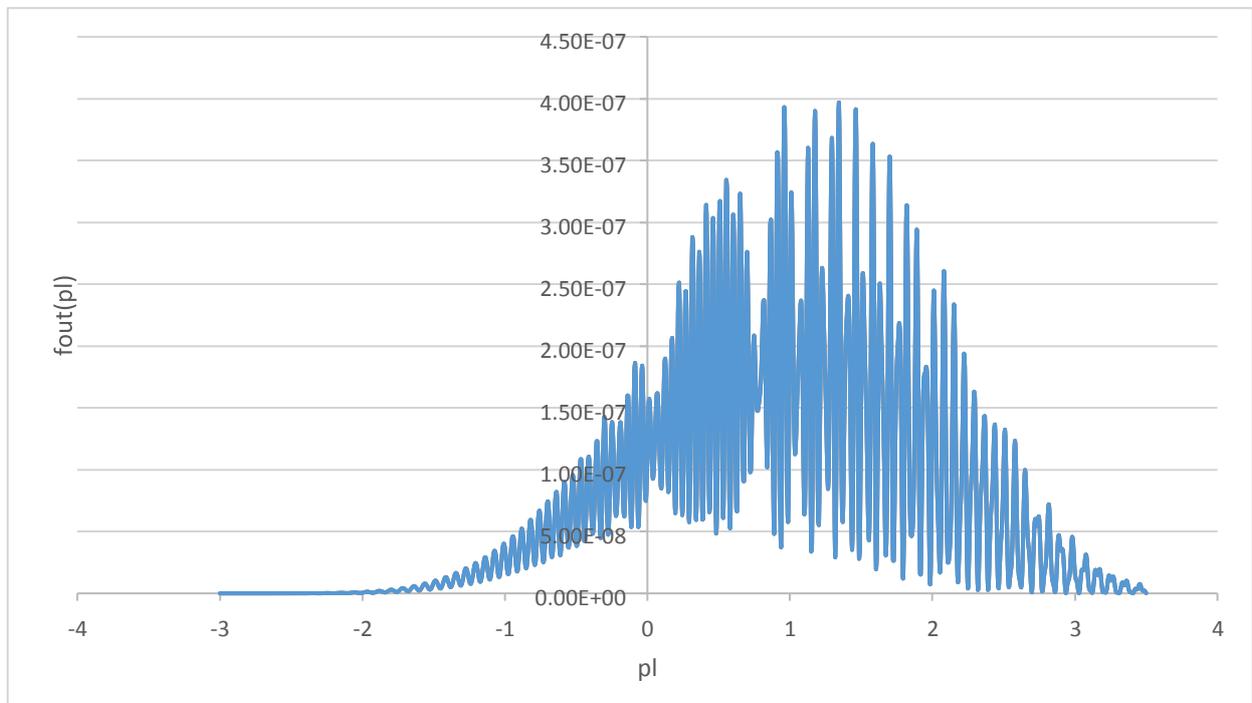


Рис.4. Поведение функции распределения вероятности при  $V = 0.00010$

Как видно на полученном изображении, пик обнаруженной вероятности рождения частиц смещается вправо от середины интервала.

**Выводы.** Практическое применение оптимизированной программы реализовано для специфической формы зависимости электрического поля от времени, при которой меняется не только амплитуда, но и частота поля. Был получен большой массив данных, которые позволяют исследовать детали процесса и получить некоторые его интегральные характеристики (плотность рождающихся в поле частиц и генерируемую плотность тока). Были установлены некоторые зависимости функции распределения, которые могут быть использованы для дальнейших расчетов.

#### Литература

1. Smolyansky S.A., Ropke G., Schmidt S. et al. Dynamical Derivation of a Quantum Kinetic Equation for Particles Production in the Schwinger Mechanism // GSI Report 97-72; Int. J. Mod. Phys. 1998. Vol. E7. P. 709.
2. Vacuum particle-antiparticle creation in strong fields as a field induced phase transition. Cornell University Library. <https://arxiv.org/pdf/1607.08775.pdf>
3. J. S. Schwinger, Phys. Rev. 82, 664 (1951).
4. F. Hebenstreit, "Schwinger effect in inhomogeneous electric fields," arXiv:1106.5965 [hep-ph].

#### References

1. Smolyansky S.A., Ropke G., Schmidt S. et al. Dynamical Derivation of a Quantum Kinetic Equation for Particles Production in the Schwinger Mechanism // GSI Report 97-72; Int. J. Mod. Phys. 1998. Vol. E7. P. 709.
2. Vacuum particle-antiparticle creation in strong fields as a field induced phase transition. Cornell University Library. <https://arxiv.org/pdf/1607.08775.pdf>
3. J. S. Schwinger, Phys. Rev. 82, 664 (1951).
4. F. Hebenstreit, "Schwinger effect in inhomogeneous electric fields," arXiv:1106.5965 [hep-ph].

**Nikitin E.V.**

#### MODELING SCHWINGER EFFECT IN POWERFUL FIELDS

*In the case of strong fields, the process of particle production due to the field energy is possible. In work on the basis of a mathematical model of the production of electron - positron pairs in a superstrong electric field, a numerical simulation of such a process is carried out. A new exact kinetic equation is used that describes the unsteady vacuum particle production. To characterize the non-stationary process of vacuum particle production, the distribution function  $f$  is introduced, which is the number of particles (or antiparticles) with impulse  $p$  per unit volume at time  $t$ . It is assumed that the electric field is spatially homogeneous, and therefore the distribution function should not depend on the coordinate of the observation point. Such a description provides important additional information - the distribution of the particle momenta and its change over time. When calculating the results, various parameters change; while plotting the distribution function.*

**Keywords:** Schwinger effect, computational experiment, pair production

**Никитин Евгений Владимирович**, ст.

преподаватель факультета естественных наук ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** evnikitin6@hotmail.com

**Nikitin Evgeniy Vladimirovich**, Senior Lecturer at the Faculty of Natural Sciences of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** evnikitin6@hotmail.com

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

Статья подана 20.03.19

УДК 538.911

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В КЕРАМИКЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

Павленко А.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.

## DIELECTRIC RELAXATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES IN CERAMICS OF LEAD FERRONIOWATE

Pavlenko A.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.

*В работе представлены результаты исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики феррониобата свинца в интервале температур 300...520 К. Обнаружено аномальное поведение указанных зависимостей в окрестности температуры Кюри: релаксация диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрическая активность выше перехода в параэлектрическое состояние. Обсуждаются причины наблюдаемых явлений, высказано предположение о роли кристаллохимического беспорядка, формирующегося в системе при введении карбоната лития.*

**Ключевые слова:** пьезоэлектрические свойства, диэлектрические свойства, релаксация, керамика, сегнетоэлектрические материалы, мультиферроики.

**Введение.** Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) является представителем класса материалов, называемых «мультиферроиками» – объектов, в которых проявляется взаимодействие магнитных и электрических подсистем [1]. Близость и достаточно высокие значения его температур Нееля,  $T_N \sim 140...170$  К, и Кюри,  $T_C \sim 368...385$  К [1,3], делают PFN весьма интересным объектом одновременно как с прикладной точки зрения (использование в СВЧ- и сенсорной технике [2]), так и с позиции возможностей изучения магнитоэлектрического взаимодействия. Несмотря на довольно обширную библиографию, многие детали фазовых превращений в нём и твердых растворах (ТР) на его основе, а также связанные с этим некоторые особенности диэлектрических и магнитных откликов до конца не поняты. Это обусловлено как сложностями изготовления подобных материалов в различных твердотельных состояниях, так и с их различной термодинамической предысторией. Целью настоящего исследования явилось детальное изучение диэлектрических свойств PFN в широких температурном (300...520 К) и частотном (25 Гц...2 МГц) диапазонах, а также выявление их взаимосвязи с пьезоэлектрическими свойствами,

изучение которых проводилось на тех же образцах в том же температурном диапазоне.

**Методы получения и исследования материала.** С целью улучшения свойств керамики PFN [4], было проведено ее модифицирование путем добавки карбоната лития сверх стехиометрии основного состава PFN на стадии приготовления шихты в количестве 1 масс. % каждого. Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций из оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и карбоната  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолотом, при температурах  $T_1 = T_2 = 1123$  К и временах выдержки  $\tau_1 = \tau_2 = 4$  час. Спекания керамических заготовок осуществляли при (1333-1373) К, в зависимости от состава, в течение 2.5 час.

**Методы исследования образцов.** Рентгенографические исследования выполняли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{Co}_{K\alpha}$  – излучение, фокусировка по Брэггу – Брентано). Расчёт параметров (линейных -  $a$ , углового -  $\alpha$ , объёма -  $V$ , однородного параметра деформации -  $\delta$ ) элементарной ячейки типа перовскита производили по стандартным методикам.

Зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$ ) 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 частотном диапазоне 25 Гц–2 МГц, в интервале температур 300–520К в режимах монотонного нагрева и охлаждения со скоростью 0.3К/мин.

Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств поляризованных образцов ТР в интервале температур 300–520К проводили методом резонанса- антирезонанса в соответствии с [5] с

помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A. При этом определяли, в том числе, относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) образцов, пьезомодуль ( $|d_{31}|$ ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическую добротность ( $Q_m$ ). Значения частот резонанса и антирезонанса вычисляли с помощью специально разработанного программного обеспечения [6] на базе библиотеки алгоритмов ALGLIB с использованием моделирования методом эквивалентных схем.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Рентгенографически установлено, что полученные образцы практически беспримесны и при комнатной температуре обладают ромбоэдрической (Рэ) структурой.

На рис. 1 приведены зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  и  $\epsilon''/\epsilon_0$  керамики PFN от температуры и частоты измерительного сигнала ( $f$ ). В окрестности  $T_C \approx 372$  К, соответствующей фазовому переходу (ФП) из сегнетоэлектрического (СЭ) в параэлектрическое (ПЭ) состояние, частотная зависимость  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  испытывает значительное увеличение дисперсии. При этом наблюдается ярко выраженная частотная зависимость температур максимумов  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$  от  $f$ , тогда как положения максимумов  $\epsilon'/\epsilon_0$ , на первый взгляд, от частоты не зависят. Однако, за счет низкой скорости нагрева и тщательного измерения температуры нам удалось установить такое смещение в интервале температур 371.8...372.6К.

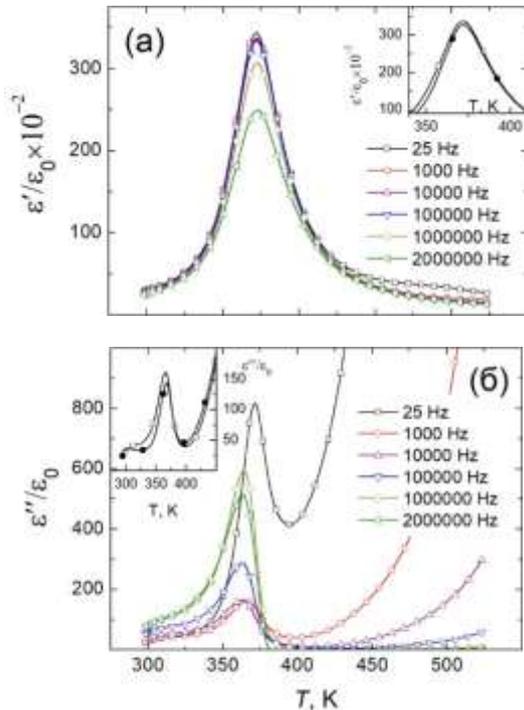


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  (а) и  $\epsilon''/\epsilon_0$  (б) от температуры в режиме охлаждения. На вставках показаны соответствующие зависимости, измеренные на частоте 1 кГц в режиме нагрев (заполненные маркеры) – охлаждение (пустые маркеры)

На рис. 2 представлены зависимости логарифма частоты  $\omega = 2\pi f$  от температуры максимумов зависимостей  $\epsilon'/\epsilon_0(T, \omega)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T, \omega)$ . Хорошо видно, что слабая релаксация  $\epsilon'/\epsilon_0$  удовлетворительно описывается закона Фогеля-Фулчера (сплошные линии на рис. 2) [7]

$$\omega = \omega_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T - T_{VF})}\right),$$

где  $E_a$  – средняя высота потенциального барьера,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\omega_0$  – предэкспоненциальный фактор и  $T_{VF}$  – температура «замерзания» процесса релаксации. Значения коэффициентов приведены в таблице.

Таблица  
Результаты аппроксимации релаксационного процесса зависимостей  $\epsilon'/\epsilon_0(T, \omega)$  законом Фогеля-Фулчера

	$E_a$ , эВ	$\omega_0$ , рад/с	$T_{VF}$ , К
Нагрев	$2.48 \times 10^{-4}$	$8.95 \times 10^8$	371.8
Охлаждение	$2.63 \times 10^{-4}$	$4.44 \times 10^8$	371.6

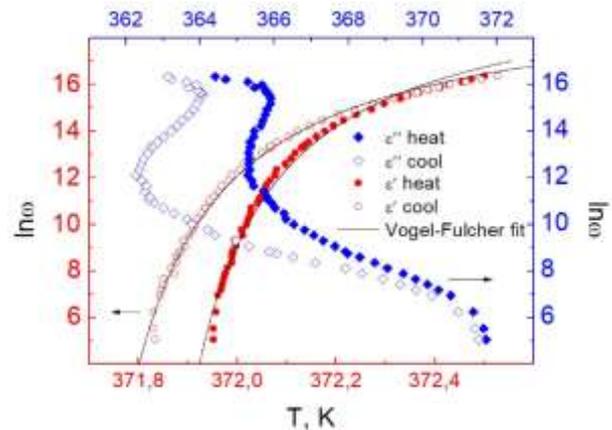


Рис. 2. Зависимости логарифма частоты  $\omega$  от температуры максимумов зависимостей  $\epsilon'/\epsilon_0(T, \omega)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T, \omega)$ , сплошная линия иллюстрирует выполнение закона Фогеля-Фулчера. Заполненные маркеры соответствуют данным, полученным в режиме охлаждения, заполненные – режиму нагрева

Выполнение закона Фогеля-Фулчера характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров, однако в последних, как правило, характер релаксационного процесса и значения параметров, полученных из закона Фогеля-Фулчера, идентичны как для  $\epsilon'/\epsilon_0(T, \omega)$ , так и для  $\epsilon''/\epsilon_0(T, \omega)$ . В данном случае релаксационный процесс, проявляющийся на зависимости и  $\epsilon''/\epsilon_0(T, \omega)$ , несмотря на значительный температурный диапазон, в котором наблюдается смещение максимумов, не соответствует какому-либо типу общепринятых модельных представлений.

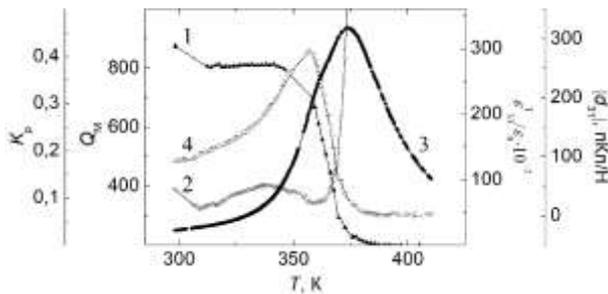


Рис. 3. Зависимости коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний,  $K_p$  (1), электромеханической добротности,  $Q_M$  (2), и относительной диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (3), измеренной на частоте 1 кГц, и пьезомодуля,  $|d_{31}|$  (4), поляризованных образцов PFM от температуры

На рис. 3 приведены наиболее характерные зависимости электрофизических параметров поляризованных образцов PFM от температуры. По мере приближения к  $T_C$  происходит ожидаемое увеличение  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  с одновременным уменьшением пьезоэлектрических параметров. Зависимости  $|d_{31}|(T)$  проходят через острый максимум задолго до  $T_C$  – при температуре  $\approx 360$  К. При этой же температуре наблюдается излом на зависимости  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)$ . По всей видимости при этой температуре образец испытывает ФП из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, такая перестройка структуры сопровождается разрушением поляризованного состояния в образце и, впоследствии, приводит к стремительной его деполяризации, что и наблюдается нами в эксперименте.

Обращает на себя внимание факт сохранения пьезоэлектрической активности выше  $T_C$  – полная деполяризация образца происходит при  $T \approx 400$  К. Это коррелирует с результатами исследования зависимостей  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  от температуры и может быть связано с присутствием в объеме материала полярных пьезоактивных кластеров, активность которых также ответственна за формирование релаксационных процессов на указанных зависимостях.

Как было указано нами ранее [4], при малых концентрациях карбоната лития большая его часть, скорее всего, при синтезе участвует в образовании жидких фаз и локализуется при рекристаллизационном спекании в межкристаллитных прослойках. Однако, в силу малости ионов  $\text{Li}^+$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) также можно предположить их частичное встраивание не только в вакантные (за счет летучести Pb) А-позиции, но и в В-положения с возникновением кислородных вакансий по схемам  $\text{Pb}_{1-x}\text{Li}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3-x/2}\square_{x/2}$ ,  $\text{Pb}^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}_{1-x}\text{Li}^+_x\text{O}_{3-3x/2}\square_{3x/2}$  ( $\square$  – кислородная вакансия), а также в междоузлия. Такой механизм может быть ответственным за формирование релаксатороподобного состояния за счет усиления кристаллохимического беспорядка в системе.

**Выводы и заключение.** В работе показано, что при введении ионов LCO происходит расширение температурной области существования пьезоэлектрической активности с одновременным формированием релаксационных процессов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Наблюдаемое может являться следствием усиления кристаллохимического беспорядка из-за встраивания ионов  $\text{Li}^+$  в кристаллическую структуру PFM. Целесообразно использовать полученные результаты работы при разработке мультиферроидных материалов на основе феррониобата свинца, перспективных для использования в микроэлектронике и СВЧ-технике.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявка № 3.6371.2017/8.9, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.*

#### Литература

1. Вевцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.:Наука, 1982. 224 с.
2. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УFN. 2012. Т 182. №6. С. 593–620.
3. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Попов С.Н., Исупов А.И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава // ЖТФ. 1958. В. 28. № 10. С. 2152-2153.
4. Boldyrev N.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. Effect of lithium carbonate on the ferroelectric properties of lead ferroniobate ceramics // Inorganic Materials. 2016. Т. 52. № 1. С. 76-82.
5. IEEE Standard on Piezoelectricity // ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
6. Павелко А.А. Автоматический расчет пьезоэлектрических параметров различных метаматериалов в заданном интервале температур и частот измерительного электрического поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610458 по заявке № 2012619446 от 01.11.2012 г. (приоритет). Дата государственной регистрации в Реестре баз данных 09 января 2013 г.
7. Glazounov A.E., Tagantsev A.K. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 856.

#### References

1. Venevcev Ju.N., Gagulin V.V., Ljubimov V.N. Segnetomagnitiki. M.:Nauka, 1982. 224 s.
2. Pjatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnitojelektricheskie materialy i mul'tiferroiki // UFN. 2012. T 182. №6. S. 593–620.
3. Smolenskij G.A., Agranovskaja A.I., Popov S.N., Isupov A.I. Novye segnetojelektriki slozhnogo sostava // ZhTF. 1958. V. 28. № 10. S. 2152-2153.
4. Boldyrev N.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. Effect of lithium carbonate on the ferroelectric properties of lead

ferroniobate ceramics // *Inorganic Materials*. 2016. T. 52. № 1. С. 76-82.

5. IEEE Standard on Piezoelectricity // ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.

6. Pavelko A.A. Avtomaticheskij raschet p'ezoelektricheskikh parametrov razlichnyh metamaterialov v zadannom intervale temperatur i chastot izmeritel'nogo jelektricheskogo polja s pomoshh'ju precizionnogo LCR-metra Agilent E4980A // Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2013610458 po zajavke № 2012619446 ot 01.11.2012 g. (prioritet). Data gosudarstvennoj registracii v Reestre baz dannyh 09 janvarja 2013 g.

7. Glazounov A.E., Tagantsev A.K. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 856.

**Pavlenko A.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.**

**DIELECTRIC RELAXATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES IN CERAMICS OF LEAD FERRONIOBATE**

*The paper presents the results of a study of the dielectric and piezoelectric properties of lead ferroniobate ceramics in the temperature range 300 ... 520 K. The anomalous behavior of the above-mentioned dependences in the vicinity of the Curie temperature was found: relaxation of the dielectric constant, piezoelectric activity above the transition to paraelectric state. The reasons for the observed phenomena are discussed, and the role of crystal-chemical disorder formed in the system upon the introduction of lithium carbonate is suggested.*

**Keywords:** piezoelectric properties, dielectric properties, relaxation, ceramics, ferroelectric materials, multiferroics.

**Павленко Анатолий Владимирович** к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Павелко Алексей Александрович** к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела интеллектуальных

материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**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

**Резниченко Лариса Андреевна** зав. 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:** lareznichenko@sfedu.ru

**Pavlenko Anatoly V. Ph.D.**, Senior Researcher, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don.

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Pavelko Aleksey A. Ph.D.**, Senior Researcher, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don.

**E-mail:** aapavelko@sfedu.ru

**Shilkina Lidiya A.**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.

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

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

*Статья подана 17.03.2019*

УДК 537.9

## СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$

Павленко А.В., Стрюков Д.В.

## STRUCTURE AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ FERROELECTRIC

Pavlenko A.V., Stryukov D.V.

*Проведено исследование структуры и диэлектрических свойств сегнетоэлектрика  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  (SBN-75) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Были получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'/\epsilon_0$ , и тангенса угла диэлектрических потерь,  $\tan \delta$ , керамических образцов при  $T = 20 - 800$  К и диапазоне частот  $f = 10^2 - 10^6$  Гц. Установлено, что в материале в диапазоне температур 20–800 К происходят два размытых сегнетоэлектрических фазовых превращения. Определены температуры Фогеля-Фулчера ( $T_f = 280$  К) и Бёрнса ( $T_d = 520$  К). Эпитаксиальные тонкие пленки SBN-75 на подложках  $MgO(001)$  были получены одностадийным методом высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  в атмосфере кислорода. Определены параметры элементарной ячейки для пленки ( $c = 3.948$  Å и  $a = 12.49$  Å) в приближении тетрагональной ячейки. Установлено наличие одного типа ориентационных доменов с поворотом на  $\pm 18.4^\circ$  относительно подложки.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик-релаксор, фазовый переход, тонкая плёнка, дифракция рентгеновских лучей.

**Введение.** Ниобат бария-стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN-x) относится к структурному типу тетрагональной вольфрамовой бронзы с общей формулой  $AB_2O_6$ . Данная структура представляет из себя решётку  $NbO_6$  ( $BO_6$ ) октаэдров, соединённых между собой таким образом, что формируются три типа каналов: треугольные, четырёхугольные и пятиугольные. В SBN четырёхугольные каналы занимают только атомы Sr, пятиугольные – атомы Sr и Ba, а треугольные остаются пустыми. При этом на одну элементарную ячейку приходится 5 формульных единиц и соответственно 5 (Ba + Sr), а четырёх и пятиугольных каналов – 6. Соответственно одна из А позиций остаётся свободной, а структура SBN является незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзой [1, 2]. К тому же SBN является одноосным сегнетоэлектриком-релаксором (СЭР), в

том числе и в виде тонких плёнок [3], в котором спонтанная поляризация направлена вдоль оси *c*. С увеличением отношения Sr/Ba усиливаются релаксорные свойства, что было продемонстрировано в работе [3] – монокристаллы SBN-75 по сравнению с монокристаллами SBN-40 имеют достаточно широкий максимум диэлектрической восприимчивости, при этом наблюдается сдвиг максимума в область низких температур с уменьшением частоты электрического поля. Кроме того, SBNx обладает большими линейным электрооптическим, пьезоэлектрическим и пироэлектрическим коэффициентами [4-6], что делает его привлекательным для применения в нелинейной оптике, электрооптических устройствах и интегральных фотонных схемах. В то же время, высокая стоимость роста объёмных монокристаллов делает крайне актуальным исследование тонких плёнок для применения в волноводных оптических модуляторах [7, 8].

Таким образом целью данной работы являлось детальное исследование структуры и диэлектрических свойств керамики и тонких плёнок ниобата бария-стронция.

**Изложение основного материала.** Для напыления тонких плёнок SBN-75 на подложку  $MgO(001)$  использовалось газоразрядное RF-напыление (установка Плазма-50-СЭ). Давлении кислорода в рабочей камере – 0.5 Т, начальная температура подложки  $MgO$  – 673 К. Толщина плёнок ~ 300 нм. Керамическая мишень SBN-75 диаметром 50 мм и толщиной 3 мм была изготовлена в отделе ИМиНТ НИИ физики ЮФУ.

Рентгенодифракционный анализ для определения структурного совершенства, параметров элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой производился на модернизированном дифрактометре "ДРОН-4-07" ( $Cu_{K\alpha}$  - излучение) съёмкой в симметричной и асимметричной геометриях рассеяния (ЦКП ЮНЦ РАН).

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'/\epsilon_0$ , ( $\epsilon_0=8.75 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь,  $\text{tg } \delta$ , образцов при  $T = 20 - 800$  К и диапазоне частот  $f = 10^2 - 10^6$  Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Для проведения измерений на поверхность керамики наносилась паста agomal 38 (DODUCO GmBH).

**Результаты исследований.** На рис. 1 приведены зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$  и  $\text{tg } \delta(T, f)$  керамики SBN-75.

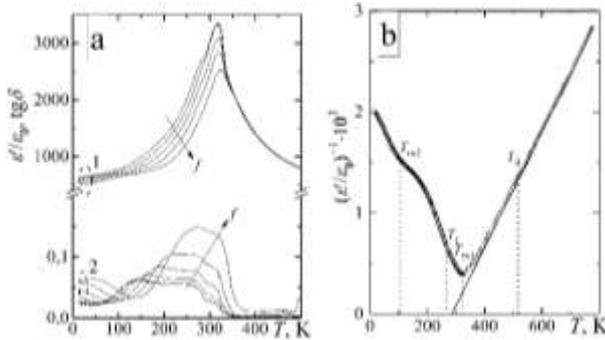


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$  и  $\text{tg } \delta(T, f)$  (а) и  $\epsilon_0/\epsilon'(T, f=10^6$  Гц) (б) керамики SBN-75 при  $f = 10^2 - 10^6$  Гц.

Снижение температуры в интервале 300–800 К сопровождается ростом  $\epsilon'/\epsilon_0$  и формирование максимумов,  $T_{m1}$ , смещающихся в высокотемпературную область по мере увеличения измерительной частоты. Это связано с протекающим в материале фазовым переходом из параэлектрической (ПЭ) фазы (P4b2) в сегнетоэлектрическую (СЭ) (P4bm) [1, 2]. При  $T \sim 270 - 280$  К на кривых  $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$  формируется аномалия, наиболее ярко заметного при низких частотах. При анализе зависимостей  $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$  (рис. 1b) установлено, что температура Бёрнса,  $T_d$ , (температура зарождения полярных нанообластей в СЭ – релаксаторах) составляет  $\sim 520$  К.

Как видно из рис. 2, зависимость  $T_{m1}(f)$  хорошо описывается соотношением Фогеля-Фулчера:

$$f = f_0 \exp(E_{act} / (k(T_m - T_f))), \quad (1)$$

где  $f_0$  – частота попыток преодоления потенциального барьера  $E_{act}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_f$  – температура Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Рассчитанные значения  $E_{act}=0.05$  eV и  $f_0=10^{12}$  Hz были сопоставимы с таковыми в СЭР системы SBNx [9]. Полученное значение  $T_f = 280$  К позволяет связать аномалии на кривых  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  в этой области температур с переходом SBN-75 из релаксорного (наполярного) состояния в

макродоменное, в котором, учитывая [10], «обычные» объемные СЭ домены сосуществуют с приповерхностными наноразмерными доменами. Полученные нами значения  $T_f$  превышает таковые в сравнении с монокристаллом [11] и близки к значениям в керамиках [9].

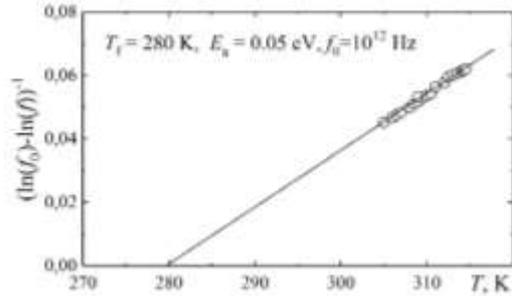


Рис. 2. Зависимость  $(\ln(f_0) - \ln(f))^{-1}$  от  $T$  для керамики SBN-75.

При температурах менее 200 К на зависимостях  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  формируются размытые максимумы ( $T_{m2}$ ), смещающиеся в высокотемпературную область с ростом  $f$ . Учитывая результаты работ [12, 13] и фиксирование нами при  $T = 77$  К в материале характерных для СЭ петель диэлектрического гистерезиса, их возникновение в SBN-75 обусловлено размытым низкотемпературным СЭ→СЭ фазовым переходом из тетрагональной в моноклинную фазу [13].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в SBN-75 материале в диапазоне температур 20–800 К происходят два размытых сегнетоэлектрических фазовых превращения. Диэлектрическая релаксация при ПЭ→СЭ переходе (280–520 К) имеет недебаевский характер, что свидетельствует о сосуществовании SBN-75 ближнего и дальнего полярного порядков [14] в этой области вследствие флуктуаций химического состава. Эти закономерности, в целом, имеют место и в поликристаллических тонких пленках SBN-75 [15].

По данным рентгенодифракционного анализа тонких плёнок SBN-75/MgO (рис. 3) наличия каких-либо примесных фаз в гетероструктуре не выявлено. Все линии на  $\theta$ -2 $\theta$  рентгенограмме соответствуют только (001) отражениям от плёнки SBN-75 и подложки MgO. Таким образом, кристаллографическая ось [001] плёнки сонаправлена с осью [001] подложки. В результате ф-сканирования (рис. 4) установлено, что плёнка SBN-75 на подложке MgO(001) выращена эпитаксиально. Однако на ф-сканировании отражения (221) плёнки присутствует 8 рефлексов с расстоянием между соседними равное  $36.8^\circ$  и  $53.2^\circ$ , что может быть объяснено наличием двух ориентационных доменов, развёрнутых друг относительно друга на  $36.8^\circ$ . Кроме того, было

установлено, что угол между осями [100] и [010] для обоих ориентационных доменов равен  $90^\circ$ . Сравнив угловые положения рефлексов (113) подложки и рефлексов (221) плёнки, установлено, что кристаллографические оси [110] для каждого из ориентационных доменов плёнки повернуты относительно оси [110] подложки на равные углы  $\pm 18.4^\circ$ . Из полученных рентгенограмм плёнки SBN-75/MgO были определены параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки  $c_f = 3.948 \pm 0.001 \text{ \AA}$  и в плоскости сопряжения  $a_f = 12.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , при этом оба ориентационных домена имеют одинаковые параметры элементарных ячеек. Для расчёта параметров предполагалось, что элементарная ячейка – тетрагональная. Вертикальная разориентировка (полуширина кривой качания, вставка на рисунке 3) не превышала  $1^\circ$ , а азимутальная разориентировка (полуширина рефлекса на  $\phi$ -сканировании) не превышала  $3.3^\circ$ . Из полученных параметров были определены деформации элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки  $\varepsilon_{33} = (c_f - c_c)/c_c = 0.01$  и в плоскости сопряжения  $\varepsilon_{11} = (a_f - a_c)/a_c = 0.006$ , где  $c_f$  и  $a_f$  – параметры элементарной ячейки плёнки,  $c_c$  и  $a_c$  – параметры элементарной ячейки объёмного образца.

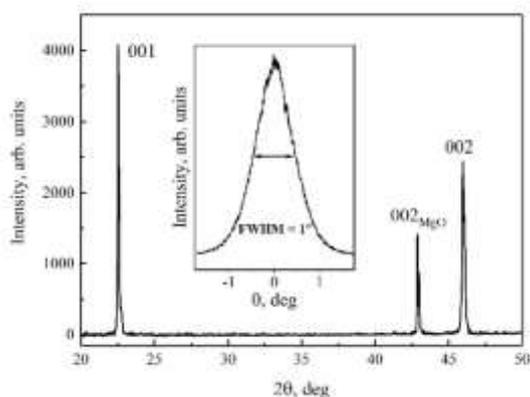


Рис. 3. Обзорная рентгенограмма плёнки SBN-75/MgO. На вставке изображена кривая качания рефлекса (002)

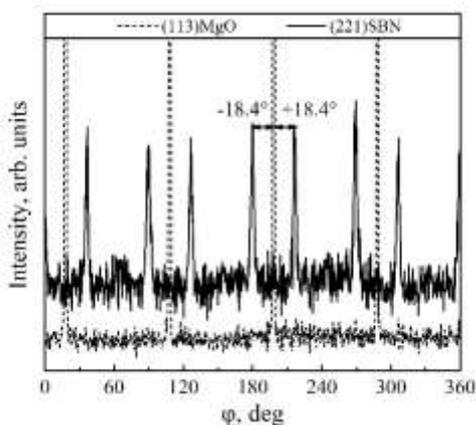


Рис. 4. Сравнение  $\phi$ -сканирования рефлексов (221) плёнки SBN-75 и (113) подложки MgO

Наличие различных типов ориентационных доменов наблюдалось как в плёнках SBN, так и в других материалах со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, что связано с согласованием кристаллической структуры пленки со структурой подложки. Однако в нашем случае присутствуют только ориентационные домены с поворотом на  $\pm 18.4^\circ$  и нет доменов с другими углами поворота [16], что является преимуществом использованной нами технологии синтеза плёнок.

**Выводы.** Было проведено исследование структуры и диэлектрических свойств керамики и тонких плёнок сегнетоэлектрика-релаксора со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы SBN-75. Были установлены последовательность и области фазовых превращений в керамике SBN-75 в диапазоне температур 20-800 К. Методом ВЧ-катодного напыления получены эпитаксиальные тонкие плёнки SBN-75/MgO, с образованием ориентационных доменов, развёрнутых относительно кристаллографических осей подложки на  $\pm 18.4^\circ$ . Обнаружено наличие значительных для структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы деформаций элементарной ячейки, что позволяет предположить существенное изменение электрофизических и электрооптических свойств плёнки SBN-75/MgO по сравнению с объёмными материалами аналогичных составов.

*Работа выполнена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН на 2019 г. (проект № 01201354247) и гранта Президента РФ № МК-4100.2018.2.*

#### Л и т е р а т у р а

- Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Кузьминов Ю.С. – М.: Наука, – 400 с.
- Podlozhenov S. Structure of strontium barium niobate  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) in the composition range  $0.32 \leq x \leq 0.82$  / S. Podlozhenov, H.A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2006. – V. 62. – P. 960-965.
- Павленко А.В., Захарченко И.Н., Анохин А.С., Куприна Ю.А., Киселева Л.И., Юзюк Ю.И. Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики пленок  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  / А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, Ю.А. Куприна, Л.И. Киселева, Юзюк Ю.И. // ФТТ. – 2017. – Т. 59. – В. 5. – С. 888–891.
- Shvartsman V.V. Ferroelectric Domains in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals ( $0.4 \leq x \leq 0.75$ ) / V.V. Shvartsman, J. Dec, S. Miga, T. Lukasiewicz, W. Kleemann // Ferroelectrics. – 2008. – V. 376 – P. 1-8.
- Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  with Special Reference to Pyroelectric Detection / A.M. Glass // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – P. 4699.
- Zook J. D. Pyroelectric effects in thin film / J.D. Zook, S.T. Liu // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – P. 4604
- Sakamoto S. Anomalous electro- optic properties of ferroelectric strontium barium niobate and their device applications / S. Sakamoto, T. Yazaki // Appl. Phys. Lett. – 1973. – V. 22. – P. 429-431.

8. Russo D.G. Sputtered ferroelectric thin-film electro-optic modulator / D.G. Russo, C.S. Kumar // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – V. 23. – I. 5. – P. 229.

9. Hoerman B.H. Dynamic response of the electro-optic effect in epitaxial KNbO<sub>3</sub>/ B.H. Hoerman, B.M. Nichols, M.J. Nystrom, B.W. Wessels // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 2707.

10. Zhao Y. Relaxor transition and properties of Mn-doped Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ferroelectric ceramics / Y. Zhao, J. Wang, L. Zhang, X. Shi, S. Liu, D. Zhang // *Ceramics International.* – 2016. – V. 42. – P. 16697–16702.

11. Черная Т.С. Кристаллическая структура монокристаллов Ba<sub>0.39</sub>Sr<sub>0.61</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // *Кристаллография.* – 1997. – Т. 42. – В. 3. – С. 421-426.

12. Dec J. Phase transitions in Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>: I. Susceptibility of clusters and domains / J. Dec, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 14. – I. 4. – P. 627.

13. Buixaderas E. Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / E. Buixaderas, M. Savinov, M. Kempa, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, R. Pankrath, S. Kapphan // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – I. 4. – P. 653.

14. Пилипенко А.С. Температурная эволюция диэлектрических и акустических параметров монокристаллов SBN, легированных хромом / А.С. Пилипенко, А.И. Бурханов, Л.И. Ивлева // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51. – В. 3. – С. 543-546.

15. Лагута В.В. Закон Фогеля-Фулчера – характерная особенность сегнетостекольной фазы в танталате калия, допированного литием / В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова // *ФТТ.* – 2004. – Т. 46. – В. 7. – С. 1224-1230.

16. Santos I. A. Mesoscopic structure evidenced by AC dielectric nonlinearities in Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> relaxor ferroelectric thin films / I. A. Santos, L. S. Guerra, E. B. Araújo, R.G. Mendes, J.A. Eiras // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2008. – V. 20. – I. 13. – P. 135209.

17. Willmott P. R., Herger R., Patterson B. D., Windiks R. Experimental and theoretical study of the strong dependence of the microstructural properties of Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films as a function of their composition. / P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 144114.

## References

1. Kuz'minov Yu.S. Segnetoelektricheskie kristally dlya upravleniya lazernym izlucheniem / Yu.S. Kuz'minov – Moscow: Nauka, 1982. – 400 p.

2. Podlozhenov S. Structure of strontium barium niobate Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN) in the composition range 0.32 ≤ x ≤ 0.82 / S. Podlozhenov, H.A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* – 2006. – V. 62. – P. 960-965.

3. Pavlenko A.V. Structure, the lattice dynamic, and the dielectric characteristics of Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> films / A.V. Pavlenko, I.N. Zakharchenko, A.S. Anokhin, Yu.A. Kuprina, L.I. Kiseleva, Yu.I. Yuzyuk // *Physics of the Solid State.* – 2017. – V. 59. – I. 5. – P. 888–891.

4. Shvartsman V.V. Ferroelectric Domains in Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Single Crystals (0.4 ≤ x ≤ 0.75) / V.V. Shvartsman, J. Dec, S. Miga, T. Lukasiewicz, W. Kleemann // *Ferroelectrics.* – 2008. – V. 376 – P. 1-8.

5. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with Special Reference to Pyroelectric

Detection / A.M. Glass // *J. Appl. Phys.* – 1969. – V. 40. – P. 4699.

6. Zook J. D. Pyroelectric effects in thin film / J.D. Zook, S.T. Liu // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – P. 4604.

7. Sakamoto S. Anomalous electro-optic properties of ferroelectric strontium barium niobate and their device applications / S. Sakamoto, T. Yazaki // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – V. 22. – P. 429-431.

8. Russo D.G. Sputtered ferroelectric thin-film electro-optic modulator / D.G. Russo, C.S. Kumar // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – V. 23. – I. 5. – P. 229.

9. Hoerman B.H. Dynamic response of the electro-optic effect in epitaxial KNbO<sub>3</sub>/ B.H. Hoerman, B.M. Nichols, M.J. Nystrom, B.W. Wessels // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 2707.

10. Zhao Y. Relaxor transition and properties of Mn-doped Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ferroelectric ceramics / Y. Zhao, J. Wang, L. Zhang, X. Shi, S. Liu, D. Zhang // *Ceramics International.* – 2016. – V. 42. – P. 16697–16702.

11. Chernaya T.S. Kristallicheskaya struktura monokristallov Ba<sub>0.39</sub>Sr<sub>0.61</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / T.S. Chernaya, B.A. Maksimov, I.V. Verin, L.I. Ivleva, V.I. Simonov // *Kristallografiya.* – 1997. – V. 42. – I. 3. – P. 421-426.

12. Dec J. Phase transitions in Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>: I. Susceptibility of clusters and domains / J. Dec, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 14. – I. 4. – P. 627.

13. Buixaderas E. Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / E. Buixaderas, M. Savinov, M. Kempa, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, R. Pankrath, S. Kapphan // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – I. 4. – P. 653.

14. Pilipenko A. S. Evolution of the dielectric and acoustic parameters of chromium-doped SBN single crystals with variations in temperature / A.S. Pilipenko, A.I. Burkhanov, L.I. Ivleva // *Physics of the Solid State.* – 2009. – V. 51. – I. 3. – P. 543-546.

15. Laguta V.V. The Vogel-Fulcher law as a criterion for identifying a mixed ferroelectric-glass phase in potassium tantalate doped with lithium. / V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.V. Kondakova // *Physics of the Solid State.* – 2004. – V. 46. – I. 7. – P. 1224-1230.

16. Santos I. A. Mesoscopic structure evidenced by AC dielectric nonlinearities in Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> relaxor ferroelectric thin films / I. A. Santos, L. S. Guerra, E. B. Araújo, R.G. Mendes, J.A. Eiras // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2008. – V. 20. – I. 13. – P. 135209.

17. Willmott P. R., Herger R., Patterson B. D., Windiks R. Experimental and theoretical study of the strong dependence of the microstructural properties of Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films as a function of their composition. / P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 144114.

## Pavlenko A. V., Stryukov D. V. STRUCTURE AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> FERROELECTRIC

*The structure and dielectric properties of the Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN-75) ferroelectric with the structure of tetragonal tungsten bronze have been investigated. The temperature dependences of the relative dielectric constant ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ), and the dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) of ceramic samples at  $T = 20-800$  K temperature range and  $f = 10^2-10^6$  Hz frequency range have been obtained. It was established that in the material there are two diffuse ferroelectric phase*

*transformations in the 20–800 K temperature range. The Vogel-Fulcher ( $T_f = 280$  K) and Burns ( $T_d = 520$  K) temperatures have been determined. It has been suggested that the low-temperature anomalies (at  $T < 150$  K) on the  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  and  $\tan \delta(T)$  curves are related to the ferroelectric phase transition. SBN-75 epitaxial thin films on MgO (001) substrates have been produced by RF-cathode sputtering technique of a ceramic target with a  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  stoichiometric composition in an oxygen atmosphere. The unit cell parameters of the film ( $c = 3.948$  Å and  $a = 12.49$  Å) in the tetragonal cell approximation, the epitaxial relations and the degree of misorientation of the film axes have been determined. The presence of one type of orientation domains with a  $\pm 18.4^\circ$  axes rotation relative to the substrate have been established. The presence of the significant unit cell deformations in the SBN-75 / MgO thin film have been found.*

**Keywords:** *ferroelectric-relaxor, phase transition, thin film, X-ray diffraction.*

**Стрюков Данил Валерьевич**, м.н.с. отдела физики, химии, информатики, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук».

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

**Павленко Анатолий Владимирович**, к.ф.-м.н., с.н.с. отдела физики, химии, информатики, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук».

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Stryukov Daniil**, junior researcher Department of Physics, Chemistry, Informatics, Federal Research Center "Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Rostov-on-Don.

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

**Pavlenko Anatoly**, Ph.D., Senior Researcher Department of Physics, Chemistry, Informatics, Federal Research Center "Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences".

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 539.2+535

## ЭКСИТОНОПОДОБНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ДВУХПОДРЕШЕТОЧНОЙ ЦЕПОЧКЕ МИКРОПОР

Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Паладян Ю.А.

## EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN NON-IDEAL BINARY LATTICE CHAIN OF MICROPORES

Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Paladyan Yu.A.

*Исследована зависимость экситоноподобных электромагнитных возбуждений в неидеальной двухподрешеточной цепочке микропор-резонаторов от вариации положений микропор. Численное моделирование исследуемой системы проведено с использованием приближения виртуального кристалла. Получены соответствующие закон дисперсии рассматриваемых квазичастичных возбуждений и концентрационная зависимость величины энергетической щели.*

**Ключевые слова:** экситоноподобные электромагнитные возбуждения, двухподрешеточная цепочка микропор, приближение виртуального кристалла.

**Введение.** В связи с разработкой и использованием новых материалов в качестве источников когерентного излучения весьма актуальными представляются в настоящее время экспериментальные и теоретические исследования на стыке различных научных направлений: физики конденсированного состояния, лазерной физики, нанотехнологии, химии, а также информационных наук. Среди проблем, которые при этом приходится решать – создание устройств, работающих на основе новых структур – поляритонных кристаллов [1,2], представляющих собой особый класс фотонных кристаллов [3], в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений (экситонов) среды и оптического поля. В связи с необходимостью изучения поляритонных структур рождается новая область науки – поляритоника, как самостоятельный раздел фотоники.

В частности, поляритонной структурой может быть пространственно периодическая система связанных микропор (резонаторов) [4,5]. Интерес к изучению оптических мод в системе микрорезонаторов, который появился в связи с созданием оптоэлектронных устройств [6], значительно вырос в последнее время. Здесь стоит отметить резонаторы на основе дефектов в фотонных кристаллах, достижение сильной связи между квантовой точкой и таким

микрорезонатором, которое было продемонстрировано в [7], теоретическое исследование формирования в цепочке микрорезонаторов квантовых солитонов, связанных с поляритонами нижней дисперсионной ветви (НДВ), [8,9]. Авторы [8,9] полагают, что микрорезонаторы могут быть привлекательными для целей квантовой обработки информации. Прогресс, достигнутый в последнее время в плане создания высокочастотных полупроводниковых микрорезонаторов с брэгговскими зеркалами, позволил получить и исследовать бозе-эйнштейновскую конденсацию, а также сверхтекучие свойства НДВ-поляритонов в квантовых ямах, внедренных в полупроводниковые ( $CdTe/CdMgTe$  или  $GaAs$ ) структуры микрорезонаторов [10-12]. Поляритоны в этих системах рассматриваются как термодинамически квазиравновесный двумерный газ взаимодействующих бозонных частиц.

Исходя из развитых авторами ранее представлений о неидеальных одномерных поляритонных структурах [7], в настоящей работе рассмотрены электромагнитные возбуждения в неидеальной двухподрешеточной цепочке микропор (резонаторов) с переменным периодом. Причем система туннельно связанных микрорезонаторов может содержать в качестве атомарной подсистемы квантовые точки. Представляет интерес предварительно исследовать подобную неидеальную решетку микрорезонаторов, но без атомной подсистемы, элементарные возбуждения в такой системе, согласно [13], названы экситоноподобными. Ниже изучена зависимость дисперсии экситоноподобных электромагнитных возбуждений в неидеальной решетке связанных резонаторов от концентрации точечных дефектов.

**Теоретическая модель.** Опираясь на разработанный в [2,4,13] подход, рассмотрим электромагнитные возбуждения в неидеальной двухподрешеточной цепочке микропор

(резонаторов) с переменным периодом  $d = a_1^v + a_2^v$ . Здесь  $a_1^v, a_2^v$  – варьируемые положения микропор соответственно в первой и второй подрешетках (в данном случае нижний индекс, 1 или 2 – номер подрешетки, верхние индексы  $(v, \mu)$  обозначают положение соответствующего резонатора в ячейке, которые могут принимать значения 1 или 2. Каждый из туннельно связанных микропор-микрорезонаторов содержит по одной оптической моде. Квадратичная часть гамильтониана  $\hat{H}^{ex}$ , описывающая элементарные возбуждения в цепочке микропор (как содержащих квантовые точки, так и без них) в предположении, что плотность возбужденных состояний структурных элементов в резонаторной и атомарной подсистемах мала, в приближении Гайтлера-Лондона [14] в одноуровневой модели имеет вид:

$$\hat{H}^{ex} = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 \sum_{n, m, \lambda, \sigma} D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \hat{\Phi}_{n\alpha\lambda}^+ \hat{\Phi}_{m\beta\sigma} \quad (1)$$

где  $n \neq m$  – номера элементарных ячеек,  $\alpha, \beta$  – номера подрешеток.

$$\begin{aligned} D_{n\alpha, m\beta}^{11} &= \hbar \omega_{n\alpha}^{at} \delta_{n\alpha, m\beta} + V_{n\alpha, m\beta}, \\ D_{n\alpha, m\beta}^{22} &= \hbar \omega_{n\alpha}^{ph} \delta_{n\alpha, m\beta} - A_{n\alpha, m\beta}, \\ D_{n\alpha, m\beta}^{12} &= D_{n\alpha, m\beta}^{21} = g_{n\alpha} \delta_{n\alpha, m\beta}, \\ \hat{\Phi}_{n\alpha}^{\lambda=2} &= \hat{\Psi}_{n\alpha}, \quad \hat{\Phi}_{n\alpha}^{\lambda=1} = \hat{B}_{n\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражениях (1,2)  $\omega_{n\alpha}^{ph}$  – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в  $n\alpha$ -ом узле (резонаторе),  $\hat{\Psi}_{n\alpha}^+, \hat{\Psi}_{n\alpha}$  – Бозе-операторы рождения и уничтожения этой фотонной моды в узельном представлении,  $\hbar \omega_{n\alpha}^{at}$  – энергия возбуждения квантовой точки в узле  $n\alpha$ ,  $\hat{B}_{n\alpha}, \hat{B}_{n\alpha}^+$  – Бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения,  $A_{n\alpha, m\beta}$  – матрица резонансного взаимодействия, характеризующая перекрытие оптических полей резонаторов  $n\alpha$ -го и  $m\beta$ -го узлов решетки и, следовательно, определяющего вероятность перескока соответствующего электромагнитного возбуждения,  $V_{n\alpha, m\beta}$  – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах  $n\alpha$  и  $m\beta$ ,  $g_{n\alpha}$  – матрица резонансного взаимодействия квантовой точки в узле  $n\alpha$  с локализованным в этом узле электромагнитным полем. Индексы  $\lambda, \sigma$  фиксируют наличие или отсутствие (при значении 2) квантовой точки в соответствующей поре.

Расчет спектра  $\Omega(k)$  экситоноподобных возбуждений рассматриваемой системы проведем в приближении виртуального кристалла [15-16]. Для этого величины  $D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma}$  в равенстве (1) следует заменить на их конфигурационно усредненные значения  $(D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \rightarrow \langle D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \rangle)$  по всем возможным вариациям положений микропор (процедура конфигурационного усреднения массива микропор обозначена угловыми скобками). Такая операция «восстанавливает» трансляционную инвариантность и позволяет перейти в  $k$ -представление с последующей диагонализацией гамильтониана с помощью процедуры Боголюбова-Тябликова [14]. Выполнение указанной процедуры позволяет получить следующее уравнение для нахождения  $\Omega(k)$ :

$$\det \| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(k) - \hbar \Omega(k) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\sigma} \| = 0, \quad (3)$$

где  $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(k) = \sum_m \langle D_{n\alpha, m\beta}^{\lambda\sigma} \rangle \exp[ik \cdot (r_{n\alpha} - r_{m\beta})]$ . Заметим, что волновое число  $k$ , характеризующее собственные состояния электромагнитных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна для виртуальной решетки с периодом:

$$\begin{aligned} \langle d \rangle &= \langle a_1^u \rangle + \langle a_2^v \rangle = C_1^{(1)} a_1^{(1)} + C_1^{(2)} a_1^{(2)} + C_2^{(1)} a_2^{(1)} + \\ &+ C_2^{(2)} a_2^{(2)}, \end{aligned}$$

где  $C_{1(2)}^{(1,2)}$  – концентрация соответствующих положений микропор  $a_1^v, a_2^u$ .

Причем,  $C_1^{(1)} + C_1^{(2)} = 1, C_2^{(1)} + C_2^{(2)} = 1$ , следовательно,  $C_1^{(2)} = 1 - C_1^{(1)} \equiv C_1$ ,  $C_2^{(2)} = 1 - C_2^{(1)} \equiv C_2$ . Таким образом,  $\langle d \rangle = a_1(C_1) + a_2(C_2) \equiv d(C_1, C_2)$ , где  $a_1(C_1) = a_1^{(1)} + (a_1^{(2)} - a_1^{(1)})C_1$ ,  $a_2(C_2) = a_2^{(1)} + (a_2^{(2)} - a_2^{(1)})C_2$ .

**Результаты работы и их обсуждение.** Рассмотрим подробнее электромагнитные возбуждения в двухподрешеточной 1D в виртуальной решетке микрорезонаторов (без квантовых точек, в этом случае  $D_{n\alpha, m\beta}^{12} = D_{n\alpha, m\beta}^{21} = 0$ ). В этом случае положение микрорезонатора определяет равенство:  $r_{n\alpha} = r_n + r_\alpha$ . Поэтому положение микропор первой и второй подрешеток в нулевой элементарной ячейке ( $r_{n=0} = 0$ ) задают соотношения соответственно:  $r_{01} = 0$  и  $r_{02} = a_1(C_1) = d(C_1, C_2) - a_2(C_2)$ . Спектр экситоноподобных возбуждений  $\Omega(k)$  в

приближении ближайших соседей следует из соотношения (3):

$$\begin{vmatrix} \hbar\omega_1^{ph} - \hbar\Omega(k, C_1, C_2) & -A_{12}(k, C_1, C_2) \\ -A_{21}(k, C_1, C_2) & \hbar\omega_2^{ph} - \hbar\Omega(k, C_1, C_2) \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Величины  $A_{\alpha\beta}(k)$  в (4) фурье-образы матрицы  $A_{n\alpha m\beta}$  резонансного взаимодействия:  $A_{\alpha\beta}(k) = \sum_m \langle A_{n\alpha m\beta} \rangle \exp[ik(r_{n\alpha} - r_{m\beta})]$ . В рамках используемой модели в приближении ближайших соседей матричные элементы  $A_{\alpha\beta}(k)$  приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} A_{12}(k) &\cong A_{12}[a_1(C_1)]\exp[-ik \cdot a_1(C_1)] + \\ &+ A_{12}[a_2(C_2)]\exp\{ik \cdot [a_2(C_2)]\} \\ A_{21}(k) &= A_{21}[a_1(C_1)]\exp[ik \cdot a_1(C_1)] + \\ &+ A_{21}[a_2(C_2)]\exp\{-ik \cdot [a_2(C_2)]\} \end{aligned}, \quad (5)$$

Величины  $A_{12(21)}[a_{1(2)}(C_{1(2)})]$  являющиеся компонентами матриц  $A_{n\alpha m\beta}$  резонансного взаимодействия, в приближении ближайших соседей имеют вид:

$$\begin{aligned} A_{12(21)}[a_{1(2)}(C_{1(2)})] &= A_{12(21)}[a_{1(2)}(0)] \times \\ &\times \exp\left[-\frac{|a_{1(2)}(C_{1(2)}) - a_{1(2)}(0)|}{a_{1(2)}(0)}\right] \end{aligned} \quad (6)$$

В дальнейшем, как и в предыдущей работе [7], полагаем:  $A_{12}, A_{21} \gg A_{11}, A_{22}$ . Соотношение (4) показывает, что закон дисперсии  $\Omega(k)$  элементарных электромагнитных возбуждений в искомой системе микропор определяется как частотными характеристиками решетки резонаторов, так и величиной  $A(k)$ .

Численный расчета соответствующих величин, определяющих особенности спектра электромагнитных возбуждений, проводим в рамках используемой модели для значений частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах решетки,  $\omega_1^{ph} = 2\pi \times 311 \text{ THz}$  и  $\omega_2^{ph} = 2\pi \times 31 \text{ THz}$ .

Причем,  $A_{12}[a_1(0)]/2\hbar = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $A_{12}[a_2(0)]/2\hbar = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $a_1(0) = a_1^{(1)} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ,  $a_2(0) = a_2^{(1)} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Поверхности, описывающие дисперсионную зависимость частот  $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$  исследуемых коллективных возбуждений в неидеальной решетке микрорезонаторов, представлены на рис.1. При этом  $k$  изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна:

$$-\frac{\pi}{d(C_1, C_2)} < k < \frac{\pi}{d(C_1, C_2)}. \text{ Отметим, что наличие}$$

минимумов у дисперсионных поверхностей (см. рис.1) указывает на возможность Бозе-Эйнштейновского конденсата экситоноподобных возбуждений в исследуемой системе микропор при определенном наборе вариаций их положений не только при  $k = 0$ , но и при  $k \neq 0$ .

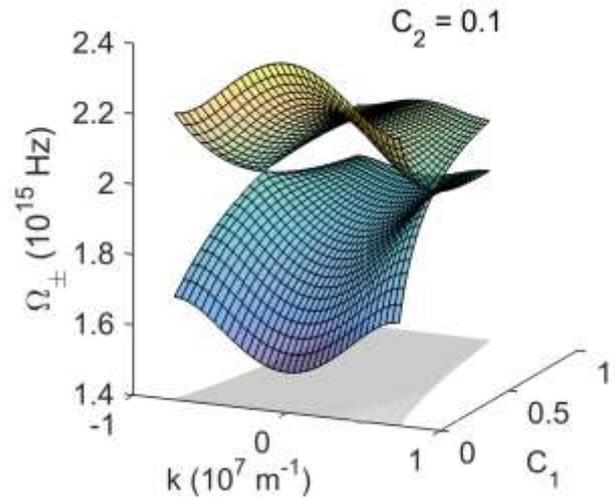


Рис. 1. Концентрационная зависимость:  $\Omega_{\pm}(k, C_1, C_2)$  при  $C_1 = 0.3$  и при  $C_2 = 0.1$ .

На рис. 2 показана концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta\Omega(k, C_1, C_2) \equiv \min_k [\Omega_+(k, C_1, C_2) - \Omega_-(k, C_1, C_2)]$

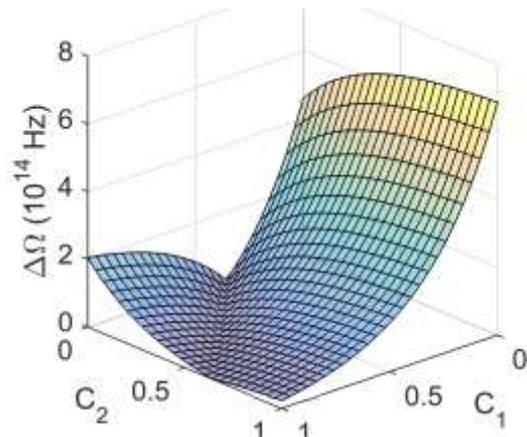


Рис.2. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta\Omega(k, C_1, C_2)$ .

**Заключение.** В работе выполнено математическое моделирование зависимости дисперсионных характеристик экситоноподобных возбуждений неидеальной двухподрешеточной 1D системы микропор от концентрации дефектов структуры, связанных с вариацией положений микрорезонаторов. Показано, что в результате

наличия структурных дефектов в 1D массиве можно добиться необходимого изменения энергетической структуры электромагнитных возбуждений и, следовательно, оптических свойств исследуемой системы, обусловленных перестройкой электромагнитного спектра.

#### Л и т е р а т у р а

1. Sedov E. S., Alodjants A. P., Arakelian S. M., Lin Y.Y., Lee R.-K. // *Phys. Rev. A.* – 2011. – V.84. – P. 013813.
2. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Sychanova M.V., Kavokin A.V. // *Superlattices and Microstructures.* – 2016. – V. 89. – P. 409-418.
3. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light.* Second Edition. Princeton: Princeton University Press, 2008. – 304 p.
4. Kaliteevskii M. A. Coupled vertical microcavities // *Tech. Phys. Lett.* – 1997. – V. 23(2). – P. 120-121.
5. Vahala K.J. Optical microcavities // *Nature.* – 2003. – V. 424. – P. 839-846.
6. Tighineanu P., Sorensen A. S., Stobbe S. and P. Lodahl. The Mesoscopic Nature of Quantum Dots in Photon Emission, in: P. Michler (Ed.), *Quantum Dots for Quantum Information Technologies.* // *Nano-Optics and Nanophotonics,* Springer Cham, 2017. – 600 p.
7. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Gurov D.A., Kavokin A.V. // *Superlattices and Microstructures.* – 2018. – №120. – P. 642-665.
8. Alodjants A.P. Strongly localized polaritons in an array of trapped two-level atoms interacting with a light field / A.P. Alodjants, I. O. Barino., S. M. Arakelian // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – V.43. – P. 095502.
9. Sedov E. S. Tunneling-assisted optical information storage with lattice polariton solitons in cavity-QED arrays / E. S. Sedov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian, Y.-L. Chuang, Y. Y. Lin, W.-X. Yang, R.-K. Lee // *Phys. Rev. A.* – 2014. – V. 89. – P. 033828.
10. Kasprzak J., et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons // *Nature* 443. – 2006. – P. 409.
11. Balili R., et al. Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap // *Science* 316. – 2007. – P. 1007.
12. Amo A., et al. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities // *Nature Physics* 5. – 2009. – P.805.
13. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Sychanova M.V., Kavokin A.V. // *Nature. Scientific Reports.* – 2014. – №4. – P. 6945.
14. Агранович В.М. Теория экситонов. – М. Наука, 1968. – 384 с.
15. Займан Дж. Модели беспорядка. – М: Мир, 1982. – 592 с.
16. Лось В. Ф. // *ТМФ.* – 1987. – Т. 73. N1. – С. 85-102.

#### Reference

1. Sedov E. S., Alodjants A. P., Arakelian S. M., Lin Y.Y., Lee R.-K. // *Phys. Rev. A.* – 2011. – V.84. – P. 013813.
2. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Sychanova M.V., Kavokin A.V. // *Superlattices and Microstructures.* – 2016. – V. 89. – P. 409-418.
3. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light.* Second Edition. Princeton: Princeton University Press, 2008. – 304 p.
4. Kaliteevskii M. A. Coupled vertical microcavities // *Tech. Phys. Lett.* – 1997. – V. 23(2). – P. 120-121.

5. Vahala K.J. Optical microcavities // *Nature.* – 2003. – V. 424. – P. 839-846.
6. Tighineanu P., Sorensen A. S., Stobbe S. and P. Lodahl. The Mesoscopic Nature of Quantum Dots in Photon Emission, in: P. Michler (Ed.), *Quantum Dots for Quantum Information Technologies.* // *Nano-Optics and Nanophotonics,* Springer Cham, 2017. – 600 p.
7. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Gurov D.A., Kavokin A.V. // *Superlattices and Microstructures.* – 2018. – №120. – P. 642-665.
8. Alodjants A.P. Strongly localized polaritons in an array of trapped two-level atoms interacting with a light field / A.P. Alodjants, I. O. Barino., S. M. Arakelian // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – V.43. – P. 095502.
9. Sedov E. S. Tunneling-assisted optical information storage with lattice polariton solitons in cavity-QED arrays / E. S. Sedov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian, Y.-L. Chuang, Y. Y. Lin, W.-X. Yang, R.-K. Lee // *Phys. Rev. A.* – 2014. – V. 89. – P. 033828.
10. Kasprzak J., et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons // *Nature* 443. – 2006. – P. 409.
11. Balili R., et al. Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap // *Science* 316. – 2007. – P. 1007.
12. Amo A., et al. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities // *Nature Physics* 5. – 2009. – P.805.
13. Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Sychanova M.V., Kavokin A.V. // *Nature. Scientific Reports.* – 2014. – №4. – P. 6945.
14. Агранович В.М. Теория экситонов. – Moscow: Nauka Publishers, 1968. – 384 p.
15. Ziman J. M., *Models of disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems.* – Moscow, 1982. – 592 p.
16. Los' V. F. // *Theor. Math. Phys.* – 1987. – V.73. N1. – P. 85-102.

#### Rumyantsev V.V., Fedorov S.A., Gumennyk K.V., Paladyan Ya.A. EXCITON-LIKE ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN NON-IDEAL BINARY LATTICE CHAIN OF MICROPORES.

*We consider a model of exciton-like electromagnetic excitations in non-ideal binary lattice chain of micropores. The dependence of the dispersion characteristics of the quasi-particle excitations the 1D system of micropores on the concentration of structural defects associated with the variation provisions of the microresonators is obtained. It is shown that as a result of the presence of structural defects in the one-dimensional array, it is possible to achieve the necessary changes in the energy structure of electromagnetic excitations and, consequently, the optical properties of the system under study due to the restructuring of the electromagnetic spectrum.*

**Key words:** *exciton-like electromagnetic excitations, non-ideal binary lattice chain of micropores, virtual crystal approach.*

**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

**Федоров Станислав Афанасьевич**, к. ф.-м. н., ст. научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.

**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

**Паладян Юлия Александровна**, аспирант, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.

**E-mail:** paladyan0108@yandex.ru

**Rumyantsev Vladimir Vasilievich**, Ph.D. n., professor, head. Department of the theory of dynamic properties of complex systems, Donetsk Institute of Physics and Technology. A.A. Galkina.

**E-mail:** 380957931135@yandex.ru

**Fedorov Stanislav Afanasyevich**, Ph.D. n., art. Researcher, Donetsk Institute of Physics and Technology. A.A. Galkina.

**E-mail:** stan.fedorov2012@yandex.ua

**Gumennik Konstantin Vadimovich**, Ph.D. Sc., Researcher, Donetsk Institute of Physics and Technology. A.A. Galkina.

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

**Paladyan Yulia Alexandrovna**, Postgraduate Student, Donetsk Institute of Physics and Technology. A.A. Galkina.

**E-mail:** paladyan0108@yandex.ru

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

*Статья подана 17.03.2019*

УДК 548.5:539.213:669.15

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ СЛИТКОВ ОБЪЕМНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Рассолов С. Г., Хачатурова Т.А.

## THE QUALITATIVE ANALYSIS OF THE QUENCHING REGIME OF THE SAMPLES Fe-based BULK METALLIC GLASSES IN THE DIFFERENT (PLATES AND RODS) GEOMETRY

Rassolov S.G., Khachaturova T.A.

*Разработка технологических режимов литья является одной из ключевых задач создания новых экономнолегированных сплавов на основе Fe с аморфной или нанокристаллической структурой. В работе проведен сравнительный анализ охлаждения пластины и цилиндрического прутка расплава на основе Fe при условии, что толщина пластины и радиус прутка намного меньше других размеров материала. Показано, что при равенстве эффективных скоростей охлаждения, диаметр цилиндрического образца значительно превышает толщину пластинчатой слитки. Проведенный анализ показал, что предложенная авторами модель имеет хорошее экспериментальное подтверждение.*

**Ключевые слова:** скорость охлаждения, объемные металлические стекла, уравнение теплопроводности, стеклообразующая способность, регулярный режим охлаждения.

**Введение.** Последнее время возрастающий интерес приобретают металлические стекла (металлические сплавы с аморфной структурой), которые находят все большее распространение в технике, поскольку обладают уникальным комплексом физико-химических свойств [1,2]. Однако их получение зачастую представляет собой непростой технологический процесс, поскольку надежные экспериментальные модели недостаточно развиты [3,4]. Важной задачей является разработка металлических сплавов с высокой склонностью к аморфизации, которые можно получать в форме слитков, диаметром порядка нескольких сантиметров, с использованием традиционных литейных методов [4], в том числе сплавов на основе железа [5], таких как "аморфные стали" [6-9]. Существенное снижение стоимости аморфных сталей требует разработки новых технологий и режимов литья, в частности литья на воздухе [10-12]. Как правило, слитки аморфных сталей получают в форме цилиндрических прутков или пластин путем эжекции расплава в медные изложницы соответствующей формы. Главное

условие для эффективного охлаждения и получения слитков с качественной поверхностью заключается в том, чтобы обеспечить плотный контакт между расплавом и поверхностью изложницы, который достигается за счет разницы давлений - или литья во всасывающий кокиль [13], или эжекции расплава под высоким (до 1 МПа) избыточным давлением [14]. При этом скорость охлаждения слитков выше, чем в случае традиционного литья [15]. Эксперименты также свидетельствуют, что скорость охлаждения расплава зависит от формы изложницы, в частности, как показано в работе [16], критическая толщина отливка из сплава  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ , полученного в клинообразной изложнице, составляла около 4 мм, в то время как стержень цилиндрической формы из этого сплава имел критическую толщину 9 мм [9]. В настоящей работе предложена новая экспериментальная модель для создания новых экономнолегированных сплавов на основе Fe с аморфной или нанокристаллической структурой.

**Теоретический анализ условий охлаждения слитков разной формы.** Процесс формирования слитков различной геометрии объемных металлических сплавов тесно связан с решением соответствующих задач теплопроводности. Выбор эффективной геометрии слитка основан на сравнении эффективных скоростей охлаждения образцов различной формы. Авторами работы проведен анализ условий охлаждения пластины и цилиндрического прутка расплава при условии, что толщина пластины и радиус прутка меньше других размеров материала. На рис. 1 представлен эскиз распределения начальных температур расплава  $U_0$ , температуры холодильника (стенок кокиля)  $U_1$ , которую будем считать неизменной в процессе заковки, и функцию распределения температуры расплава  $U(x,t)$  в пластине толщиной  $l$  в некоторый момент времени  $t$ . Подобным образом на Рис. 2 представлены начальные и краевые условия задачи

теплопроводности для образца имеющий форму прутка или цилиндра соответствующего радиуса  $r_0$ .

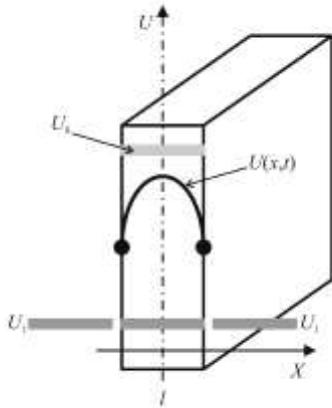


Рис. 1. Краевые и начальные условия задачи охлаждения слитка, который имеет форму пластины

Для слитков в форме пластин из изотропного материала при отсутствии внутренних источников тепла (например, процессов кристаллизации расплава) краевая задача теплопроводности имеют следующий вид [17]:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t}; x \in (0,1); t > 0 \quad (1)$$

где  $a = \sqrt{\frac{k}{c\rho}}$  – коэффициент

температуропроводности, который зависит от удельной теплоемкости материала  $c$ , коэффициента теплопроводности расплава  $k$  и его средней плотности  $\rho$ . Краевые условия - тепловой режим на границах слитка и начальное распределение температуры по отливке имеют вид:

$$u|_{x=0} = u|_{x=1} = u_1 = const; t > 0 \quad (2)$$

$$u|_{t=0} = u_0 = const; x \in (0;1) \quad (3)$$

где  $U_1$  и  $U_0$  – температуры стенок кокиля и расплава, соответственно.

В случае цилиндрической геометрии образца, краевая задача для изотропного и однородного материала при отсутствии внутренних источников тепловыделения имеет несколько иной вид: вместо второй производной по координате в уравнении возникнет радиальная часть оператора Лапласа:

$$a^2 \Delta_r u(r,t) = \frac{\partial u}{\partial t}; r \in (0,r_0); t > 0 \quad (4)$$

со следующими краевыми и начальными условиями:

$$u|_{x^2+y^2=r_0^2} = u_1 = const; t > 0; \quad (5)$$

$$u|_{t=0} = u_0 = const; r \in (0; r_0) \quad (6)$$

Для образцов различной геометрии зависимость температурных полей от времени по сечению слитка задаем уравнениями в виде бесконечных функциональных рядов. Для пластины их решение имеет следующий вид:

$$u(x,t) = u_1 + (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1 - (-1)^n) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2 t}{l^2}\right) \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right) \quad (7),$$

для цилиндрического образца:

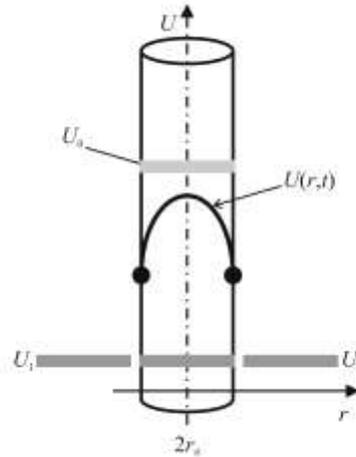


Рис. 2. Краевые и начальные условия задачи охлаждения слитка, который имеет цилиндрическую форму

$$u(r,t) = u_1 + 2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0}\right)}{(\mu_m^0)^2 [J_1(\mu_m^0)]^2} \exp\left(-\frac{(\mu_m^0)^2 a^2 t}{(r_0)^2}\right) \quad (8),$$

где  $\mu_m^0$  -  $m$ -ый корень трансцендентного уравнения  $J_0(\mu_m^0) = 0$  а  $J_0(r)$  – функция Бесселя нулевого порядка и  $J_1(r)$  – первого порядка, соответственно. Уравнение (7) и (8) позволяют определить скорость охлаждения слитков различной геометрии в любой момент времени во всех частях образца. Дифференцируя выражения (7) и (8), получим следующие уравнения для скоростей охлаждения пластинчатых:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1 - (-1)^n}{\exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2}{(l)^2} t\right)} \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right) \quad (9),$$

и для цилиндрических образцов:

$$\frac{\partial u(r,t)}{\partial t} = -2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0}\right)}{(\mu_m^0)^2 [J_1(\mu_m^0)]^2} \times \exp\left(-\frac{(\mu_m^0)^2 a^2}{(r_0)^2} t\right) \quad (10)$$

Полагая, что время формирования слитков (так называемый регулярный режим охлаждения) достаточно велико, оставляем в уравнениях (7) - (10) только первые слагаемые, а также, считая координату  $x=l/2$  для пластины, и  $r=0$  для цилиндра, параметром режима охлаждения, получим следующее уравнение:

$$\left(\frac{2\pi}{(l)^2}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 a^2}{(l)^2} t\right) = \frac{1}{(r_0)^2 [J_1(\mu_1^0)]^2} \exp\left(-\frac{(\mu_1^0)^2 a^2}{(r_0)^2} t\right) \quad (11)$$

Равенство скоростей охлаждения в любой момент времени (11) следует из следующих соотношений:

$$\left(\frac{2\pi}{(l)^2}\right) \approx \frac{1}{(r_0)^2 [J_1(\mu_1^0)]^2}; \left(\frac{\pi^2}{(l)^2}\right) = \left(\frac{(\mu_1^0)^2}{(r_0)^2}\right).$$

Учитывая из работы [17], что  $\mu_1^0 \approx 2.4$  и  $J_1(\mu_1^0) \approx 0.52$ , получим следующее соотношение для эффективной толщины пластины и эффективного радиуса прутка:

$$r_0 \approx 1.53 * l.$$

Из расчетов следует, что в условиях равенств эффективных скоростей охлаждения, диаметр цилиндрического образца  $2r_0$  будет превышать толщину пластинчатой слитки  $l$  в среднем в 1,53 раза.

**Выводы.** Путем решения краевой задачи теплопроводности показано, что эффективной геометрией образца для аморфных сталей является цилиндрическая геометрия, что хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными.

#### Литература

1. Warlimont H. Amorphous metals driving materials and process innovations / H. Warlimont // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304-306. – P. 61–67.

2. Раскин Д., Смит С.Х. Применение аморфных металлов: настоящее и будущее / Д. Раскин, С.Х. Смит // Аморфные металлургические сплавы. – М. : Metallurgiya, 1987. – С. 375–307.

3. Ashby M.F. Metallic glasses as structural materials / M.F. Ashby, A.L. Greer // Scr. Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 321–326.

4. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.

5. Inoue A. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting / A. Inoue, Y. Shinohara, J.S. Gook // Mater. Trans. JIM – 1995. – Vol. 36, No. 12. – P. 1427–1433.

6. Ponnambalam V. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet et al. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83, No 6. – P. 1131–1133.

7. Structural amorphous steels / Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92, No 24. – art. 245503 (4 pp.).

8. Shen J. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy / J. Shen, Q. Chen, J. Sun et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – art. 151907 (3 pp.).

9. Ponnambalam V. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19, No. 5. – P. 1320–1323.

10. Zhao Y.H. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content / Y.H. Zhao, C.Y. Luo, X.K. Xi et al. // Intermetallics – 2006. – Vol. 14. – P. 1107–1111.

11. Luo C.Y. Making amorphous steel in air by rare earth microalloying / C.Y. Luo, Y.H. Zhao, X.K. Xi et al. // J. Non-Cryst. Solids – 2006. – Vol. 352. – P. 185–188.

12. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment / J. Pan, Q. Chen, N. Li, L. Liu // J. Alloys Compds. – 2008. – Vol. 463. – P. 246–249.

13. Nishiyama N. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products / N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – Vol. 353. – P. 3615–3621.

14. Wu Sh.-Sh. Preparation and properties study of bulk Fe<sub>75.5</sub>Ga<sub>3</sub>P<sub>10.5</sub>C<sub>4</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> metallic glass ring by copper mold casting / Sh.-Sh. Wu, B. Shen, A. Inoue // Intermetallics – 2004. – Vol. 12. – P. 1261–1264.

15. Ponnambalam V. Fe–Mn–Cr–Mo–(Y,Ln)–C–B (Ln - Lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19, No. 10. – P. 3046–3052.

16. Hildal K. Critical cooling rate for Fe<sub>48</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub> bulk metallic glass formation / K. Hildal, N. Sekido, J.H. Perepezko // Intermetallics – 2006. – Vol. 14. – P. 898-902.

17. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский – М. : Наука, 1966. – 724 с

#### References

1. Warlimont H. Amorphous metals driving materials and process innovations / H. Warlimont // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304-306. – P. 61–67.

2. Raskin D., Smith C.X. Primenenie amorphnyh metallov: nastoyashee i budushie / Raskin D., Smith C.X. // Amorphnie metallicheskie splavy. – M. : Metallurgiya, 1987. – С. 375–307.

3. Ashby M.F. Metallic glasses as structural materials / M.F. Ashby, A.L. Greer // *Scr. Mater.* – 2006. – Vol. 54. – P. 321–326.

4. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.

5. Inoue A. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting / A. Inoue, Y. Shinohara, J.S. Gook // *Mater. Trans. JIM* – 1995. – Vol. 36, No. 12. – P. 1427–1433.

6. Ponnambalam V. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, No 6. – P. 1131–1133.

7. Structural amorphous steels / Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, No 24. – art. 245503 (4 pp.).

8. Shen J. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy / J. Shen, Q. Chen, J. Sun et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – art. 151907 (3 pp.).

9. Ponnambalam V. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19, No. 5. – P. 1320–1323.

10. Zhao Y.H. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content / Y.H. Zhao, C.Y. Luo, X.K. Xi et al. // *Intermetallics* – 2006. – Vol. 14. – P. 1107–1111.

11. Luo C.Y. Making amorphous steel in air by rare earth microalloying / C.Y. Luo, Y.H. Zhao, X.K. Xi et al. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2006. – Vol. 352. – P. 185–188.

12. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment / J. Pan, Q. Chen, N. Li, L. Liu // *J. Alloys Compds.* – 2008. – Vol. 463. – P. 246–249.

13. Nishiyama N. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products / N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2007. – Vol. 353. – P. 3615–3621.

14. Wu Sh.-Sh. Preparation and properties study of bulk  $Fe_{75.5}Ga_3P_{10.5}C_4B_4Si_3$  metallic glass ring by copper mold casting / Sh.-Sh. Wu, B. Shen, A. Inoue // *Intermetallics* – 2004. – Vol. 12. – P. 1261–1264.

15. Ponnambalam V. Fe–Mn–Cr–Mo–(Y, Ln)–C–B (Ln - Lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19, No. 10. – P. 3046–3052.

16. Hildal K. Critical cooling rate for  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$  bulk metallic glass formation / K. Hildal, N. Sekido, J.H. Perepezko // *Intermetallics* – 2006. – Vol. 14. – P. 898–902.

17. Tikhjiov A.N., Samarskiy A.A. *Uravneniya matematicheskoi fizici / Tikhjnov A.N., Samarskiy A.A. – M.: Nauka, 1966. – 724 c*

**Rassolov S.G., Khachaturova T.A.**  
**THE QUALITATIVE ANALYSIS OF THE QUENCHING REGIME OF THE SAMPLES FE-BASED**

### **BULK METALLIC GLASSES IN THE DIFFERENT (PLATES AND RODS) GEOMETRY**

*The metallic alloys with nonequilibrium structure (amorphous and nanocrystalline) are competitive with conventional crystalline soft magnetic materials both in terms of enhanced saturation magnetization and low coercive force and have been extensively used for many kinds of magnetic devices. Nevertheless, the development of new glassforming compositions with improved soft magnetic properties and enhanced thermal stability remains an active area of study due to a growing demand for energy-saving and miniature magnetic devices. The requirements for the soft magnetic alloys with nonequilibrium structures produced by melt quenching involve the design of the proper chemical composition which provides not only improved levels of the properties, but a high glass-forming ability, good casting properties for the alloy which in turn determine the surface quality and uniformity of the melt-spun ribbons, as well as an enhanced thermal stability of both the magnetic properties (the high Curie temperatures,  $T_C$ ) and amorphous structure (high crystallization temperatures,  $T_X$ ).*

*The development of the technology of casting regimes is the key problem for obtaining the new Fe-based bulk metallic alloys with amorphous or nanocrystalline structures. In this paper the qualitative analysis of quenching regime for the melts in the samples with different geometry for regular cooling were performed. It has been established that the rods samples were the functional size more than plate.*

**Keywords:** cooling rate, bulk metallic glasses, heat equations, glass ability, regular cooling.

**Рассолов Сергей Геннадьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».  
**E-mail:** volossarsg74@mail.ru

**Хачатурова Татьяна Александровна**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

**Rassolov Sergey Gennadievich**, PhD in physics and mathematical sciences, senior researcher of Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”.

**E-mail:** volossarsg74 @ mail.ru

**Khachaturova Tatyana Alexandrovna**, PhD in physics and mathematical sciences, researcher of Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”.

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.911

**НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$** **Рудский Д.И., Лебединская А.Р., Тесленко Н.М., Кофанова Н.Б.,****Рудская А.Г., Куприянов М.Ф.****NON-STOICHIOMETRY OF  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  SOLID SOLUTIONS****Rudsky D.I., Lebedinskaya A.R., Teslenko N.M., Kofanova N.B.,****Rudskaya A.G., Kupriyanov M.F.**

*Установлено, что составы системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ), приготовленные влажными химическими методами начинают образовываться при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  и характеризуются перовскитовой фазой R-3с. Монотонное концентрационное изменение структурных параметров свидетельствует об образовании твердых растворов.*

*Для оценки параметров нестехиометрии  $x$  и  $y$  в синтезированных составах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$  использован кристаллографический метод, основанный на анализе упругих межатомных связей в модели ионных взаимодействий.*

**Ключевые слова:** сорбция, совместное осаждение, твердые растворы, нестехиометрия,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

**Введение.** Создание многофункциональных материалов нового поколения требует исследований структур и свойств новых веществ, потенциально обладающих свойствами сверхпроводимости, магнеторезистивности, уникальными свойствами электропроводности и другими свойствами на базе известных сегнетоэлектриков, магнетиков, сегнетоэластиков и т.п. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в создании и изучении веществ, обладающих свойствами колоссальной магнеторезистивности на основе Mn-содержащих соединений и твердых растворов [1-5].

Вместе с тем, крайне мало работ по установлению закономерностей взаимосвязей структур соединений и твердых растворов, образуемых при разных термодинамических условиях с физическими свойствами. При этом редко исследуются и обсуждаются проблемы влияния нестехиометрии по составу на структуры, а следовательно, и свойства этих материалов.

Нарушения стехиометрии определяются либо начальным химическим составом прекурсоров, либо концентрацией тех или иных дефектов, в результате чего в структурах сосуществуют катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Изменения температур синтеза и спекания, а

также использование прекурсоров, приготовленных влажными методами, позволяет управлять параметрами нестехиометрии.

Поскольку замещение атомных позиций типа A и B в перовскитовой структуре с общей формулой  $\text{ABO}_3$  допускает нестехиометрию их заселенности, в Mn-содержащих оксидных перовскитах в общем случае возможен дефицит как атомов типа A, так и кислорода [6].

Важнейшим элементом исследований нестехиометрических составов является достоверное определение истинного состава изучаемых объектов. Обычно в рамках традиционной модели валентных состояний прямых доказательств той или иной нестехиометрии авторы не приводят. Например, в [7, 8] нестехиометрию по лантану La в  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_y\text{TiO}_{3-\delta}$  и в  $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ , определенную методом рентгеноструктурного анализа, основывают на устойчивой валентности  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , а величину  $\delta$  определяют исходя из электронейтральности структуры по балансу валентностей.

К настоящему времени выделены следующие способы: химический анализ составов (титрование), спектральный анализ (рентгеноспектральный и оптический) [7–29]. К сравнительно новым способам определения параметров нестехиометрии относятся: анализ соотношений интегральных интенсивностей дифракционных отражений рассеяния рентгеновских лучей [30] и анализ параметров решетки с учетом упругих межатомных связей [31, 32].

Целью работы является установление особенностей формирования структур твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , приготовленных влажными методами, а также определение коэффициентов нестехиометрии полученных образцов.

**Методы синтеза и исследования образцов.** Синтез твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ) из прекурсоров, приготовленных влажными методами.

**Метод сорбции.**  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  получали методом сорбции при  $T=0^\circ\text{C}$  по следующей схеме: раствором гидроксида аммония осаждали из раствора нитрата марганца (II) гидроксид марганца, который затем окисляли в гидроксид марганца (III) с помощью перекиси водорода. Промытый осадок гидроксида марганца (III) соединяли с растворами нитрата лантана и нитрата кальция, соответствующих точно рассчитанным концентрациям, при постоянном перемешивании в течение часа. Осадок созревал в течение суток, затем просушивался.

**Метод совместного осаждения гидроксидов.**  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  получали методом совместного осаждения при  $T = 0^\circ\text{C}$  по следующей схеме: к смеси необходимых объемов растворов нитратов марганца и лантана с точно определенной концентрацией прибавляли рассчитанное количество раствора нитрата кальция, после чего проводили осаждение гидроксидов концентрированным водным аммиаком. Образовавшийся осадок обрабатывали перекисью водорода, отфильтровывали и высушивали.

Полученные методами сорбции и совместного осаждения прекурсоры нагревали *in situ* в

специальной температурной камере на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK $\alpha$ -излучение, метод съемки  $\theta-2\theta$ ,  $\Delta\theta = 0.02^\circ$ ,  $\tau = 2$  с.) с регистрацией дифракционных картин при разных температурах.

**Результаты и обсуждение.** Исходные прекурсоры каждого состава были сняты при комнатной температуре. Рентгенограммы представляли собой типичные рентгендифракционные профили для рентгеноаморфных образцов. Температуры синтеза ( $T$ ), пространственные группы симметрии, структурные параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке ( $a_H$ ,  $c_H$ ), полученные в результате полнопрофильного анализа рентгендифракционных профилей  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.3; 0.5; 0.7$ , приготовленного методами сорбции и совместного осаждения гидроксидов, а также рассчитанные параметры ромбоэдрической ( $a_R$ ,  $\alpha_R$ ,  $V_R$ ) и кубической перовскитовых подъячеек ( $a_c$ ,  $V_c$ ) представлены в таблицах 1, 2. Температура RT для каждого состава – это комнатная температура после охлаждения образцов.

Таблица 1

**Структурные параметры  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  из прекурсоров, полученных методом сорбции**

$x$	$T, ^\circ\text{C}$	Симметрия	$a_H, \text{Å}$	$c_H, \text{Å}$	$a_R, \text{Å}$	$\alpha_R, \text{град.}$	$A_c, \text{Å}$	$V_R, \text{Å}^3$	$V_c, \text{Å}^3$
0.3	500	<i>R-3c</i>	5.500(2)	13.361(3)	3.878(1)	89.69(2)	–	58.33(2)	–
	550	<i>R-3c</i>	5.502(2)	13.367(3)	3.880(1)	89.69(2)	–	58.40(2)	–
	600	<i>R-3c</i>	5.509(2)	13.380(3)	3.885(1)	89.67(2)	–	58.62(2)	–
	700	<i>R-3c</i>	5.515(2)	13.421(3)	3.891(1)	89.75(2)	–	58.93(2)	–
	800	<i>R-3c</i>	5.530(2)	13.459(3)	3.902(1)	89.75(2)	–	59.41(2)	–
	900	<i>Pm-3m</i>	–	–	–	–	–	–	60.36(2)
	RT	<i>R-3c</i>	5.515(2)	13.436(3)	3.893(1)	89.80(2)	3.923(2)	58.97(2)	–
0.5	500	<i>R-3c</i>	5.469(2)	13.228(3)	3.851(1)	89.52(2)	57.10(2)	–	–
	550	<i>R-3c</i>	5.484(2)	13.260(3)	3.861(1)	89.51(2)	57.55(2)	–	–
	600	<i>R-3c</i>	5.492(2)	13.314(3)	3.870(1)	89.61(2)	57.96(2)	–	–
	700	<i>R-3c</i>	5.496(2)	13.337(3)	3.874(1)	89.64(2)	58.14(2)	–	–
	800	<i>R-3c</i>	5.511(2)	13.384(3)	3.886(1)	89.68(2)	58.66(2)	–	–
	900	<i>R-3c</i>	5.513(2)	13.388(3)	3.887(1)	89.67(2)	58.74(2)	–	–
	RT	<i>R-3c</i>	5.467(2)	13.274(3)	3.855(1)	89.67(2)	57.27(2)	–	–
0.7	500	<i>R-3c</i>	5.405(2)	13.320(3)	3.830(1)	89.77(2)	56.16(2)	–	–
	550	<i>R-3c</i>	5.412(2)	13.350(3)	3.836(1)	89.73(2)	56.43(2)	–	–
	600	<i>R-3c</i>	5.417(2)	13.378(3)	3.841(1)	89.69(2)	56.66(2)	–	–
	700	<i>R-3c</i>	5.429(2)	13.371(3)	3.846(1)	89.79(2)	56.88(2)	–	–
	800	<i>R-3c</i>	5.438(2)	13.376(3)	3.850(1)	89.84(2)	57.08(2)	–	–
	900	<i>R-3c</i>	5.450(2)	13.391(3)	3.857(1)	89.88(2)	57.40(2)	–	–
	RT	<i>R-3c</i>	5.400(2)	13.235(3)	3.819(1)	89.98(2)	55.70(2)	–	–

Отметим (таблица 1), что в интервале температур  $500 < T < 900^\circ\text{C}$  происходит образование твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , так как наблюдается монотонное увеличение объема перовскитовой ячейки. При температурах от 500 до  $800^\circ\text{C}$  ячейки хорошо описываются

ромбоэдрической пространственной группой симметрии *R-3c*, о чем свидетельствует фактор недоверности структуры  $R_p \sim 4-5\%$ . При  $T = 900^\circ\text{C}$  для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  симметрия ячейки кубическая с пространственной группой *Pm-3m* ( $R_p \sim 3.5\%$ ).

Таблица 2

Структурные параметры  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  из прекурсоров, полученного методом совместного осаждения

$x$	$T, ^\circ\text{C}$	Симметрия	$a_{\text{H}}, \text{Å}$	$c_{\text{H}}, \text{Å}$	$a_{\text{R}}, \text{Å}$	$\alpha_{\text{R}}, \text{град}$	$V_{\text{R}}, \text{Å}^3$
0.3	500	$R-3c$	5.489(2)	13.352(3)	3.872(1)	89.74(2)	58.05(2)
	550	$R-3c$	5.491(2)	13.375(3)	3.875(1)	89.79(2)	58.20(2)
	600	$R-3c$	5.514(2)	13.443(3)	3.893(1)	89.82(2)	59.00(2)
	700	$R-3c$	5.517(2)	13.472(3)	3.897(1)	89.88(2)	59.19(2)
	800	$R-3c$	5.522(2)	13.468(3)	3.899(1)	89.84(2)	59.27(2)
	900	$R-3c$	5.537(2)	13.520(3)	3.911(1)	89.88(2)	59.83(2)
	RT	$R-3c$	5.474(2)	13.313(3)	3.862(1)	89.73(2)	57.58(2)
0.5	500	$R-3c$	5.452(2)	13.392(3)	3.859(1)	89.58(2)	57.44(2)
	550	$R-3c$	5.442(2)	13.416(3)	3.856(1)	89.75(2)	57.34(2)
	600	$R-3c$	5.478(2)	13.327(3)	3.865(1)	89.74(2)	57.71(2)
	700	$R-3c$	5.487(2)	13.352(3)	3.872(1)	89.75(2)	58.03(2)
	800	$R-3c$	5.501(2)	13.382(3)	3.881(1)	89.74(2)	58.45(2)
	900	$R-3c$	5.497(2)	13.403(3)	3.881(1)	89.83(2)	58.44(2)
	RT	$R-3c$	5.438(2)	13.179(3)	3.832(1)	89.60(2)	57.24(2)
0.7	500	$R-3c$	5.389(2)	13.319(3)	3.822(1)	89.66(2)	55.82(2)
	550	$R-3c$	5.403(2)	13.259(3)	3.823(1)	89.93(2)	55.87(2)
	600	$R-3c$	5.416(2)	13.278(3)	3.831(1)	89.97(2)	56.22(2)
	700	$R-3c$	5.418(2)	13.231(3)	3.827(1)	89.89(2)	56.05(2)
	800	$R-3c$	5.427(2)	13.308(3)	3.839(1)	89.96(2)	56.56(2)
	900	$R-3c$	5.438(2)	13.333(3)	3.847(1)	89.97(2)	56.91(2)
	RT	$R-3c$	5.371(2)	13.135(3)	3.796(1)	89.94(2)	54.70(2)

Можно видеть (таблица 2), что в результате синтеза  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  методом совместного осаждения образуются твердые растворы, о чем свидетельствует уменьшение параметров ячеек с увеличением концентрации Ca. Приближение угла  $\alpha_{\text{R}}$  к  $90^\circ$  для состава с  $x = 0.7$  может свидетельствовать о возможном фазовом переходе в кубическую фазу выше по температуре.

Отметим, что твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ), приготовленные влажными химическими методами образуются при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  с перовскитовой фазой  $R-3c$ . Монотонное концентрационное изменение

структурных параметров свидетельствует об образовании твердых растворов.

Используя, кристаллографический метод оценки параметров нестехиометрии  $x$  и  $y$  в составе  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ , основанный на анализе упругих межатомных связей в модели ионных взаимодействий [33], мы оценили содержание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в приготовленных нами разными методами твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$ . Составы  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$  предполагают, что в позиции А имеется вакансия по ионам La. В твердых растворах происходит частичная компенсация дефицита заряда в позиции А, путем введения одновалентных ( $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$ ) или двухвалентных ионов ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ).

$$a = \frac{2(k_B l_B + k_{B'} l_{B'}) + 4\sqrt{2}(k_A l_A + k_{A'} l_{A'}) - \frac{2(k_B^2 l_B - k_B k_{B'}(l_B + l_{B'}) + k_{B'}^2 l_{B'})y}{k_B + k_{B'}} - \frac{4\sqrt{2}(k_A^2 l_A - k_A k_{A'}(l_A + l_{A'}) + k_{A'}^2 l_{A'})x}{k_A + k_{A'}}}{(k_B + k_{B'})y + 4(k_A + k_{A'})x - \frac{(k_{B'} - k_B)^2 y}{k_B + k_{B'}} - \frac{4(k_{A'} - k_A)^2 x}{k_A + k_{A'}}}} \quad (*)$$

где  $l_A, l_A'$  и  $l_B, l_B'$  – ненапряженные  $A'-O, A-O$  и  $B'-O, B-O$  расстояния, соответственно,  $k_A, k_A'$  и  $k_B, k_B'$  – жесткости связей  $A'-O, A-O$  и  $B'-O$  и  $B-O$ , соответственно.

Используя формулу (\*) зависимости среднего параметра приведенной перовскитовой ячейки  $a$  от нестехиометрических коэффициентов  $x$  и  $y$ , длин межатомных связей и коэффициентов жесткости связей и условие электронейтральности построена теоретическая зависимость среднего параметра перовскитовой ячейки  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  от концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$   $a = y(\text{Mn}^{4+})$ :  $a_{\text{теор.}} = 3.95 - 0.2x$  (рис. 1, кривая 1).

С учетом многочисленных литературных данных по структурным параметрам

стехиометрических соединений  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  экспериментальная зависимость среднего параметра перовскитовой ячейки для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  имеет вид  $a_{\text{эсп.}} = 3.91 - 0.2x$  (см. рис. 1, кривая 5). На рисунке символами 3–5 обозначены экспериментальные параметры твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0; 0.125; 0.3, 0.5$  и  $0.7$ ): 3 – твердофазный синтез; 4 – сорбция и 5 – совместное осаждение гидроксидов. Используя эти зависимости мы оценили концентрацию ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в твердых растворах,

приготовленных влажными и традиционным методами.

Можно видеть, что в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$  не соответствует концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , как это следовало бы в предположении стехиометрии. По-

видимому, в твердых растворах происходит частичная компенсация дефицита заряда в позиции А. Тогда химическая формула изученных соединений, определенная кристаллографическим методом имеет вид, приведенный в таблице 3.

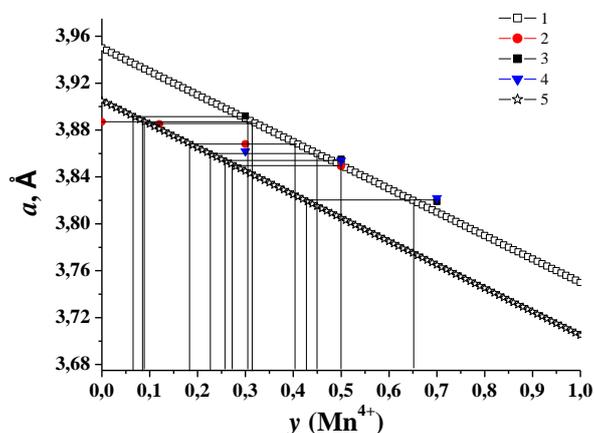


Рис. 1. Теоретическая и экспериментальная зависимости среднего параметра ячейки  $a$  твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  от концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$

Таблица 3

**Концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , приготовленных разными методами**

Метод приготовления	$y(\text{Mn}^{4+})_{\text{теор}}, \%$	$y(\text{Mn}^{4+})_{\text{эксп}}, \%$	$(\text{La}_{1-a}\text{Ca}_a)_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_3$
Твердофазный синтез	0	9	$\text{La}_{0,97}\text{Mn}^{3+}_{0,91}\text{Mn}^{4+}_{0,09}\text{O}_3^*$
	12.5	9	$\text{La}^{3+}_{0,80}\text{Ca}^{2+}_{0,11}\square_{0,09}\text{Mn}^{3+}_{0,91}\text{Mn}^{4+}_{0,09}\text{O}_{2,85}^{**}$
	30	19	$\text{La}^{3+}_{0,57}\text{Ca}^{2+}_{0,24}\square_{0,19}\text{Mn}^{3+}_{0,81}\text{Mn}^{4+}_{0,19}\text{O}_{2,90}^{**}$
	50	27	$\text{La}^{3+}_{0,37}\text{Ca}^{2+}_{0,37}\square_{0,26}\text{Mn}^{3+}_{0,83}\text{Mn}^{4+}_{0,27}\text{O}_{2,56}^{**}$
Сорбция	0	12	$\text{La}^{3+}_{0,96}\text{Mn}^{3+}_{0,88}\text{Mn}^{4+}_{0,12}\text{O}_3^*$
	30	7	$\text{La}^{3+}_{0,65}\text{Ca}^{2+}_{0,28}\square_{0,07}\text{Mn}^{3+}_{0,93}\text{Mn}^{4+}_{0,07}\text{O}_{2,79}$
	50	23	$\text{La}^{3+}_{0,39}\text{Ca}^{2+}_{0,39}\square_{0,23}\text{Mn}^{3+}_{0,87}\text{Mn}^{4+}_{0,23}\text{O}_{2,58}$
	70	26	$\text{La}^{3+}_{0,22}\text{Ca}^{2+}_{0,52}\square_{0,26}\text{Mn}^{3+}_{0,84}\text{Mn}^{4+}_{0,26}\text{O}_{2,48}$
Соосаждение	0	11	$\text{La}^{3+}_{0,96}\text{Mn}^{3+}_{0,89}\text{Mn}^{4+}_{0,11}\text{O}_3^*$
	30	23	$\text{La}^{3+}_{0,54}\text{Ca}^{2+}_{0,23}\square_{0,23}\text{Mn}^{3+}_{0,77}\text{Mn}^{4+}_{0,23}\text{O}_{2,66}$
	50	26	$\text{La}^{3+}_{0,37}\text{Ca}^{2+}_{0,37}\square_{0,26}\text{Mn}^{3+}_{0,74}\text{Mn}^{4+}_{0,26}\text{O}_{2,56}$
	70	45	$\text{La}^{3+}_{0,17}\text{Ca}^{2+}_{0,39}\square_{0,45}\text{Mn}^{3+}_{0,55}\text{Mn}^{4+}_{0,45}\text{O}_{2,36}$

\* из [34]

\*\* из [35]

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, 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. Dagotto, E. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds / E. Dagotto. Springer-Verlag, Berlin. – 2002. – 463 P.  
 2. Coey, J.M.D. Mixed-valence manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar // Advances in Physics. – 1999. – V. 48. – N 2. – P. 167–293.

3. Gor'kov, L.P. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties / L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin // Physics Reports. – 2004. – V. 400. – P. 149–208.  
 4. Salamon, M.B. The physics of Manganites: Structure and transport / M.B. Salamon, M. Jaime // Rev. Modern Physics. – 2001. – V. 73. – P. 583–612.  
 5. Izyumskaya, N. Oxides, Oxides, and more Oxides: High-κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics / N. Izyumskaya, Ya. Alivov, H. Morkoc // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2009. – V. 34. – P. 89–179.  
 6. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. – 1972. – 248 с.  
 7. Leonidov, I.A. High-temperature phase equilibria in the oxide systems  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.5}$ – $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) / I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, V.L. Kozhevnikov, P. Coloban, K.R. Poeppelmeier // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 1093–1099.

8. Merkulov O.V. Defect chemistry and high-temperature transport in  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$  / O.V. Merkulov, R.R. Samigullin, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 243. – P. 190–197.
9. Кочур, А.Г. Валентное состояние ионов марганца в керамике  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$  / А.Г. Кочур, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Шевцова // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 684–687.
10. Kochur, A.G. Valence state of the manganese ions in mixed-valence  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$  ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Goglev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2012. – V. 185. – P. 175–183.
11. Kozakov, A.T. Single-crystal rare earths manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  (A= Ba, Pb): Crystal structure, composition, and Mn ions valence state. X-ray diffraction and XPS study / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Goglev, V.G. Smotrakov // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2013. – V. 186. – P. 14–24.
12. Kochur, A.G. X-ray photoelectron study of temperature effect on the valence state of Mn in single crystal  $\text{YMnO}_3$  / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Goglev, A.V. Nikolskii // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2014. – V. 195. – P. 1–7.
13. Kozakov, A.T. Valence state of manganese and iron ions in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Ca, Sr) and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  systems from Mn2p, Mn3s, Fe2p and Fe3s X-ray photoelectron spectra. Effect of delocalization on Fe3s spectra splitting / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Goglev, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, V.G. Trotsenko, A.A. Bush // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 647. – P. 947–955.
14. Боровских, Л.В. Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах / Л.В. Боровских, Г.Н. Мазо, В.М. Иванов // *Вестн. Моск. ун-та, серия 2, химия*. – 1999. – Т. 40. – № 36. – С. 373–374.
15. Пирогов, А.Н. Ферро- и антиферромагнитное упорядочение в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  / А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.В. Сиколенко, А.Н. Петров, В.А. Черепанов, Е.А. Филонова // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – Вып. 1. – С. 103–109.
16. Pavlov, V.I. Magnetic Phase Transitions in  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  / V.I. Pavlov, A.K. Bogush, L.V. Balylo // *Cryst. Res. Technol.* – 1984. – V. 19. – N. 12. – P. 237–245.
17. Bogush A.K, Pavlov V.L, Balyko L.V. Structural phase transition in the  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  system // *Crystal Res. and Technol.* – 1983. – V. 18. – N 5. – P. 589–598.
18. Захвалинский, В.С. Получение и магнитные свойства  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.154$ ) / В.С. Захвалинский, Р. Laiho, К.Г. Лисунов, Е. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, J. Salminen, В.Н. Стамов // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2175–2182.
19. Dezanneau, G. Structural characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_{3\pm\delta}$  by X-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy / G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 014412.
20. Malavasi, L. Effects of cation vacancy distribution in doped  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  perovskites / L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, G. Flor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – P. 2042–2049.
21. Hammami, R. Cation-deficient lanthanum manganite oxides: Experimental and theoretical studies / R. Hammami, N.H. Batis, H. Batis, Ch. Minot // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – P. 885–893.
22. Miyoshi, S. Lattice creation and annihilation of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  caused by nonstoichiometry change / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 257–263.
23. Miyoshi, S. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$  with oxygen-deficit nonstoichiometry / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 161. – P. 209–217.
24. Töpfer, J. Transport and Magnetic Properties of the Perovskites  $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$  / J. Töpfer, J. B. Goodenough // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1467–1474.
25. Kuhn, M. Oxygen nonstoichiometry and thermochemical stability and lattice expansion of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  / M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 195. – P. 7–15.
26. Ren, Y. The effect of A-site cation ( $L_n = \text{La, Pr, Sm}$ ) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites / Y. Ren, R. Küngas, R.J. Gorte, Ch. Deng // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 212. – P. 47–54.
27. Goldyrev, E.I. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in electron doped  $\text{Ca}_{0.6-y}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$  / E.I. Goldyrev, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, A.V. Chukin, I.I. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 638. – P. 44–49.
28. Patrakeev, M.V. p-Type electron transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  at high temperatures / M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – P. 921–927.
29. Sogaard, M. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite / M. Sogaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 1489–1503.
30. Рудская, А.Г. Эффекты изменения стехиометрии  $\text{LaMnO}_3$  / А.Г. Рудская, С.В. Чаговец, Е.В. Ананьева, М.Ф. Куприянов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 807–808.
31. Сахненко, В.П. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита / В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина // *Кристаллография*. – 1972. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 316–322.
32. Дергунова, Н.В. Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов окислов со структурой типа перовскита / Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко // *Кристаллография*. – 1978. – Т. 23. – Вып. 1. – С. 94–98.
33. Рудская А.Г. Особенности структур и фазовых переходов Mn-содержащих и родственных перовскитов. – Дисс... докт. физ.-мат. наук. – 2017. – 355 с.
34. Рудская, А.Г. Методы синтеза  $\text{LaMnO}_3$  (ОБЗОР) / А.Г. Рудская, М.П. Власенко, С.В. Чаговец, А.В. Назаренко, П.Ю. Тесленко, Разумная А.Г., Кофанова Н.Б., Куприянов М.Ф. // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – Т. 25. – Вып. 2. – С. 78–91.
35. Рудская А.Г., Структурные фазовые переходы  $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}' = \text{La, Pr}$ ;  $\text{A}'' = \text{Ca, Cd, Bi}$ ) / А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, М.Ф. Куприянов, Б.С. Кульбужев // *Научные ведомости, серия Физико-математические науки, Белгородский государственный университет*. – 2005. – №2 (22), Вып. 11. – С.237–240.

## References

1. Dagotto, E. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds / E. Dagotto. Springer-Verlag, Berlin. – 2002. – 463 P.
2. Coey, J.M.D. Mixed-valence manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar // *Advances in Physics*. – 1999. – V. 48. – N 2. – P. 167–293.
3. Gor'kov, L.P. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties / L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin // *Physics Reports*. – 2004. – V. 400. – P. 149–208.
4. Salamon, M.B. The physics of Manganites: Structure and transport / M.B. Salamon, M. Jaime // *Rev. Modern Physics*. – 2001. – V. 73. – P. 583–612.
5. Izyumskaya, N. Oxides, Oxides, and more Oxides: High- $\kappa$  Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics / N. Izyumskaya, Ya. Alivov, H. Morkoc // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2009. – V. 34. – P. 89–179.
6. Fesenko, E.G. Semejstvo perovskita i segnetoelektrichestvo. M.: Atomizdat. – 1972. – 248 s.
7. Leonidov, I.A. High-temperature phase equilibria in the oxide systems  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.5}$ – $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) / I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, V.L. Kozhevnikov, P. Colomban, K.R. Poeppelmeier // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. 179. – P. 1093–1099.
8. Merkulov O.V. Defect chemistry and high-temperature transport in  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$  / O.V. Merkulov, R.R. Samigullin, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 243. – P. 190–197.
9. Kochur, A.G. Valentnoe sostoyanie ionov marganca v keramike  $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$  / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Ni-kolskij, K.A. Guglev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, S.I. Shevcova // *Fizika tverdogo tela*. – 2013. – T. 55. – Vyp. 4. – S. 684–687.
10. Kochur, A.G. Valence state of the manganese ions in mixed-valence  $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$  ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2012. – V. 185. – P. 175–183.
11. Kozakov, A.T. Single-crystal rare earths manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{A}_y\text{Mn}_z\text{O}_{3\pm\beta}$  (A = Ba, Pb): Crystal structure, composition, and Mn ions valence state. X-ray diffraction and XPS study / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2013. – V. 186. – P. 14–24.
12. Kochur, A.G. X-ray photoelectron study of temperature effect on the valence state of Mn in single crystal  $\text{YMnO}_3$  / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2014. – V. 195. – P. 1–7.
13. Kozakov, A.T. Valence state of manganese and iron ions in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Ca, Sr) and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  systems from Mn2p, Mn3s, Fe2p and Fe3s X-ray photoelectron spectra. Effect of delocalization on Fe3s spectra splitting / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, V.G. Trotsenko, A.A. Bush // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 647. – P. 947–955.
14. Borovskih, L.V. Opredelenie srednej stepeni oksiseniya marganca v slozhnyh manganitah / L.V. Borovskih, G.N. Ma-zo, V.M. Ivanov // *Vestn. Mosk. un-ta, seriya 2, himiya*. – 1999. – T. 40. – № 36. – S. 373–374.
15. Pirogov, A.N. Ferro- i antiferromagnitnoe uporyadochenie v  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  / A.N. Pirogov, A.E. Teplyh, V.I. Voronin, A.E. Karkin, A.M. Balagurov, V.Yu. Pomyakushin, V.V. Sikolenko, A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, E.A. Filonova // *Fizika tverdogo tela*. – 1999. – T. 41. – Vyp. 1. – S. 103–109.
16. Pavlov, V.I. Magnetic Phase Transitions in  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  / V.I. Pavlov, A.K. Bogush, L.V. Balylo // *Cryst. Res. Technol.* – 1984. – V. 19. – N. 12. – P. 237–245.
17. Bogush A.K, Pavlov V.L, Balyko L.V. Structural phase transition in the  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  system // *Crystal Res. and Technol.* – 1983. – V. 18. – N 5. – P. 589–598.
18. Zahvalinskij, V.S. Poluchenie i magnitnye svoystva  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.154$ ) / V.S. Zahvalinskij, R. Laiho, K.G. Li-sunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, Yu.P. Stepanov, J. Salminen, V.N. Stamoov // *Fizika tverdogo tela*. – 2006. – T. 48. – Vyp. 12. – S. 2175–2182.
19. Dezanneau, G. Structural characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{AxMnO}_{3\pm\delta}$  by X-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy / G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 014412.
20. Malavasi, L. Effects of cation vacancy distribution in doped  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  perovskites / L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, G. Flor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – P. 2042–2049.
21. Hammami, R. Cation-deficient lanthanum manganite oxides: Experimental and theoretical studies / R. Hammami, N.H. Batis, Ch. Minot // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – P. 885–893.
22. Miyoshi, S. Lattice creation and annihilation of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  caused by nonstoichiometry change / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 257–263.
23. Miyoshi, S. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$  with oxygen-deficit nonstoichiometry / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Yu. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 161. – P. 209–217.
24. Töpfer, J. Transport and Magnetic Properties of the Perovskites  $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$  / J. Töpfer, J. B. Goodenough // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1467–1474.
25. Kuhn, M. Oxygen nonstoichiometry, thermochemical stability and lattice expansion of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  / M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 195. – P. 7–15.
26. Ren, Y. The effect of A-site cation ( $L_n = \text{La, Pr, Sm}$ ) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites / Y. Ren, R. Küngas, R.J. Gorte, Ch. Deng // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 212. – P. 47–54.
27. Goldyreva, E.I. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in electron doped  $\text{Ca}_{0.6-y}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$  / E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, A.V. Chukin, I.I. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 638. – P. 44–49.
28. Patrakeev, M.V. p-Type electron transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  at high temperatures / M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – P. 921–927.
29. Sogaard, M. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite / M.

Sogaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – P. 1489–1503.

30. Rudskaya, A.G. Effekty izmeneniya stehiometrii  $\text{LaMnO}_3$  / A.G. Rudskaya, S.V. Chagovec, E.V. Ananeva, M.F. Kupriyanov // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. – 2016. – T. 80. – № 6. – S. 807–808.

31. Sahnenko, V.P. Mezhatomnye rasstoyaniya v okislakh so strukturoj tipa perovskita / V.P. Sahnenko, E.G. Fesenko, A.T. Shuvaev, E.T. Shuvaeva, G.A. Geguzina // Kristallografiya. – 1972. – T. 17. – Vyp. 2. – S. 316–322.

32. Dergunova, N.V. Raschet parametrov kristallicheskoj reshetki tverdyh rastvorov okislov so strukturoj tipa perovskita / N.V. Dergunova, V.P. Sahnenko, E.G. Fesenko // Kristallografiya. – 1978. – T. 23. – Vyp. 1. – S. 94–98.

33. Rudskaya A.G. Osobnosti stpuktup i fazovyh perehodov Mn-sodepzhashih i podstvennyh pepovskitov. – Diss... dokt. fiz.-mat. nauk. – 2017. – 355 s.

34. Rudskaya, A.G. Metody sinteza  $\text{LaMnO}_3$  (OBZOR) / A.G. Rudskaya, M.P. Vlasenko, S.V. Chagovec, A.V. Nazarenko, P.Yu. Teslenko, Razumnaya A.G., Kofanova N.B., Kupriyanov M.F. // Inzhenernyj vestnik Dona. – 2013. – T. 25. – Vyp. 2. – S. 78–91.

35. Rudskaya A.G., Strukturnye fazovye perehody  $A'_1 A''_x \text{MnO}_3$  ( $A'$  – La, Pr;  $A''$  – Ca, Cd, Bi) / A.G. Rudskaya, N.B. Kofanova, L.E. Pustovaya, M.F. Kupriyanov, B.S. Kulbuzhev // Nauchnye vedomosti, seriya Fiziko-matematicheskie nauki, Belgorodskij gosudarstvennyj universitet. – 2005. – №2 (22), Vyp. 11. – S.237–240.

**Rudsky D.I., Lebedinskaya A.R., Teslenko N.M., Kofanova N.B., Rudskaya A.G., Kupriyanov M.F.**  
NON-STOICHIOMETRY OF  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  SOLID SOLUTIONS

*It has been established that the compositions of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ) system prepared by wet chemical methods begin to form at temperatures below 500 °C and are characterized by the perovskite phase R-3c. A monotonic concentration change in the structural parameters indicates the formation of solid solutions.*

*To estimate the nonstoichiometry parameters  $x$  and  $y$  in the synthesized compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ), a crystallographic method was used, based on the analysis of elastic interatomic bonds in the ion interaction model.*

**Key words:** sorption, co-precipitation, solid solutions, non-stoichiometry,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

**Рудский Даниил Игоревич**, аспирант 1 года Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** rudsky2010@mail.ru

**Лебединская Алла Робертовна**, докторант 1 года Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**Тесленко Нина Михайловна**, магистрант 1-го курса Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**E-mail:** teslenko\_nina@mail.ru

**Кофанова Наталья Борисовна**, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры общей физики физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** nbkofanova@sfedu.ru

**Рудская Анжела Григорьевна**, д.ф.-м.н., профессор кафедры нанотехнологии физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** arudskaya@yandex.ru

**Куприянов Михаил Федотович**, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры нанотехнологии физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**Rudsky Daniil Igorevich**, 1-st post-graduate student of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** rudsky2010@mail.ru

**Kofanova Natalia Borisovna**, Ph.D., associate professor, associate professor of the Physics Department of the Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** nbkofanova@sfedu.ru

**Teslenko Nina Mikhailovna**, 1-st graduate student of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** teslenko\_nina@mail.ru

**Weber Svetlana Sergeevna**, 3-nd post-graduate student of physics faculty of Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** kozarenkosveta@yandex.ru

**Nazarenko Lyudmila Vasilyevna**, 1-st graduate student of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** nazarenkovl@mail.ru

**Antipov Sergey Nikolaevich**, 1-st graduate student of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** santipov@sfedu.ru

**Rudskaya Angela Grigorievna**, Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor of the Department of Nanotechnology, Physical Faculty, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** arudskaya@yandex.ru

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

Статья подана 17.04.2019

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ (Na,Li)NbO<sub>3</sub>

Садьков Х.А., Шилкина Л.А., Шевцова С.И., Дудкина С.И., Хасбулатов С.В.,  
Андрюшин К.П., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

## THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON THE PIEZOELECTRIC, DIELECTRIC FERROELASTIC CHARACTERISTICS OF LEAD-FREE CERAMICS BASED ON THE BINARY SYSTEM (Na,Li)NbO<sub>3</sub>

Sadykov Kh.A., Shilkina L.A., Shevtsova S.I., Dudkina S.I., Khasbulatov S.V.,  
Andryushin K.P., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии приготовлены керамики на основе бинарной системы (Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>, модифицированные оксидом меди сверхстехиометрически в количестве 1 масс. %. Все полученные ТР материалы обладают повышенной плотностью ( $\rho_{\text{отн.}} > 90\%$ ). Так же в ходе исследования установлены закономерности изменения зёрненного строения ТР на основе (Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>, модифицированных SiO. Выявлено влияние модификатора на пьезоэлектрические, диэлектрические, сегнетоэлектрические характеристики исследованных твердых растворов, отработана технология их изготовления.*

**Ключевые слова.** Бесвинцовая керамика, структура, микроструктура диэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэластические, характеристики, температура Кюри.

**Введение.** Практически единственной альтернативой токсичным Pb-содержащим пьезокерамикам [1] являются ниобаты щелочных металлов (НЩМ) и твердые растворы (ТР) на их основе. Для преодоления ряда технологических трудностей, препятствующих широкому практическому использованию ниобатных керамик, необходимо осуществлять как поэтапную оптимизацию технологических регламентов их изготовления, так и модифицирование путем введения небольших добавок, чаще всего, простых довавок.

Возможности модифицирования ТР на основе НЩМ наиболее детально изучены в [2, 3]. В этой работе, в том числе описано воздействие некоторых модификаторов (Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>) и модифицирующих стёкол на керамические и

электрофизические свойства ТР бинарной системы (Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>.

В настоящей работе нами рассмотрено влияние оксида меди на пьезоэлектрические, диэлектрические и сегнетоэластические характеристики бесвинцовых керамик на основе бинарной системы (Na,Li)NbO<sub>3</sub>.

**Объекты, методы изготовления и исследования образцов.** В качестве объектов исследования были выбраны ТР состава Na<sub>0,86625</sub>Li<sub>0,12375</sub>Sr<sub>0,01</sub>Nb<sub>0,988</sub>Al<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub>, модифицированные введенным сверх стехиометрии в количествах 1,2 и 3 масс. %. Синтез осуществляли в две стадии: T<sub>синт1, 2</sub> = (850÷870) °C в течение  $\tau_1 = \tau_2 = 6$  час; спекание-при температуре T<sub>сп</sub> = 1200 °C

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного CoK $\alpha$ -излучения (фокусировка по Брэггу-Брэнтану). Определение плотности образцов,  $\rho_{\text{изм.}}$ , осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. Относительную,  $\rho_{\text{отн.}}$ , плотность рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{изм.}}/\rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$ . Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе (РЭМ) Camebax-микро во вторичных электронах.

Измерения электрофизических параметров ТР проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , и неполяризованных,  $\epsilon/\epsilon_0$ , образцов, тангенс угла диэлектрических потерь поляризованных образцов,  $\text{tg}\sigma_{\text{пп}}$ , пьезомодули,  $|d_{31}|$ ,  $d_{33}$ , коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, K<sub>p</sub>, механическую добротность, Q<sub>m</sub>, скорость звука, V<sub>1</sub><sup>E</sup>, пьезочувствительность, g<sub>33</sub>, и

акустический импеданс,  $z$ , ( $g_{33} = d_{33}^T / \epsilon_{33}^T$  и  $z = \rho_{\text{изм.}} \cdot V_1^E$ , где  $\rho_{\text{изм.}}$  – измеренная плотность образцов), температуру Кюри,  $T_K$ , устанавливали на основе термочастотных измерений, проведенных в интервале температур  $(20 \div 700)^\circ\text{C}$  и частот  $25\text{Гц} \div 1\text{МГц}$ , с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** В таблице представлены параметры перовскитовой ячейки и плотности керамики

исследуемых ТР. Из данных, приведенных в таблице видно, что все ТР обладают высокой плотностью. Сверхстехиометричное введение оксида меди в структуру ТР не изменяет его фазовый состав и незначительно, в пределах погрешности измерений, влияет на параметры ячейки. Лишь в ТР с 1 мас % CuO объем ячейки обеих фаз увеличился, указывая на то, что медь входит в кристаллическую решетку, либо замещая Nb (его ионный радиус меньше), либо внедряясь в междоузлия.

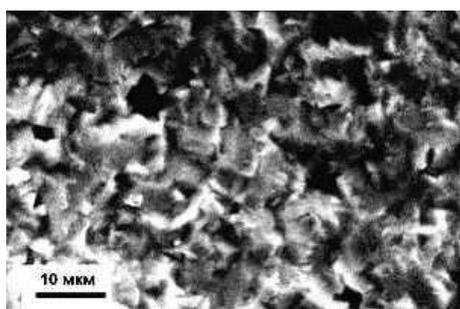
Параметры перовскитовой ячейки и плотности исследуемых ТР

x	Симметрия	Параметры перовскитовой ячейки				$\rho_{\text{изм.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{рентг.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн.}}$ , %
		$a=c$ , Å	$b$ , Å	$\beta$ , $\alpha$ , угл.град.	$V$ , Å <sup>3</sup>			
0	P <sub>э2</sub> M <sub>2</sub>	3.904	3.876	89.16	59.52	4.38	4.54	96.53
		3.911		90.81	59.28			
1	P <sub>э2+</sub> M <sub>2</sub>	3.909	3.880	89.14	59.74	4.33	4.54	95.33
		3.914		90.74	59.46			
2	P <sub>э2+</sub> M <sub>2</sub>	3.905	3.877	89.13	59.55	4.36	4.54	96.14
		3.909		90.71	59.23			
3	P <sub>э2+</sub> M <sub>2</sub>	3.906	3.880	89.08	59.59	4.32	4.54	95.24
		3.915		90.67	59.48			

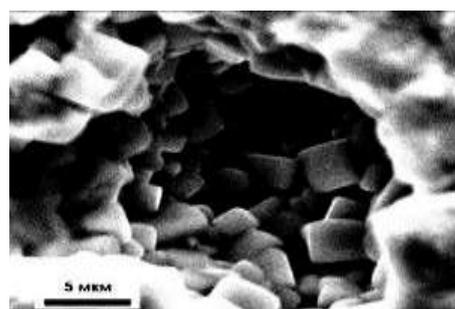
На рисунках 1-2 представлены изображения поверхностей сколов и пор керамик модифицированных 1.0 масс. % и 2.0 масс. % CuO, соответственно, во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе.

Анализ рисунка 1 показывает, что модифицированный поликристаллический материал

с 1.0 масс. % обладает однородной микроструктурой. Скол (рис. 1а) проходит по зерну, что свидетельствует о «цементирующем» характере межкристаллитных прослоек. Упаковка зёрен плотная с небольшим количеством пор.

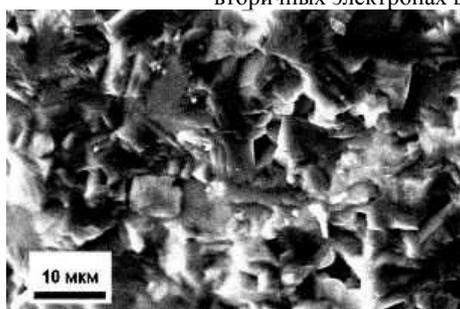


а

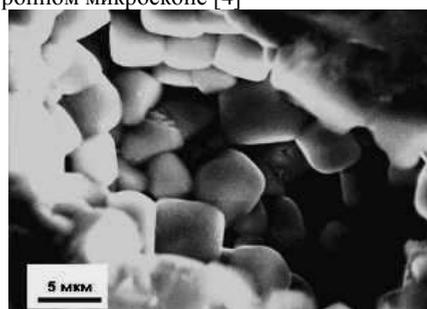


б

Рис. 1. Изображения поверхностей скола (а) и поры (б) ТР, модифицированного 1.0 масс. %, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [4]



а



б

Рис. 2. Изображения поверхностей скола (а) и поры (б) ТР, модифицированного 2.0 мас. % CuO, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [4]

Границы зёрен чёткие, форма близка кубической (рис. 1б). Размер кристаллитов составляет (2-4) мкм. При увеличении количества CuO размеры межкристаллитных прослоек увеличиваются, снижается чёткость границ зёрен, форма зёрен приближается к округлой (рис. 1б), что свидетельствует о возможном подплавлении кристаллитов. Размер зёрен возрастает до 5-7 мкм.

Наблюдаемая правильная (кубическая) форма зёрен, а также характер изменения микроstructures при увеличении содержания модификатора (следы подплавления, укрупнение зёрен, рост межкристаллитных прослоек) свидетельствуют о рекристаллизации изученного поликристаллического материала в присутствии жидкой фазы, что характерно для ТР на основе двойного ниобата меди и НЦМ. При увеличении

содержания CuO (рис. 2) степень однородности микроstructures растёт, но характер скола практически не меняется (рис. 2а).

На рис. 3. представлены диэлектрические спектры исследуемых ТР. Видно  $T_K$  сохраняет своё значение в пределах (315–345) °C во всём интервале изменения концентрации вводимого модификатора, а  $\Delta\varepsilon$  уменьшается в интервале (0 масс. %  $\leq x \leq 2$  масс. %), при этих же концентрациях модификатора расширяется область практического постоянства  $\varepsilon/\varepsilon_0$ .

В ходе работы установлено, что возможность уменьшения электропроводности ТР заключена не только в модифицировании подобных объектов, но и в изменении технологических регламентов их получения.

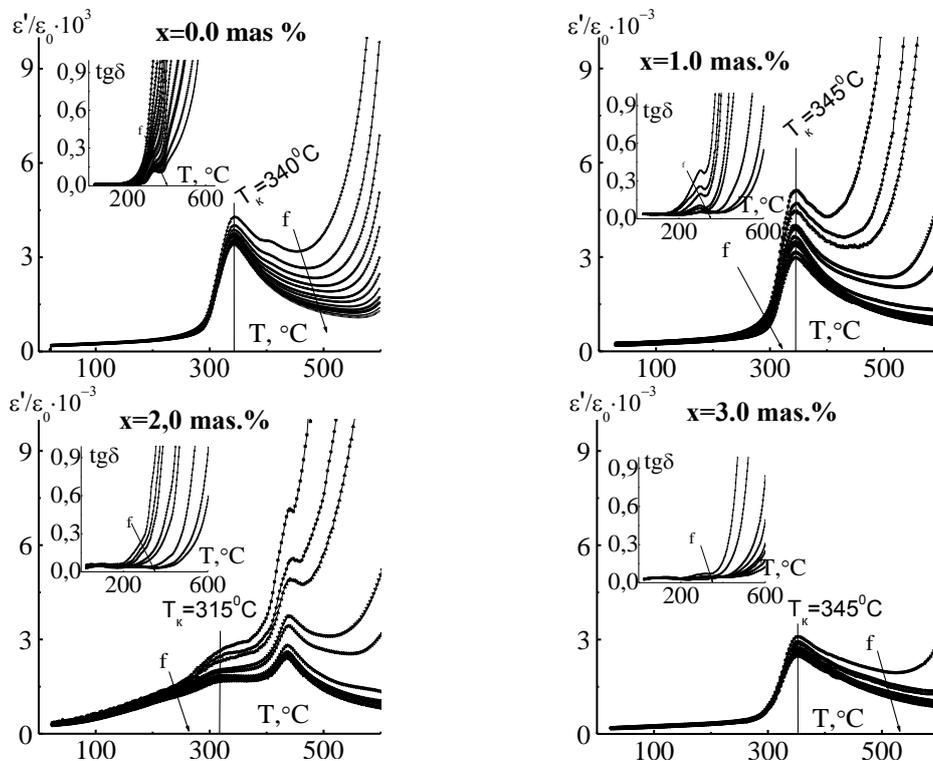


Рис. 3. Зависимости диэлектрических характеристик исследуемых твердых растворов от температуры при разных частотах

На рис. 4. представлены зависимости электрофизических характеристик от концентрации модификатора. Анализ рисунка показывает, что изученные ТР обладают относительно низкими  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  и экспериментальной плотностью, что характерно для материалов на основе НЦМ. Относительно низкие значения  $\text{tg}\sigma_{\text{пл}}$  свидетельствуют о малом вкладе сквозной электропроводности в величины диэлектрических откликов всех модифицированных ТР.

Использование в качестве модификаторов CuO приводит к увеличению  $Q_M$  при 1.0 масс. %, при CuO на 24 %, и  $d_{33}$  при снижении  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , что приводит к росту  $g_{33}$  (при 1.0 масс. % CuO на 3 %, и пьезоанизотропии  $d_{33}/d_{31}$  при 1.0 масс. % CuO на –

18 %. Наблюдаемое можно объяснить, учитывая следующее.

При формировании электрофизических свойств керамических материалов на основе НЦМ существенную роль играют процессы, связанные с повышенной летучестью, гигроскопичностью и высокой реакционной активностью легковозгоняемых соединений ЦМ и оксида ниобия (V), которые приводят к росту электропроводности спечённых СПКМ и, как следствие, существенному вкладу последней в  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ . Кроме того, электрофизические параметры СПКМ зависят от компактности микроstructures поликристаллических тел (характеризуемой, прежде всего, экспериментальной плотностью),

определяющей, в значительной степени, как диэлектрические, так и, за счёт снижения электромеханических потерь (роста  $Q_m$ ), пьезоэлектрические (пьезомодуль –  $d_{33}$ ) свойства объектов. Таким образом, можно выделить два

различных механизма увеличения  $g_{33}$ : за счёт снижения электропроводности, то есть, уменьшения  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , а также за счёт увеличения экспериментальной плотности и, как следствие, повышения  $d_{ij}$ .

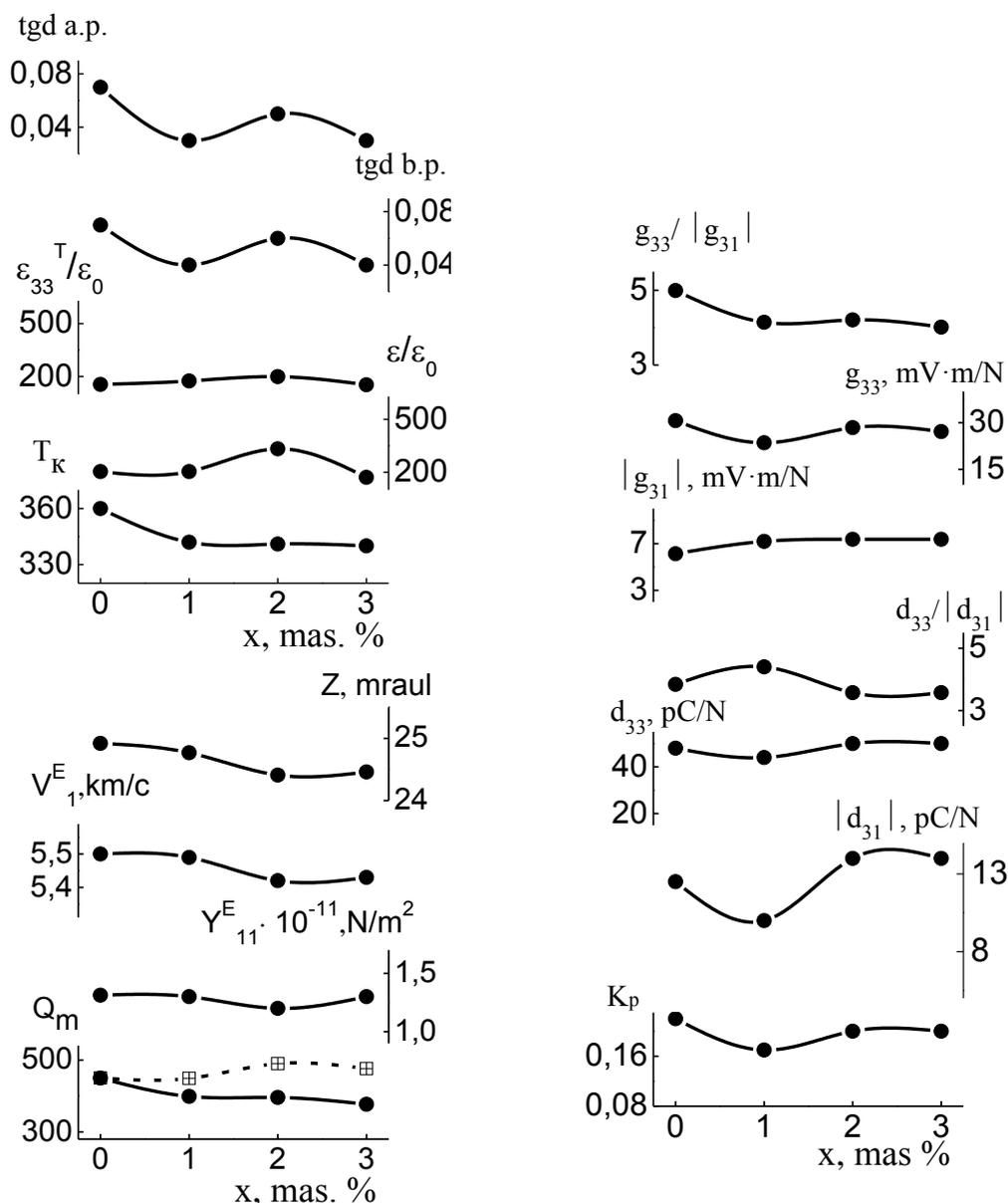


Рис. 4. Зависимости электрофизических характеристик от концентрации модификатора

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, Гранта РФФИ № 18-32-00552, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-08-01724А. Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

**Выводы.** Получены практически беспримесные, высокоплотные ( $\rho_{\text{отн.}} > 90\%$ ) ТР на основе систем  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$  модифицированные CuO.

Установлены закономерности изменения зёрненного строения ТР на основе  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ , модифицированных CuO. Показано, что при модифицировании происходит формирование микроструктур с «цементирующим» характером межкристаллитных прослоек на основе жидких фаз, обогащённых Си.

Показано, что рост  $Q_m$  и  $K_p$ , а также снижение  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $\text{tg}\sigma$  и электропроводности в модифицированных керамиках на основе  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$  обусловлены частичным встраиванием катионов-модификаторов  $\text{Cu}^{2+}$  в В-подрешётку структуры перовскита с образованием анионноизбыточных и анионнодефицитных ТР повышенной сегнетожесткости.

**Заключение.** Полученные в работе результаты необходимо учитывать при разработке нового поколения экологически безопасных СПКМ для ряда областей народного хозяйства.

#### Литература

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 electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.

2. Резниченко Л.А.. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией. // Дисс. ... д.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. РГУ. 2002. – 461 с.

3. Abubakarov A.G., Pavelko A.A., Sadykov Kh.A., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Konstantinov G.M., Shevtsova S.I., Dudkina S.I., Andryushina I.N.. Influence of  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modifiers on the crystalline structure and electrophysical properties of  $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$  solid solutions // J Mater Sci 2017, Volume 52, Issue 4, pp 2142–2157

4. Садыков, Х.А. Эффекты простого и комбинированного модифицирования ниобатных материалов, не содержащих токсичные элементы / Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, С.И. Шевцова, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 3. – С. 45-55.

**Sadykov Kh.A., Shilkina L.A., Shvetsova S.I., Dudkina S.I., Hasbulatov S.V., Andryushin K.P., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.**

**THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON THE PIEZOELECTRIC, DIELECTRIC FERROELASTIC CHARACTERISTICS OF LEAD-FREE CERAMICS BASED ON THE BINARY SYSTEM  $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$**

*Two-stage solid-phase synthesis, followed by sintering using conventional ceramic technology, prepared ceramics based on a binary system  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ , modified with copper oxide as stoichiometric in 1 mass. % All obtained TR materials have an increased density (potm. > 90%). Also in the course of the study, regularities of changes in the grain structure of TP's based on  $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$  modified with  $\text{CuO}$  were established. The effect of the modifier on the piezoelectric, dielectric, and ferroelectric characteristics of the studied solid solutions was revealed, the technology of their manufacture was developed.*

**Key words.** Lead-free ceramic, structure, dielectric microstructure, piezoelectric, ferroelastic, characteristics, Curie temperature.

**Садыков Хизир Амирович**, доцент кафедры «физика твердого тела» Чеченский государственный университет, научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** Hizir-2010@mail.ru

**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

**Шевцова Светлана Ивановна**, научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета

**E-mail:** sshevcova@sfedu.ru

**Дудкина Светлана Ивановна**, н.с., НИИ физики Южного федерального университета.

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

**Хасбулатов Сидек Вахаевич**, НИИ физики Южного федерального университета.

**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Андрюшин Константин Петрович** к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

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

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

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

**Резниченко Лариса Андреевна** зав. 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:** lareznichenko@sfedu.ru

**Sadykov Khizir Amirovich**, Assistant Professor of the Department of Solid State Physics, Chechen State University, Researcher at the Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** Hizir-2010@mail.ru

**Shvetsova Svetlana Ivanovna**, Researcher, Institute of Physics, Southern Federal University

**E-mail:** sshevcova@sfedu.ru

**Shilkina Lidiya A.**, 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 at the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don.

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

**Hasbulatov Sidek Vakhayevich**, Research Institute of Physics of the Southern Federal University.

**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Andryushin Konstantin P., PhD**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.

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

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

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

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 539.261; 548.4; 537.621

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ СТРОНЦИЯ

Сильчева А.Г., Вербенко И.А.

## INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON TRANSPORT PROPERTIES OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES DOPED BY STRONTIUM IONS

Silcheva A.G., Verbenko I.A.

Исследовано влияние температура спекания манганит-лантан-стронциевой керамики  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  на резистивные и магниторезистивные свойства и температуру фазового перехода «металл-полупроводник». Установлены закономерности влияния температуры спекания  $t_{\text{ann}}$  керамики на температуру резистивного фазового перехода ( $T_{ms}$ ) и магниторезистивные эффекты вблизи  $T_{ms}$  и в низкотемпературной области – туннельного типа на межкристаллитных границах.

**Ключевые слова:** манганит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект.

**Введение.** Дискуссионность природы колоссального магниторезистивного эффекта [1-4], взаимосвязь фазовых переходов “ферро-парамагнетик” ( $T_c$ ) и “металл-полупроводник” ( $T_{ms}$ ) способствуют исследованию редкоземельных манганитперовскитов, допированных щелочными или щелочноземельными элементами. Среди большинства исследований, выполненных при допировании  $A$ -подрешетки двухвалентными ионами  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  [5-6], особый интерес представляют допированные  $Sr^{2+}$  с максимальными температурами фазовых переходов  $T_c$  и  $T_{ms}$ , что способствует их практическому применению в системах магнитного охлаждения, диэлектрических СВЧ резонаторах, а также в датчиках температуры, тока и магнитного поля [7-11].

Установление закономерностей влияния температуры спекания на транспортные и магнитотранспортные свойства магниторезистивной керамики  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  в диапазоне комнатных температур представляет актуальность данной работы.

**Методы получения и исследования образцов.** Керамические образцы  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  были приготовлены методом твердофазного синтеза

из тщательно перемешанных и измельченных стехиометрических смесей порошков  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_4$  и  $SrCO_3$  марок «ЧДА» при различных температурах спекания  $t_{\text{ann}} = 800$  °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1300 °C в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе.

При исследованиях использовали четырехконтактный резистивный метод и магниторезистивный метод  $MR = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$  по изменению удельного сопротивления  $\Delta\rho$  образцов в температурном интервале  $T = 77 - 400$  К при  $H=5$  kOe).

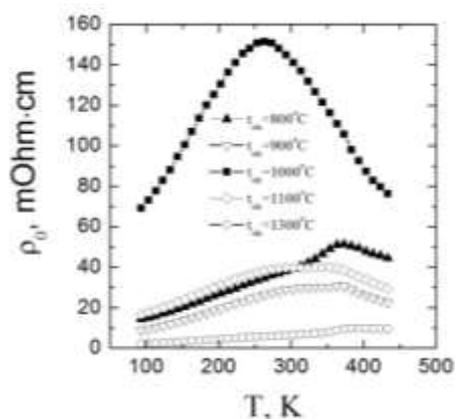


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  при различных температурах спекания

**Резистивные свойства.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho_0$  образцов при различных температурах спекания (рис. 1) свидетельствует о наличии фазового перехода “металл-полупроводник”.

Температура фазового перехода “металл-полупроводник” изменяется от  $T_{ms} = 263$  К

( $t_{\text{ann}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $T_{\text{ms}} = 346\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $T_{\text{ms}} = 362\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $T_{\text{ms}} = 370\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и  $T_{\text{ms}} = 393\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При этом образец спеченный при  $t_{\text{ann}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  обладает наименьшим сопротивлением, что может быть связано с большей дефектностью перовскитовой структуры, а образец спеченный при  $t_{\text{ann}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  обладает наибольшим сопротивлением и наименьшей температурой фазового перехода “металл-полупроводник” вследствие как изменения соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , так и нарушения высокочастотного электронно-дырочного обмена между этими ионами.

#### Магниторезистивные свойства.

Редкоземельные манганиты вызывают повышенный интерес в связи с колоссальным магниторезистивным эффектом. На рис. 2 приведены температурные зависимости магниторезистивного эффекта для керамических манганит-лантан-стронциевых перовскитов, спеченных при различных температурах.

Для всех образцов вблизи температуры фазового перехода  $T_{\text{ms}}$  наблюдается четко выраженный пик магниторезистивного эффекта, температура которого  $T_p$  слабо изменяется от  $314\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $351\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $353\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $354\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до  $362\text{ K}$  ( $t_{\text{ann}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а величина магниторезистивного эффекта при  $T_p$  изменяется от  $\text{MR}(T_p) = 2,9$  и  $16,1\%$  ( $t_{\text{ann}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до  $2,4$  и  $17,2\%$  ( $t_{\text{ann}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $2,8$  и  $18,3\%$  ( $t_{\text{ann}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $2,4$  и  $17,6\%$  ( $t_{\text{ann}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и  $4,2$  и  $14,5\%$  ( $t_{\text{ann}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

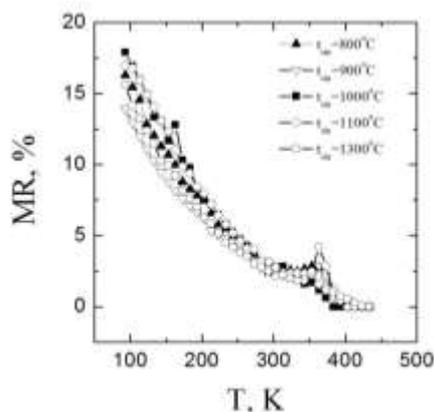


Рис. 2. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ( $H=5\text{ кОе}$ ) керамики  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  при различных температурах спекания

Для всех образцов наблюдаются два типа магниторезистивного эффекта (см. рис. 2). Первый тип вблизи температуры фазового перехода  $T_{\text{ms}}$  связан с рассеянием на наноструктурных неоднородностях внутрикристаллитной перовскитовой структуры. Второй тип в низкотемпературной области  $77 < T < 200\text{ K}$  имеет туннельный характер, связан с микроструктурой и

зависит от размера кристаллитов  $D$ , состава и протяженности межкристаллитных зон [12]. Изменение низкотемпературного магниторезистивного эффекта туннельного типа при изменении температуры спекания обусловлено увеличением размера кристаллитов и их однородности. Это подтвердила сканирующая электронная микроскопия, согласно которой повышение температуры спекания приводит к увеличению размеров кристаллитов [6].

**Заключение.** Исследованы резистивным и магниторезистивным методами манганит-лантан-стронциевые перовскиты  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , спеченные при различных температурах.

Уменьшение удельного сопротивления при росте температуры спекания объяснено повышением дефектности структуры и нарушением высокочастотного электронно-дырочного обмена между  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  в В-позициях.

Изменения магниторезистивного эффекта вблизи фазовых переходов обусловлены рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, а в низкотемпературной области туннельного типа – рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73, No. 3. P. 583-628.
2. Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S. Mixed Valences Manganites // Adv. Phys. 1999. V. 48, No. 2. P. 167-193.
3. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal Magnetoresistant materials: the key role of phase separation // Physics Reports 2001. V. 344. P. 1-153.
4. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Т. 166, № 8. С. 833 – 858.
5. Goodenough J. B. Colossal Magnetoresistance in  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  Perovskites // Austr. J. Phys. 1999. V. 52, No. 151. P. 155–186.
6. Леденёв Н.А., Пашенко А.В., Пашенко В.П., Прокопенко В.К., Татарчук Д.Д., Ревенко Ю.Ф., Турченко В.А., Бурховецкий В.В., Сычева В.Я., Сильчева А.Г., Диденко Ю.В., Левченко Г.Г. Влияние ионов  $\text{K}^+$  и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  // ФНТ. 2017. Т. 43. № 9. С. 1190–1195.
7. В.П. Пашенко, М.И. Носанов, О.А. Шемяков. Вискочувливый магнито резистор. Патент UA № 45153. Бюл. № 9 (2005).
8. Dyakonov V., Piechota S., Piotrowski K. [et al.] Sensor of Current or Magnetic Field Based on Magnetoresistance Effect in  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$  Manganite Film // Solid State Phenomena. 2009. Vol. 154. P. 157–161.
9. Giri S.K., Dasgupta Papri, Poddar A., Nigam A.K., Nath T.K. Field induced ferromagnetic phase transition and large magnetocaloric effect in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  phase

separated manganites// J. Alloys Compd. 2014. V. 582, P. 609-616.

10. Mahato R.N., Sethupathi K., Sankaranarayanan V., Nirmala R. Co-existence of giant magnetoresistance and large magnetocaloric effect near room temperature in nanocrystalline La<sub>0.7</sub>TeO<sub>3</sub>MnO<sub>3</sub>//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. No. 17. P. 2537-2540.

11. Yang F., Méchin L., Routoure J.-M., Guillet B., Chakalov R.A. Low-noise La 0.7 Sr 0.3 Mn O 3 thermometers for uncooled bolometric applications // Journal of applied physics. 2006. V. 99. No. 2. 024903.

12. Пашенко В.П., Шемяков А.А., Жихарев И.В., Прокопенко В.К., Пашенко А.В., Ревенко Ю.Ф., Сильчева А.Г., Игнатъева Е.В., Пашенко В.В. Дефектность структуры и температурные зависимости параметров решетки, резистивных и магнитных свойств нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов  $La_{0.6}^{3+}A_{0.2}^{2+}Mn_{1.2}O_{3\pm\delta}^{2-} (A^{2+} : Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+})$  // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т 27, № 12. С. 1567-1581.

### References

1. Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73, No. 3. P. 583-628.

2. Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S. Mixed Valences Manganites // Adv. Phys. 1999. V. 48, No. 2. P. 167-193.

3. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal Magnetoresistant materials: the key role of phase separation // Physics Reports 2001. V. 344. P. 1-153.

4. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other magnetic conductors with giant magnetoresistance, Physics-Uspokhi. 1996. T. 166, No. 8. P. 833 - 858.

5. Goodenough J. B. Colossal Magnetoresistance in Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Perovskites // Austr. J. Phys. 1999. V. 52, No. 151. P. 155-186.

6. Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K., Revenko Y.F., Turchenko V.A., Burchovetskii V.V., Sycheva V.Y., Sil'cheva A.G., Levchenko G.G., Tatarchuk D.D., Didenko Y.V. Influence of the K<sup>+</sup> ions and the superstoichiometric manganese on structure defects, magneto-transport and dielectric properties of magnetoresistive La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>K<sub>x</sub>Mn<sub>1+x</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramic // Low Temperature Physics. 2017. V. 43. № 9. P. 1076-1085.

7. V.P. Paschenko, N.I. Nosanov, A.A. Shemyakov. Patent UA № 45153. Byul. 9 (2005).

8. Dyakonov V., Piechota S., Piotrowski K. [et al.] Sensor of Current or Magnetic Field Based on Magnetoresistance Effect in (La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)<sub>0.8</sub>Mn<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub> Manganite Film // Solid State Phenomena. 2009. Vol. 154. P. 157-161.

9. Giri S.K., Dasgupta Papri, Poddar A., Nigam A.K., Nath T.K. Field induced ferromagnetic phase transition and large magnetocaloric effect in Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> phase separated manganites// J. Alloys Compd. 2014. V. 582, P. 609-616.

10. Mahato R.N., Sethupathi K., Sankaranarayanan V., Nirmala R. Co-existence of giant magnetoresistance and large magnetocaloric effect near room temperature in nanocrystalline La<sub>0.7</sub>TeO<sub>3</sub>MnO<sub>3</sub>//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. No. 17. P. 2537-2540.

11. Yang F., Méchin L., Routoure J.-M., Guillet B., Chakalov R.A. Low-noise La 0.7 Sr 0.3 Mn O 3 thermometers for uncooled bolometric applications // Journal of applied physics. 2006. V. 99. No. 2. 024903.

12. Pashchenko V.P., Shemyakov A.A., Zhikharev I.V., Prokopenko V.K., Pashchenko A.V., Revenko Y.F., Silcheva A.G., Ignatieva E.V., Pashchenko V.V. Defectness of the structure and temperature dependences of the lattice parameters, resistive and magnetic properties of non-stoichiometric manganite-lanthanum perovskites  $La_{0.6}^{3+}A_{0.2}^{2+}Mn_{1.2}O_{3\pm\delta}^{2-} (A^{2+} : Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+})$  // Metallophysics and the latest technologies. 2005. V 27, No. 12. P. 1567-1581.

**Silcheva A.G., Verbenko I.A.**

### INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON TRANSPORT PROPERTIES OF MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES DOPED BY STRONTIUM IONS

*The influence of the sintering temperature of manganite-lanthanum-strontium ceramics  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  on the resistive and magnetoresistive properties and temperature of the metal-semiconductor phase transition was studied. Regularities have been revealed for sintering temperature  $t_{ann}$  of ceramics on the temperature of the resistive ( $T_{ms}$ ) phase transitions and magnetoresistive effects near  $T_{ms}$  in low-temperature tunnel-type region at intercrystallite boundaries.*

**Key words:** manganite-lanthanum perovskites, defective structures, phase transitions, magnetoresistance.

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

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

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

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

**Sil'cheva Anna G.** 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

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

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

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

Статья подана 15.04.2019

УДК 538.9

## ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ ДИЗАЙН НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Таланов М.В., Таланов В.М.

## GROUP-THEORETICAL DESIGN OF NEW FERROELECTRICS WITH A PYROCHLORE STRUCTURE

Talanov M.V., Talanov V.M.

*В работе приведены результаты теоретико-группового анализа возможных сегнетоэлектрических фаз, образующихся из высокосимметричной фазы со структурой кубического пирохлора. Показано, что в случае одного собственного параметра порядка возможно образование шести низкосимметричных фаз. Для каждой из этих фаз определены несобственные параметры порядка, пространственная группа, трансляции примитивной ячейки, сдвиг начала координат и структурные формулы. Найдены подрешетки структуры пирохлора, в которых возможны атомные упорядочения и смещения за счет вклада от собственных и несобственных параметров порядка. Полученные результаты теоретико-группового анализа могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и могут явиться основой для рационального поиска новых соединений и твердых растворов с сегнетоэлектрическими свойствами.*

**Ключевые слова:** пирохлор, сегнетоэлектрики, поляризация, низкосимметричные фазы, теоретико-групповой анализ.

**Введение.** Создание сегнетоэлектриков – материалов с переключаемым электрическим полем поляризацией, является одним из ключевых направлений в физике твердого тела и материаловедении на протяжении значительной части XX века. Благодаря своим важным физическим свойствам: высокой диэлектрической проницаемости и диэлектрической управляемости, пьезоэлектрическому, пьезоэлектрическому и электрокалорическому эффектам и др., сегнетоэлектрики представляют интерес для широкого спектра практических применений в конденсаторах, перестраиваемых устройствах, актюаторах, ИК-датчиках, МЕМС, элементах памяти и др. Сегнетоэлектрические свойства были обнаружены у представителей различных структурных типов кристаллов: в перовскитах ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и многие другие), слоистых перовскитах (фазы Рудлесдена-Проппера, Аурвиллиуса, Диана-Якобсонна), тетрагональных калий-вольфрамовых бронзах ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ),

псевдоильменитах ( $\text{LiNbO}_3$ ). Несмотря на то, что это семейство кристаллов допускает широкий спектр изовалентных и гетеровалентных замещений [1], в настоящее время известно крайне мало сегнетоэлектрических материалов со структурой типа пирохлора [2-5].

Целью данной работы явилось установление всех возможных низкосимметричных фаз, образующихся из кубической структуры пирохлора в результате сегнетоэлектрических фазовых переходов.

**Изложение основных материалов.** Структура пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  имеет гранецентрированную кубическую решетку с пространственной группой  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Катионы А – занимают позицию Уайкоффа 16d, В – 16c, анионы X и Y – 48f и 8b, соответственно. Для этой решетки первая зона Бриллюэна представляет собой объемно-центрированную решетку и содержит четыре выделенных по симметрии точки:  $\mathbf{k}_{11}(\Gamma) = 0$ ;  $\mathbf{k}_{10}(\text{X}) = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ ;  $\mathbf{k}_9(\text{L}) = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ;  $\mathbf{k}_8(\text{W}) = \mathbf{b}_{1/4} - \mathbf{b}_{2/4} + \mathbf{b}_{3/2}$ . В теории Ландау формирование низкосимметричных структур описывается критическими (собственными) и некритическими (несобственными) параметрами порядка (ПП), которые преобразуются по неприводимым представлениям (НП) пространственной группы высокосимметричной структуры (в случае пирохлора  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ). Собственные ПП определяют симметрию и структурный мотив низкосимметричных фаз вблизи точки перехода. Однако, вдали от температуры фазового перехода ( $T_c$ ) вклад от несобственных ПП в смещения атомов (и / или упорядочения) структуры низкосимметричной фазы может стать существенным [6,7]. Совокупность собственных и несобственных параметров порядка образует полный конденсат параметров порядка, который описывает все степени свободы структуры кристалла, возникающие ниже  $T_c$ . Сегнетоэлектрические фазовые переходы из высокосимметричной фазы пирохлора описываются

одним ПП, который преобразуется по НП  $k_{11}t_{10}$  (в обозначениях Ковалева [8]). Поэтому для установления всех возможных фаз собственных сегнетоэлектриков мы рассмотрим только те структуры, которые индуцированы указанным ПП (возможны случаи и двух ПП, но они в данной работе не рассматриваются). Все теоретико-групповые расчеты выполнены в программном пакете ISOTROPY [9], а соотношения между позициями Уайкоффа в родительской и низкосимметричной фазах с помощью Международных таблиц для кристаллографии [10].

**Результаты исследований.** В таблице приведены все низкосимметричные фазы, которые индуцируются сегнетоэлектрическим ПП, преобразующимся по НП  $k_{11}t_{10}$ , из

высокосимметричной фазы кубического пирохлора с пространственной группой Fd3m. Для каждой из низкосимметричных фаз приведены несобственные параметры порядка, пространственные группы, трансляции примитивной ячейки, сдвиг начала координат и структурные формулы (нижний индекс после круглых скобок в структурных формулах означает число одинаковых позиций Уайкоффа для атомов). В результате образования низкосимметричных фаз не происходит изменение объема примитивной ячейки. В полный конденсат параметров порядка всех фаз входит ПП, преобразующийся по НП  $k_{11}t_5$  и/или  $k_{11}t_7$ , по которым преобразуются компоненты тензора деформации. Это означает, что все указанные фазы являются несобственными сегнетоэластиками.

Таблица

**Возможные низкосимметричные фазы собственных сегнетоэлектриков со структурой пирохлора**

№	Собственный ПП	Несобственные ПП	Пр. группа	Трансляции Начало координат	Структурная формула
1	$k_{11}t_{10}$ (a,0,0)	$k_{11}t_5$ (a,√3a)	I4 <sub>1</sub> md (№109)	(0,1/2,1/2),(0,-1/2,1/2),(1,0,0) (0,1/8,1/8)	$A^{8b}_2 B^{8b}_2 (X^{4a})_2 X^{16c}_4 Y^{4a}$
2	$k_{11}t_{10}$ (a,a,0)	$k_{11}t_5$ (a,0) $k_{11}t_7$ (a,0,0) $k_{11}t_8$ (0,a,-a)	Ima2 (№46)	(-1/2,1/2,0),(0,0,1),(1/2,1/2,0) (0,1/4,1/4)	$A^{4a} A^{4b} B^{4a} B^{4b}$ $(X^{8c})_2 (X^{4b})_2 Y^{4b}$
3	$k_{11}t_{10}$ (a,a,a)	$k_{11}t_7$ (a,a,a) $k_{11}t_4$ (a)	R3m (№160)	(-1/2,1/2,0),(0,-1/2,1/2),(1,1,1) (0,0,0)	$A^{1a}_{1/2} A^{3b}_{3/2} B^{1a}_{1/2} B^{3b}_{3/2}$ $(X^{3b}_{3/2})_4 (Y^{1a}_{1/2})_2$
4	$k_{11}t_{10}$ (a,b,0)	$k_{11}t_3$ (a) $k_{11}t_5$ (a,b) $k_{11}t_9$ (0,0,a) $k_{11}t_7$ (a,0,0) $k_{11}t_8$ (0,a,b)	Cc (№9)	(-1,0,0),(0,0,1),(1/2,1/2,0) (0,0,0)	$(A^{4a})_2 (B^{4a})_2 (X^{4a})_6 Y^{4a}$
5	$k_{11}t_{10}$ (a,a,b)	$k_{11}t_5$ (a,0) $k_{11}t_9$ (a,-a,0) $k_{11}t_7$ (a,b,b) $k_{11}t_4$ (a) $k_{11}t_6$ (a,0) $k_{11}t_8$ (0,a,-a)	Cm (№8)	(1/2,1/2,1),(-1/2,1/2,0),(-1/2,-1/2,0) (0,0,0)	$(A^{2a}_{1/2})_2 A^{4b} (B^{2a}_{1/2})_2 B^{4b}$ $(X^{2a}_{1/2})_4 (X^{4b})_4 (Y^{2a}_{1/2})_2$
6	$k_{11}t_{10}$ (a,b,c)	$k_{11}t_3$ (a) $k_{11}t_5$ (a,b) $k_{11}t_9$ (a,b,c) $k_{11}t_7$ (a,b,c) $k_{11}t_2$ (a) $k_{11}t_4$ (a) $k_{11}t_6$ (a,b) $k_{11}t_8$ (a,b,c)	P1 (№1)	(0,1/2,1/2),(1/2,0,1/2),(1/2,1/2,0) (0,0,0)	$(A^{1a}_{1/2})_4 (B^{1a}_{1/2})_4$ $(X^{1a}_{1/2})_{12} (Y^{1a}_{1/2})_2$

Еще одной особенностью приведенных низкосимметричных фаз является упорядоченное расположение анионов в позиции  $X^{48f}$  высокосимметричной фазы. Это объясняется тем, что НП  $k_{11}t_{10}$  входит в состав перестановочного представления на позиции 48f кубического пирохлора. Кроме того, возникновение упорядочения в некоторых из фаз связано с несобственными ПП  $k_{11}t_7$  (A, B, X-подрешетки),  $k_{11}t_5$  (X-подрешетка),  $k_{11}t_4$  (X,Y-подрешетки) и  $k_{11}t_6$  (X-подрешетка). ПП, преобразующиеся по НП  $k_{11}t_4$ ,  $k_{11}t_6$ ,  $k_{11}t_8$  и  $k_{11}t_{10}$ , входящими в состав механического представления на позициях 16d (A-подрешетка) и 16c (B-подрешетка), приводят у дополнительным атомным

смещениям в соответствующих катионных подрешетках. Аналогично, ПП, преобразующиеся по НП  $k_{11}t_4$ ,  $k_{11}t_5$ ,  $k_{11}t_6$ ,  $k_{11}t_7$ ,  $k_{11}t_8$ ,  $k_{11}t_9$  и  $k_{11}t_{10}$ , приводят к дополнительным смещениям анионов на позиции 48f (X-подрешетка), а по НП  $k_{11}t_7$  и  $k_{11}t_{10}$  – к дополнительным смещениям анионов на позиции 8b (Y-подрешетка).

Существует только несколько экспериментальных примеров, подтверждающих приведенные расчеты. Так, например, в  $Cd_2Nb_2O_7$  при  $T = 196$  К наблюдается сегнетоэлектрический переход в фазу с пространственной группой Ima2 (№2 из таблицы) [4]. Однако, в работе [11] утверждается, что структура этой фазы образуется в результате несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода, а собственный ПП преобразуется по НП  $k_{11}t_8$ . Отметим, что последний ПП также входит в

состав полного конденсата параметров порядка для этой фазы (таблица).

**Выводы.** Полученные в работе теоретико-групповые результаты могут быть использованы для поиска новых соединений и твердых растворов с сегнетоэлектрическими свойствами, а также для интерпретации экспериментальных данных.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00030)

#### Л и т е р а т у р а

1. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Progr. Sol. St. Chem.*, 1983, 15, 55.
2. M.T. Weller, R.W. Hughes, J. Rooke, C.S. Knee, J. Reading, *Dalton Trans.*, 2004, 19, 3032.
3. W. R. Cook, H. Jaffe, *Phys. Rev.*, 1952, 88, 1426.
4. E. Buixaderas, S. Kamba, J. Petzelt, M. Savinov, N.N. Kolpakova, *Eur. Phys. J. B*, 2001, 19, 9.
5. D. Bernard, J. Pannetier, J. Lucas, *Ferroelectrics*, 1978, 21, 429.
6. В.П. Сахненко, В. М. Таланов, Г.М. Чечин, *Физ. Мет. Металлоед.*, 1986, 62, 847.
7. M.V. Talanov, *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18, 3433.
8. О.В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, 1986, Москва: Наука; 1986.
9. C.J. Howard, H.T. Stokes, *Acta Cryst. A*, 2005, 61, 93.
10. M.I. Aroyo, editors. *International tables for crystallography. Vol. A. Space-group symmetry*, 2016, second online edition.
11. T. Malcherek, U. Bismayer, C. Paulmann, *J. Phys. Cond. Mater.*, 2010, 22, 205401.

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

1. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Progr. Sol. St. Chem.*, 1983, 15, 55.
2. M.T. Weller, R.W. Hughes, J. Rooke, C.S. Knee, J. Reading, *Dalton Trans.*, 2004, 19, 3032.
3. W. R. Cook, H. Jaffe, *Phys. Rev.*, 1952, 88, 1426.
4. E. Buixaderas, S. Kamba, J. Petzelt, M. Savinov, N.N. Kolpakova, *Eur. Phys. J. B*, 2001, 19, 9.
5. D. Bernard, J. Pannetier, J. Lucas, *Ferroelectrics*, 1978, 21, 429.
6. V.P. Sakhnenko, V.M. Talanov, G.M. Chechin, *Phys. Met. Metallogr.*, 1986, 62, 10.
7. M.V. Talanov, *Cryst. Growth Des.*, 2018, 18, 3433.
8. O.V. Kovalev, *Representations of Crystallographic Space Groups. Irreducible Representations, Induced Representations and Co-representations*, 1993, London: Taylor and Francis.
9. C.J. Howard, H.T. Stokes, *Acta Cryst. A*, 2005, 61, 93.

10. M.I. Aroyo, editors. *International tables for crystallography. Vol. A. Space-group symmetry*, 2016, second online edition.

11. T. Malcherek, U. Bismayer, C. Paulmann, *J. Phys. Cond. Mater.*, 2010, 22, 205401.

#### Talanov M.V., Talanov V.M. GROUP-THEORETICAL DESIGN OF NEW FERROELECTRICS WITH A PYROCHLORE STRUCTURE

*The paper presents the results of group-theoretical analysis of possible ferroelectric phases formed from the high-symmetry phase with cubic pyrochlore structure. It is shown that when taking into account one proper order parameter, it is possible to form six low-symmetry phases, for each of which improper order parameters, space group, primitive cell translations, origins and structural formulas are determined. The sublattices of the pyrochlore structure in which atomic orderings and displacements are possible due to a contribution from the proper and improper order parameters are determined. The results of group-theoretical analysis obtained in this work can be used to interpret experimental data and as a basis for first-principle calculations in order to search for new compounds and solid solutions with ferroelectric properties.*

**Keywords:** pyrochlore, ferroelectrics, polarization, low symmetry phases, group-theoretical analysis.

**Таланов Михаил Валерьевич**, к.ф.-м.н., ведущий 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 политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

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

**Talanov Mikhail Valerevich**, Ph.D., Leading Researcher 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 Politechnical University.

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

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

Статья подана 10.04.2019

УДК 538.911

## РАЗНОМАСШТАБНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЕГНЕТОКЕРАМИКАХ ПРИ МОРФОТРОПНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.

### STRUCTURAL CHANGES AT DIFFERENT SCALES IN FERROUS CERAMICS UNDER MORPHOTROPIC PHASE TRANSITIONS

Titov S.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.

*Рассмотрены процессы, происходящие в нано-, мезо- и микроструктуре сегнетокерамических твердых растворов при изменениях соотношения их компонентов. Показано, что появление кластеров новой фазы и их эволюция при приближении твердых растворов к морфотропным областям систем вызывают последовательные изменения структурного упорядочения во всем диапазоне исследованных масштабов.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, керамика, твердые растворы, мезоструктура, зеренный ландшафт, микроструктура мультифрактал, морфотропные фазовые переходы (МФП)

**Введение.** При создании сегнетоактивных керамических материалов на основе твердых растворов (ТР) оксидов структуры перовскита (ОСП) наибольший интерес вызывают области концентрационных (морфотропных) фазовых переходов (МФП), так как именно в этих областях наблюдаются экстремальные значения электрофизических свойств. Однако, процессы зарождения новых фаз как кластерных структур, возникающих в матричной фазе начинаются уже вдали (~20% мольн.) [1] от МФП. Возникновение и последующий рост нанобъектов, обладающих симметрией, отличной от основной, должны приводить к изменению структурного упорядочения в мезоскопическом и, как следствие, микроскопическом масштабах.

ТР бинарной системы  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , цирконата-титаната свинца (ЦТС), имеют огромное практическое значение, благодаря уникальным электромеханическим свойствам. Изучению структуры ТР системы ЦТС было посвящено огромное количество исследований. При этом подавляющее количество исследований производится для ТР, находящихся в непосредственной близости к МФП системы от ромбоэдрической (Rh) к тетрагональной (Т) симметрии. Поэтому ряд вопросов, касающихся механизмов формирования экстремальных

дielekтрических, пьезоэлектрических и механических свойств в керамических системах, до сих пор остается открытым. Целью представленной работы стало выявление влияния наноструктурных изменений в ТР на мезо- и микроструктуру керамик, и связанных с этим особенностей формирования свойств в керамических материалах.

**Объекты, методы получения и исследования образцов.** Объектами выступили керамики составов  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ). ТР изучены с исследовательским концентрационным шагом  $\Delta x = 0.01$  в интервалах  $0.00 \leq x \leq 0.04$ ,  $0.08 \leq x \leq 0.12$  и  $0.30 < x < 0.36$ ; в интервале  $0.04 < x < 0.06$  – с шагом  $\Delta x = 0.0025$ ; в интервале  $0.12 < x \leq 0.30$  – с шагом  $\Delta x = 0.02$ ; в интервале  $0.60 \leq x \leq 1.00$  – с шагом  $\Delta x = 0.025$ ; в интервалах  $0.36 \leq x \leq 0.42$  и  $0.52 \leq x \leq 0.57$  – с шагом  $\Delta x = 0.01$ ; в интервале  $0.42 < x < 0.52$  – с шагом 0.005. Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах  $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ , длительностях изотермических выдержек  $\tau_1 = \tau_2 = 7$  h, с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах  $T_3 = 1220 \div 1240^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава),  $\tau_3 = 3$  h.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано).

Исследования зеренной структуры керамик для  $0.00 \leq x < 0.80$  проводились на оптическом микроскопе Leica DMI5000M, с увеличением от 305 до 1050. Визуализация межкристаллитных границ сегнетокерамик осуществлена методом химического травления. Времена травления подбирали для каждого материала в интервале от 0,5 до 10 минут. Детальное исследование зеренных структур в анализируемых объектах производилось с помощью методики их мультифрактальной параметризации [2].

**Экспериментальные результаты.** Результаты РСА показывают, что ТР, образующиеся в области, прилегающей к  $PbZrO_3$ , обладают, как и  $PbZrO_3$ , ромбической ( $R$ ) симметрией до значения  $x = 0.065$ . В ТР с  $x = 0.045$  уже значительно спадает интенсивность в максимумов линий 240 и 004 (ромбических) и увеличивается их ширина. Одиночная линия 042 приобретает асимметрию со стороны меньших углов  $\theta$ . При дальнейшем увеличении  $x$  на этом месте возникает максимум, который соответствует отражению 111 для  $Rh$  фазы. Наблюдается расщепление линии 240 на два пика, один из которых остается линией 240  $R$  фазы, а второй – 200 возникающей  $Rh$  фазы. При  $x = 0.065$  следы линий  $R$  фазы еще видны. Таким образом, морфотропная область (МО) перехода из  $R$  в  $Rh$  фазу соответствует  $0.045 \leq x \leq 0.065$ .

На рисунке 1 показано, что в поведении мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  и упорядоченности  $\Delta_\infty$  зеренной структуры керамик наблюдаются совместные аномалии ( $\min f_\infty$  и  $\max \Delta_\infty$ ), характерные для областей ФП в керамических оксидах структуры перовскита (ОСП). Снижение  $f_\infty$ , которое вызывается ростом механических напряжений в структуре, прекращается, начиная с  $x \geq 0.040$ . Это соответствует началу процесса возникновения нанокластеров  $Rh$  фазы в  $R$  области. С ростом количества  $Rh$  фазы напряжения в структуре снижаются. Мезоскопическая неоднородность, достигает  $\max$  при  $x$ , близких к 0.05 ( $\max \Delta_\infty$ ), и далее снижается. Межкристаллитное взаимодействие становится более однородным. Перед состоянием с максимальной механической релаксацией (при  $x = 0.070$ ), в ходе параметров наблюдается аномалия при  $x \approx 0.060$ . Она может быть связана с резким уменьшением количества остатков  $R$  фазы и мезоструктурными перестройками  $Rh$  областей.

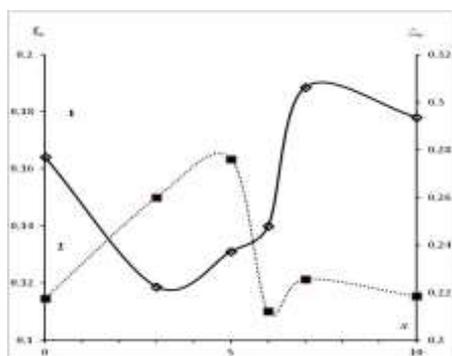


Рис. 1. Изменения мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  (1) и параметра упорядоченности  $\Delta_\infty$  (2) в ТР  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  с  $0,00 \leq x \leq 0,10$ .

В ряде ТР с  $0.065 < x \leq 0.36$  на дифрактограммах наблюдаются как мультиплеты с узкими четкими линиями, характерные для ромбоэдрического искажения ячейки, так и интервалы с расщеплением одиночных линий

мультиплета. Характер расщепления и увеличение ширины линий показывает, что в составах с  $x = 0.22, 0.30, 0.35$  возникает ещё одна фаза с  $Rh$  симметрией и близкими значениями параметров ячейки. Таким образом, можно сделать вывод, что в пределах ромбоэдрической области системы ЦТС, наблюдаются периодические изменения фазовых состояний (ФС). Всего в  $Rh$  области регистрируется 5 различных ФС и 4 области сосуществования фазовых состояний (ОСФС). Аномалии мультифрактальных параметров (рис. 2) показывают, что процессы переходов от одного ФС к другому оказывают существенное воздействие на мезоструктуру

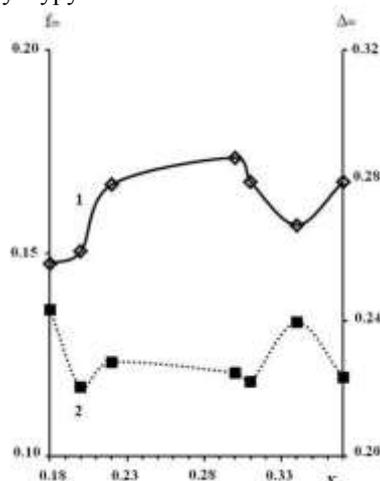


Рис. 2. Изменения мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  (1) и параметра упорядоченности  $\Delta_\infty$  (2) в ТР  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  с  $0,18 \leq x \leq 0,37$

керамических образцов. В большей степени, изменения мультифрактальных параметров проявляются в областях с одним ФС ( $0.31 < x \leq 0.34, 0.35 < x \leq 0.39$ ), а на участках сосуществования ФС наступает относительная релаксация. При изменениях ФС, интенсивность регистрируемых мезоструктурных откликов составляет до 30-50% от их интенсивности при ФП, при которых изменяется симметрия искажения перовскитовой ячейки. Обращает на себя внимание практическое отсутствие в этих областях участков постоянства либо слабого изменения мультифрактальных параметров мезоструктуры. Это означает, что, не только неоднородности кристаллической структуры, но и мезоскопические неоднородности в кристаллитах возникают практически постоянно, то есть еще вдали от точек изменения ФС.

Данные РСА по ТР из  $T$  области системы ( $0.58 \leq x \leq 1.0$ ) показывают, что в ней, как в  $Rh$  можно выделить однофазные области и ОСФС. 4 области с различными ФС расположены в интервалах  $0.58 \leq x \leq 0.65, 0.725 < x \leq 0.75, 0.775 < x \leq 0.925, 0.95 < x \leq 1.0$ . Интервалы между ними:  $0.65 < x \leq 0.725, 0.75 < x \leq 0.775, 0.925 < x \leq 0.95$  являются ОСФС. Таким образом, принцип периодичности процессов фазообразования, сохраняется и для ТР ЦТС в  $T$

фазе. В областях ФС  $f_\infty$  микроструктуры снижается, что свидетельствует о росте механических напряжений (рис. 3). Рост  $\Delta_\infty$  при увеличении содержания Ti в ТР показывает, что с отдалением системы от МО в Т фазу в микроструктуре керамик наблюдается снижение числа многоточечных корреляций.

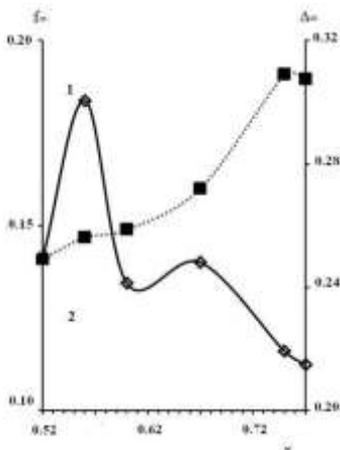


Рис. 3. Изменения мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  (1) и параметра упорядоченности  $\Delta_\infty$  (2) в ТР  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $0,52 \leq x \leq 0,77$ .

На участках резкого изменения механических напряжений регистрируется сравнительно слабый отклик  $\Delta_\infty$ . Это означает, что механические напряжения концентрируются в пределах небольших объемов вещества, взаимодействие между которыми ослабевает. Такие значительные изменения дефектной подсистемы могут быть связаны с изменением количества возникающих ПКС и их роли концентратора механических напряжений в Т области системы. В ОСФС эту роль может выполнять часть сосуществующих кластеров с различными параметрами ячейки или симметрией.

**Заключение.** Возникновение кластеров новых фаз и ФС при изменениях состава ТР ЦТС и их эволюция приводят к реконструкции их мезоструктуры и, как следствие, уже вдали от МФП определяют состояние микроструктуры керамик, которая играет самостоятельную важную роль в формировании совокупности целевых свойств СПКМ.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, 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. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Шевцова С.И., Кузнецова Е.М. Кластеризация структуры,

предшествующая концентрационным фазовым переходам. Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 18. С. 9–16.

2. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. -116с.

**References**

1. S.V. Titov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, S.I. Shevtsova, E.M. Kuznetsova. *Technical Physics Letters* 26, no. 18, 9 (2000).  
 2. G.V. Vstovsky, A. G. Kolmakov, I. Zh.Bunin, Introduction in Multi-Fractal Parametrization of Material Structures (NI Ts “Regul. Khaot. Din.,” Izhevsk, 2001) pp. 1-116 (in Russian)

**Titov S.V., Shilkina L.A., Andryushina I.N., Reznichenko L.A. STRUCTURAL CHANGES AT DIFFERENT SCALES IN FERROUS CERAMICS UNDER MORPHOTROPIC PHASE TRANSITIONS.**

*The processes occurring in the nano-, meso- and microstructure of ferroceramic solid solutions with changes in the ratio of their components were considered in detail. It is shown that the appearance of new phase clusters and their evolution as solid solutions approach the morphotropic regions of the systems cause consistent changes in the structural ordering throughout the entire range of the scales studied.*

**Keywords:** ferroelectric, ceramics, solid solutions, mesostructure, grain landscape, microstructure, multifractal, morphotropic phase transitions (MFP).

**Титов Сергей Валерьевич** кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** svtitov@sfedu.ru

**Шилкина Лидия Александровна** старший научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** lid-shilkina@yandex.ru,

**Резниченко Лариса Андреевна** доктор физико-математических наук, профессор, НИИ физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

**Sergei Titov** Ph.D.( Physics and Mathematics), Research Institute of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:**svtitov@sfedu.ru

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

**Reznichenko Larisa** Dr.Sc. (Physics and Mathematics), 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 17.04.2019

УДК 53.09, 538.9, 548.4, 550.37, 62-408.6

## ИТТРИЙ В 001- ПЛАСТИНЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ DFT

Токий Н.В., Токий В.В., Гребенюк Н.А.

## YTTRIUM IN 001- PLATE OF TETRAGONAL ZIRCONIA BY DFT METHOD

Tokiy N.V., Tokiy V.V., Grebenyuk N.A.

*В данной работе мы провели квантово-механическую оценку влияния положения иттрия в ячейке 001-пластины диоксида циркония на полную энергию и ее составляющие. Моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности (DFT). Наше использование DFT для диоксида циркония основано на приближении так называемого обменно-корреляционного потенциала в форме потенциала для однородного электронного газа - приближения локальной плотности (LDA). При перемещении иттрия из центра к поверхностям 001 бесконечной пластины тетрагонального диоксида циркония обнаруживаются как возрастающие, так и убывающие изменения составляющих полной энергии. В возрастающую группу входят компоненты нелокального электрон-ионного взаимодействия, кулоновского ион-ионного взаимодействия и энергии Хартри валентных электронов. В убывающую группу входят компоненты локального электрон-ионного взаимодействия и обменно-корреляционная энергия валентных электронов. Кинетическая энергия валентных электронов является монотонной составляющей.*

**Ключевые слова:** моделирование, теория функционала плотности, тетрагональный диоксид циркония, иттрий

**Введение.** Первопринципные квантово-механические расчеты симметричных и асимметричных поверхностей пластин тетрагонального стабилизированного иттрием диоксида циркония вместе с экспериментальными исследованиями влияния на эти поверхности и их электрофизические свойства приповерхностной атмосферы привлекают внимание исследователей по настоящее время, например [1-6]. В частности, в [5] обнаружено стремление иттрия на поверхность 001-пластины, в [6] начато теоретическое рассмотрение кристаллического дефекта управляющего электрофизическими свойствами тетрагонального иттрием стабилизированного диоксида циркония - анионной вакансии в 001- пластине. Рассчитанные зависимости изменения полной энергии и полойного распределения электронной плотности по направлению  $\vec{c}$  в ячейке от положения анионной

вакансии подтверждают выводы о ее управляющей совместной с иттрием роли в формировании структуры и свойств, полученные нами ранее [7,8] как в рамках упругого подхода, так и в квантово-механических расчетах методом сильной связи.

Целью настоящей работы является первопринципное теоретическое рассмотрение влияния положения, порождающего напарника анионной вакансии, стабилизирующего иттрия на составляющие полной энергии 001- пластины тетрагонального диоксида циркония.

Для изучения особенностей влияния положения иттрия на формирование структуры и функциональных свойств тетрагонального диоксида циркония нами была построена атомная модель ячейки 001- пластины диоксида. В качестве ячейки выбирали прямоугольный параллелепипед с ребрами  $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$ , длина которых составляет  $a = 9.64728151559$  bohr,  $b = 9.64728151559$  bohr,  $c = 58.59655136769$  bohr (1 Bohr = 0.5291772108 Angstroms). Базисный вектор для ядра атома  $s$  в ячейке можно записать в виде  $\vec{\tau}_s = \tau_a^s \vec{a} + \tau_b^s \vec{b} + \tau_c^s \vec{c}$ . Ячейка для моделирования стабилизатора в 001- пластине тетрагонального диоксида циркония состоит из 42 атомов (13 атомов циркония, 1 атом иттрия и 28 атомов кислорода). Степень тетрагональности ( $c/a$ ) управлялась толщиной пластины.

**Изложение основ работы.** В настоящей работе нами проведена квантово-механическая оценка влияния положения иттрия в пластине тетрагонального диоксида циркония на полную энергию системы и ее составляющие. Наше моделирование было выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) [9]. Основной идеей DFT является описание взаимодействия системы фермионов через трехмерную электронную плотность, а не через их многомерные волновые функции. Наши приложения DFT для диоксида циркония проведены на основе приближения для так называемого обменно-корреляционного потенциала. Нужно, однако, отметить, что до сих

пор существуют проблемы выбора обменно-корреляционного потенциала и выбора базисных волновых функций. Широкое распространение получил способ выбора этого локального потенциала в виде потенциала для однородного электронного газа – так называемое приближение локальной плотности (LDA).

Мы использовали ABINIT [10] для реализации DFT [9], в приближении локальной плотности (LDA) для энергии обменной корреляции электронов, а Troullier-Martins псевдопотенциал для Zr, O и Y, энергии обрезания для плоских волн 60 Ha. Моделирование было проведено методом DFT с помощью abinit-инструмента pangoHUB [11-13].

Почти все решеточные динамические свойства твердых тел могут быть получены из знаний о полной энергии ( $E_{tot}$ ) твердых тел в зависимости от атомных позиций.

(Термин "полная энергия", используемый здесь, относится к общей энергии системы замороженных ядер. Кинетической энергией ядер пренебрегаем.)

Для расчета  $E_{tot}$ , из первых принципов, мы используем три приближения: (I) адиабатическое (Борна-Оппенгеймера) приближение, в котором электроны рассматриваются в основном состоянии по отношению к мгновенной позиции ядер и энергия основного состояния (например,  $E_{tot}$ ) тот эффективный потенциал для ядерных движений,

(II) приближение локального функционала плотности, в котором электронные обменно-корреляционные взаимодействия аппроксимируются локальным функционалом плотности, и

(III) приближение псевдопотенциала, в котором взаимодействие между валентными электронами и атомным ионным остовом моделируются псевдопотенциалами.

Полная энергия кристалла в теории псевдопотенциалов может быть выражена следующим образом:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{loc} + E_{nonloc} + E_{corr-core} + E_H + E_{xc} + E_{Ew} \quad (1)$$

где  $E_{kin}$  - кинетическая энергия валентных электронов.

Энергию взаимодействия валентных электронов с ионным остовом составляют:

$E_{loc}$  - локальная,

$E_{nonloc}$  - нелокальная и

$E_{corr-core}$  - энергия коррекции ионного остова.

Энергию взаимодействия валентных электронов между собой составляют:

$E_H$  - Энергия Хартри валентных электронов и

$E_{xc}$  - Обменно-корреляционная энергия валентных электронов.

Наконец классическая электростатическое кулоновское взаимодействие ионных остовов атомов ячейки друг с другом обозначена как  $E_{Ew}$  - энергия Эвальда.

**Результаты исследований.** Составляющая локального электрон-ионного взаимодействия полной энергии рассматриваемой ячейки кристалла в теории псевдопотенциалов может быть выражена следующим образом

$$E_{loc} = \sum_s \int d\vec{r} \rho_v^{PP}(\vec{r}) V_{s-ion,loc}(\vec{r} - \vec{r}_s) \quad (2)$$

Символы  $\vec{r}_s$  есть базисный вектор для атома  $s$  в ячейке, и  $V_{s-ion,loc}(\vec{r} - \vec{r}_s)$  есть локальный псевдопотенциал ионного остова этого атома;

$\rho_v^{PP}(r) = \sum_l n_l |R_l^{PP}(r)|^2$  -валентная псевдоплотность.

Результаты моделирования локальной энергии для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония с различной степенью тетрагональности представлены на рисунке 1. Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония отрицательная величина этой составляющей возрастает по модулю. Зависимость от положения иттрия имеет максимум при центральном его положении.

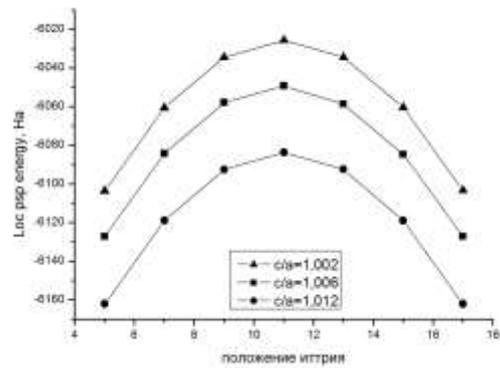


Рис. 1. Изменение локальной энергии ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

Составляющая нелокального электрон-ионного взаимодействия полной энергии рассматриваемой ячейки кристалла в теории псевдопотенциалов может быть выражена следующим образом

$$E_{nonloc} = \sum_{l,s} n_l \int d\vec{r} R_l^{*PP}(\vec{r}) V_{nonloc,l}^s(\vec{r} - \vec{r}_s) R_l^{PP}(\vec{r}) \quad (3)$$

Символ  $n_l$  и  $R_l^{PP}(\vec{r})$ , соответственно, заполненность и псевдо-волновая функция для одно- электронного состояния  $l$ .

$V_{nonloc,l}^s(\vec{r}-\vec{\tau}_s)$  есть зависимый от углового момента  $l$  и нелокальный псевдопотенциал ионного остова атома  $s$  в ячейке.

Результаты моделирования нелокальной энергии для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония с различной степенью тетрагональности представлены на рисунке 2.

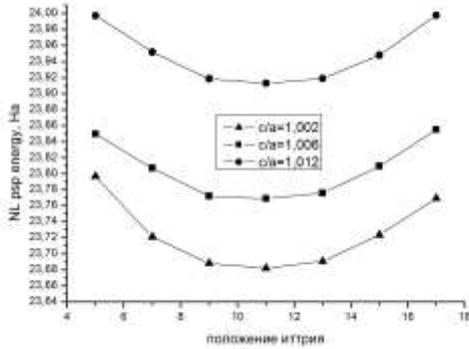


Рис.2. Изменение нелокальной энергии ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония положительная величина этой составляющей увеличивается. Зависимость от положения иттрия имеет минимум при центральном положении иттрия.

Энергия коррекции ионного остова всех атомов ячейки запишем в виде

$$E_{corr-core} = \sum_s \int d\vec{r} \rho_v^{PP}(\vec{r}) \left[ V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} \right], \vec{r} - \vec{\tau}_s \right) - V_{xc} \left( \left[ \rho_v^{PP} + \rho_{s-core}^{AE} \right], \vec{r} - \vec{\tau}_s \right) \right] \quad (4)$$

Символы  $\vec{\tau}_s$  есть базисный вектор для атома  $s$  в ячейке, и

$\rho_{core}^{AE}$  - всеэлектронная плотность ионного остова этого атома;

$\rho_v^{PP}(r) = \sum_l n_l \left| R_l^{PP}(r) \right|^2$  -валентная псевдоплотность.

$V_{xc}$  является обменно-корреляционный псевдопотенциал.

Результаты моделирования энергии коррекции ионного остова для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония с различной степенью тетрагональности показали, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония положительная величина этой составляющей не изменяется.

Энергия Хартри валентных электронов каждой ячейки равна

$$E_H \left[ \rho_v^{PP} \right] = \frac{1}{2} \int \rho_v^{PP}(\vec{r}) V_H^{PP} \left( \rho_v^{PP}(\vec{r}) \right) d\vec{r} \quad (5)$$

$\rho_v^{PP}(r) = \sum_l n_l \left| R_l^{PP}(r) \right|^2$  -валентная псевдоплотность.

$V_H^{PP}$  есть валентный псевдопотенциал Хартри

Результаты моделирования энергии Хартри для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония представлены на рисунке 3. Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония положительная величина этой составляющей увеличивается. Зависимость от положения иттрия имеет минимум при центральном его положении.

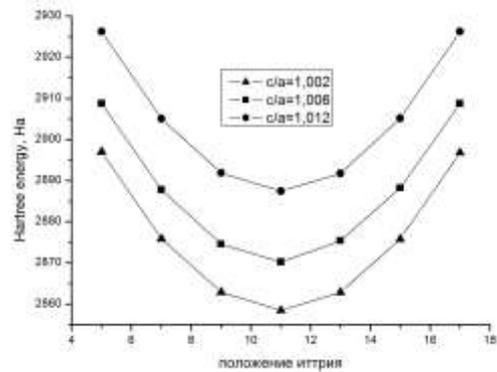


Рис. 3. Изменение энергии Хартри ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

$E_{xc} \left[ \rho_v^{PP} \right]$  обменно-корреляционная энергия валентных электронов.

В приближении локального функционала плотности, она может быть выражена для каждой ячейки как

$$E_{xc} \left[ \rho_v^{PP} \right] = \int \rho_v^{PP}(\vec{r}) V_{xc} \left( \rho_v^{PP}(\vec{r}) \right) d\vec{r} \quad (6)$$

где:  $\rho_v^{PP}(r) = \sum_l n_l \left| R_l^{PP}(r) \right|^2$  - валентная

псевдоплотность.

$V_{xc}$  является обменно-корреляционный псевдопотенциал.

Результаты моделирования обменно-корреляционной энергии валентных электронов для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония представлены на рисунке 4. Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония отрицательная величина этой составляющей возрастает по модулю, образуя максимум энергии при центральном положении иттрия.

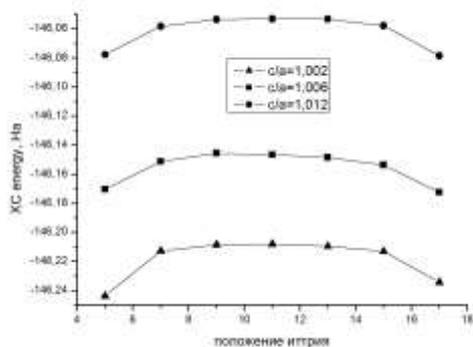


Рис. 4. Изменение обменно-корреляционной энергии ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

Кулоновская энергия ионной системы может быть выражена для каждой ячейки как.

$$E_{Ew} = \sum_{s,t} \frac{Z_s Z_t}{|\vec{r}_s - \vec{r}_t|} \quad (7)$$

Результаты моделирования кулоновского ионного взаимодействия для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония представлены на рисунке 5. Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония положительная величина этой составляющей возрастает, образуя минимум при центральном положении иттрия.

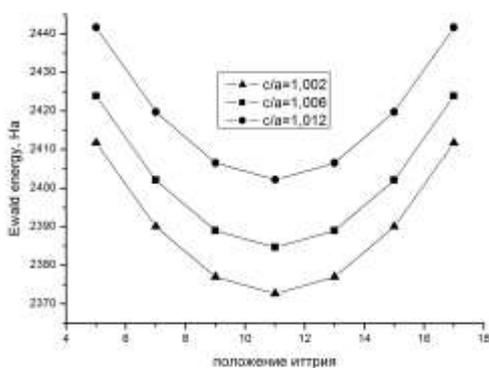


Рис. 5. Изменение энергии Эвальда ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

Кинетическую энергию валентных электронов рассчитываем как

$$E_{kin} = \sum_l n_l \int d\vec{r} R_l^{*PP}(\vec{r}) (-\nabla^2) R_l^{PP}(\vec{r}) \quad (8)$$

$n_l$  и  $R_l^{PP}(\vec{r})$ , соответственно, заполненность и псевдо-волновая функция для одно- электронного состояния  $l$ .

Результаты моделирования кинетической энергии валентных электронов для ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония представлены на рисунке 6. Откуда следует, что с приближением иттрия к поверхности диоксида циркония положительная величина этой составляющей носит немонотонный характер.

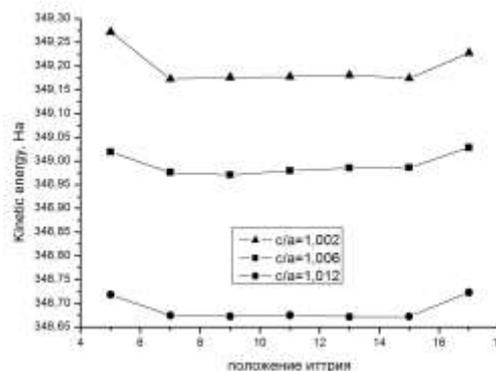


Рис. 6. Изменение кинетической энергии валентных электронов ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

На рисунке 7 представлено изменение полной энергии ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия. Максимум полной энергии наблюдается при нахождении иттрия в центре. При приближении иттрия к поверхности полная энергия понижается.

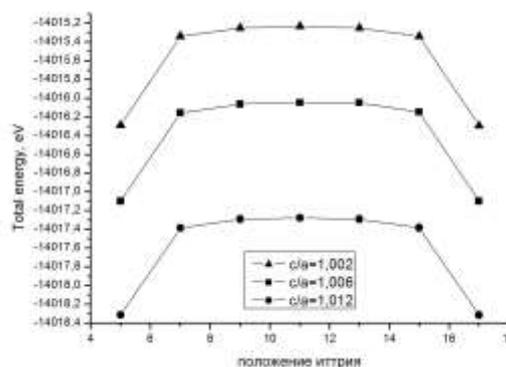


Рис. 7. Изменение полной энергии ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия

**Выводы.** Анализ изменения полной энергии 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия обнаруживает стремление стабилизирующего катиона в поверхностные и приповерхностные слои.

Выявлены составляющие полной энергии 001- пластины тетрагонального иттрием стабилизированного диоксида циркония способствующие устремлению стабилизирующего катиона в поверхностные и приповерхностные слои. К ним в порядке возрастания вклада относятся

составляющие: обменно-корреляционной энергии валентных электронов и локального электрон-ионного взаимодействия.

Выявлены составляющие полной энергии 001-пластины тетрагонального иттрием стабилизированного диоксида циркония препятствующие устремлению стабилизирующего катиона в поверхностные и приповерхностные слои. К ним в порядке возрастания вклада относятся составляющие: нелокального электрон-ионного взаимодействия, кулоновского ион-ионного взаимодействия и энергия Хартри взаимодействия валентных электронов между собой.

Изменение кинетической энергии валентных электронов ячейки 001- пластины тетрагонального диоксида циркония для различных положений иттрия носит немонотонный характер и ее роль в стремлении стабилизатора зависит от его положения.

Достоверность полученных результатов расчетов подтверждает независимость энергии коррекции ионного остова от положения стабилизатора.

Для установления физического механизма реализации стремления иттрия к поверхности и определения его активационных параметров, контролирующей структуру и функциональные свойства диоксида, потребуются дальнейшие первопринципные квантово-механические расчеты для установления ролей катионного напарника стабилизатора и соседней к ним анионной вакансии.

#### Л и т е р а т у р а

1. Chaopradith D.T., Scanlon D.O., Catlow C. R.A. Adsorption of water on yttria-stabilized zirconia// *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. 119 (39), pp. 22526-22533.
2. Eichler A., Kresse G. First-principles calculations for the surface termination of pure and yttria-doped zirconia surfaces// *Phys. Rev. B*. 2004. 69, 045402-1-17. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.045402
3. Merle-Mejean T., Barberis P., Othmane S. B., Nardou F., Quintard P. E. Chemical forms of hydroxyls on/in Zirconia: An FT-IR study// *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. 18 (11) 1579-1586
4. Eder D., Kramer R. The stoichiometry of hydrogen reduced zirconia and its influence on catalytic activity// *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002. 4, pp. 795-801.
5. Гребенюк Н.А., Токий Н. В., Токий В. В., Любчик А.И. Зависимость энергии 001-пластины тетрагонального диоксида циркония от положения иттрия // Сборник тезисов докладов «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». /Под ред. А.Д. Гладкой, Д.И. Измайловой – Донецк, ГО ВПО ДонНУЭТ имени Михаила Туган - Барановского, 2017. No3. – с. 26-28.
6. Токий Н. В., Токий В. В., Гребенюк Н.А. Анионная вакансия в 001-пластине тетрагонального диоксида циркония методом DFT //Перспективные материалы и технологии: сборник материалов международного симпозиума, Брест, 27-30 мая (2019).
7. Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. Концентрационная и температурная

зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония// *ФТТ*. 2011. 53, вып. 9, с. 1732-1736.

8. Перекрестов Б.И., Токий В.В., Токий Н.В., Волкова Г.К. Влияние примеси лантанидов на анионную проводимость кубического диоксида циркония// *ФТТ*. 2014. 56, вып. 4, с. 647-651.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas// *Phys. Rev.* 1964. -136, 864B.
10. <http://www.abinit.org>
11. Nanohub tools at <http://www.nanohub.org>.
12. Gerhard Klimeck et al, nanoHUB.org: Advancing Education and Research in Nanotechnology// *Computing in Science and Engineering*, 2008. vol. 10, N 5, pp. 17-23.
13. Palaria A., Wang X., Haley B., Mannino M., Klimeck G., ABINIT on nanoHUB, Режим доступа: <http://nanohub.org/resources/ABINIT>.

#### Reference

1. Chaopradith D.T., Scanlon D.O., Catlow C. R.A. Adsorption of Water on Yttria-Stabilized Zirconia// *Journal of Physical Chemistry C*, 2015. -119 (39), pp. 22526-22533.
2. Eichler A., Kresse G. First-principles calculations for the surface termination of pure and yttria-doped zirconia surfaces// *Phys. Rev. B*. 2004. -69, 045402-1-17 DOI: 10.1103/PhysRevB.69.045402
3. Merle-Mejean T., Barberis P., Othmane S. B., Nardou F., Quintard P. E. Chemical forms of hydroxyls on/in Zirconia: An FT-IR study// *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. -18 (11) 1579-1586.
4. Eder D., Kramer R. The stoichiometry of hydrogen reduced zirconia and its influence on catalytic activity// *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002. 4, 795-801.
5. Grebenyuk N.A., Tokiy N. V., Tokiy V. V., Lubchik A.I. Zavisimost' energii 001-plastiny tetragonal'nogo dioksida cirkonija ot polozhenija itrija // *Sbornik tezisov dokladov «Sovremennye problemy gumanitarnyh i estestvennyh nauk»*. /Pod red. A.D. Gladkoj, D.I. Izmajlovoj – Doneck, GO VPO DonNUeT imeni Mihaila Tugan - Baranovskogo, 2017. No3. – p. 26-28.
6. Tokiy N. V., Tokiy V. V., Grebenyuk N.A. Anionnaja vakansija v 001-plastine tetragonal'nogo dioksida cirkonija metodom DFT// *Perspektivnye materialy i tehnologii: sbornik materialov mezhdunarodnogo simpoziuma*, Brest, 27-30 maya 2019.
7. Tokiy N.V., Perekrstov B.I., Savina D.L., Danilenko I.A. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia// *Physics of the Solid State*. 2011.- 53, N. 9, 1827-1831.
8. Perekrstov B.I., Tokiy V.V., Tokiy N.V., Volkova G.K. Influence of lanthanide impurities on the anion conductivity of cubic zirconia// *Physics of the Solid State*. 56, N. 4, 673-677 (2014).
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas// *Phys. Rev.* 1964. -136, 864B.
10. <http://www.abinit.org>
11. Nanohub tools at <http://www.nanohub.org>.
12. Gerhard Klimeck et al, nanoHUB.org: Advancing Education and Research in Nanotechnology// *Computing in Science and Engineering*, 2008. -vol. 10, N 5, pp. 17-23.
13. Palaria A., Wang X., Haley B., Mannino M., Klimeck G., ABINIT on nanoHUB, Rezhim dostupa: <http://nanohub.org/resources/ABINIT>.

**Tokiy N.V., Tokiy V.V., Grebenyuk N.A.  
YTTRIUM IN 001- PLATE OF TETRAGONAL  
ZIRCONIA BY DFT METHOD**

*In this paper we performed a quantum mechanical estimation of the influence yttrium in cells of zirconia 001-plate on the total energy and its components. Our modeling was carried out in the framework of the density functional theory (DFT). Our applications for zirconia are based on the approximation of the so-called exchange-correlation potential in the form of the potential for a homogeneous electron gas - the local density approximation (LDA).*

*When yttrium moves to the surface of infinite 001-plate of tetragonal zirconia, both increasing and decreasing changes in the components of total energy are detected. The increasing group includes the components of the non-local electron-ion interaction, the Coulomb ion-ion interaction and the Hartree energy of valence electrons. The decreasing group includes the components local electron-ion interaction and the exchange-correlation energy of valence electrons. The kinetic energy of valence electrons is non-monotonic component. The results of modeling the energy of the correction of the ion core showed that in our approximation the positive value of this component does not change.*

**Key words:** modeling, density functional theory, tetragonal zirconia, yttrium

**Токій Наталья Валентиновна** кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Государственное Учреждение Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк.  
**E-mail:** nvt1976@yandex.ru

**Токій 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

**Гребенюк Наталья Андреевна** магистрант Харьковского национального педагогического университета им Г.С. Сковорды. Факультет естественные науки. Кафедра химии.

**E-mail:** grebybaby1@mail.ru

**Tokiy Natalia** Candidate of physical and mathematical sciences, researcher, State Institution Donetsk Physicotechnical Institute named after A.A. Galkina, Donetsk.

**E-mail:** nvt1976@yandex.ru

**Tokiy Valentin** 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

**Grebenyuk Natalia** Master's Degree student Kharkiv National Pedagogical University named after G.S. Scovorody Department of natural sciences. Faculty of chemistry.

**E-mail:** grebybaby1@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.911

## О ПОБУДИТЕЛЬНОЙ МОТИВАЦИИ ДОПИРОВАНИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

### ON MOTIVATION OF REE-DOPING OF BISMUTH FERRITE

Khasbulatov S.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Рассмотрены основные трудности создания мультиферроика феррита висмута и пути их устранения*

**Ключевые слова:** мультиферроики, феррит висмута, редкоземельные элементы, технология

**Введение.** В связи с ужестившимися технико – экономическим требованиями, выдвигаемыми промышленностью к используемой материально – технической базе, всё больший научно – практический интерес вызывают многофункциональные материалы, обладающие несколькими опциями и способные, в силу этого, заменить существующие монофункциональные аналоги. К таким материалам можно отнести мультиферроики с сосуществующими особыми электрическими и магнитными свойствами, перспективные для применений в спинтронике, а также в направлениях, связанных с искусственным интеллектом, с другими высокотехнологичными областями реального сектора экономики страны.

При этом наиболее привлекательны композиции на основе феррита висмута из-за одновременной реализации в нём сегнетоэлектрического и магнитного упорядочений в достаточно протяженном температурном диапазоне, охватывающем и область рабочих температур многих приборов и систем.

Однако, его широкому применению в технике препятствуют ряд обстоятельств, которые будут рассмотрены в данной статье. Здесь же мы покажем и роль редкоземельных элементов (РЗЭ) в минимизации негативных технологических явлений.

**Объекты, методы получения и исследования образцов.** Объектами выступили керамики составов  $Ba_{1-x}PZxFeO_3$  (РЗЭ – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu  $x=0.00 \div 0.50$ ;  $\Delta x=0.025, 0.05, 0.10$ );

Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом  $T_1 = 1063\text{--}1183\text{ K}$ , 5–10 ч;  $T_2 = 1073\text{--}1183\text{ K}$ , 5–10 ч (в зависимости от состава), с последующим спеканием по обычной

керамической технологии при температурах при температурах  $T_{сп} = 1143\text{--}1273\text{ K}$ , 2 ч (в зависимости от состава). Сопротивление  $R(\text{Ом})$  измерялось на постоянном токе при комнатной температуре, с помощью Измерителя больших сопротивлений Agilent 4339В. Удельное сопротивление  $\rho_v$ , рассчитывалось по формуле:  $\rho_v = R S/l = R (\pi d^2)/4l$ ,  $\sigma = 1/\rho_v$  где  $l$  – толщина образца (м);  $S$  – площадь плоской поверхности образца (м<sup>2</sup>);  $d$  – диаметр образца (м),  $\sigma$  – удельная электропроводность

#### Экспериментальные результаты.

Рассмотрим основные трудности создания мультиферроика  $BiFeO_3$ :

- структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением в структурном семействе перовскита (рис.1);
- термическая нестабильность, связанная с
  - близостью температур спекания и инконгруэнтного плавления ( $T_{сп.} \sim 900\div 950^\circ\text{C}$ );
  - переменной степенью окисления  $Fe(Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+})$ ;
  - легколетучестью  $Bi_2O_3$  (в результате чего при образовании  $BiFeO_3$  образуется  $Bi_2Fe_4O_9$ );
  - анионодефицитностью и, как следствие, структурной А-нестихометрией (в результате чего образуется  $Bi_{25}FeO_{39}$ );
  - узким концентрационно-термическим интервалом существования фазы  $BiFeO_3$  (~10град.) и широкими областями кристаллизации соединений  $Bi_{25}FeO_{39}$  (~200град.);  $Bi_2Fe_4O_9$ ; (рис.2), сопровождающих образование  $BiFeO_3$ .

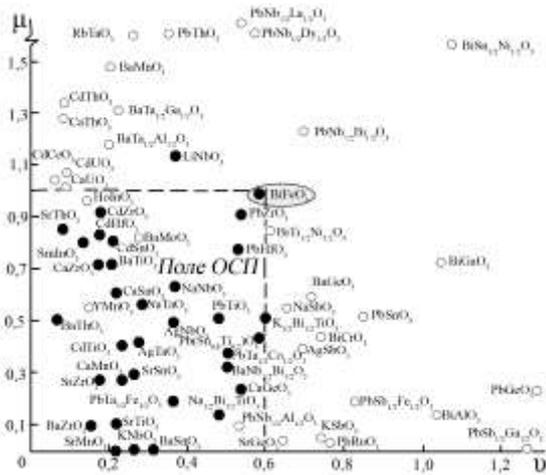


Рис. 1. Диаграмма параметров направленности  $v$  (характеризующей энергетическую выгоду присоединения атомов друг к другу вдоль направлений наибольшей концентрации электронной плотности) и напряженности  $\mu$  (характеризующей степень растянутости А-О связей и сжатости В-О связей из-за несоответствия размеров ионов размерам пустот плотнейшей упаковки) и область существования оксидов со структурой типа перовскита(ОСП) [1]

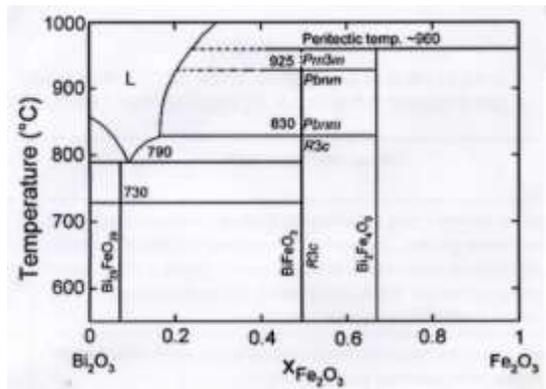


Рис.2. Фазовая диаграмма бинарной системы  $Bi_2O_3-Fe_2O_3$  [2-3]

- сложностью реакции в эквимольной смеси  $Bi_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , то есть более поздним(по температуре) образованием  $BiFeO_3$  ( $750 \div 790^\circ C$ ) по сравнению с  $Bi_{25}Fe_{40}O_{99}$  ( $\sim 500^\circ C$ );

- с разложением  $BiFeO_3$  при относительно низких температурах (практически совпадающих с температурой образования,  $\sim 750^\circ C$ ) с выпадением фазы  $Bi_2Fe_4O_9$ ;

- как следствие всего этого, критическая зависимость  $BiFeO_3$  от термодинамической предыстории(условий приготовления), легкость нарушения стехиометрии заданного состава, естественно-композитное строение, низкое удельное сопротивление( $\sim 10^4$  Ом\*м) и высокая удельная электропроводность;

- наличие спин-модулированной структуры, препятствующей магнитоэлектрическому взаимодействию.

**Что даёт введение РЗЭ в  $BiFeO_3$ ?:**

- усиление структурной устойчивости за счёт некоторого уменьшения параметров  $\mu$  и  $v$  [1];

- повышение термической стабильности за счёт

- уменьшения летучести А-компонента , поскольку РЗЭ-не летучи;

- создания более благоприятных(размерных) условий для стабилизации Рэ-фазы, свойственной  $BiFeO_3$ ; как следствие всего этого, минимизация(во многих случаях практическое исключение) примесных фаз, повышение  $\rho_v$ , снижение  $\sigma$ .

Нашими измерениями показано, что соответственно значения  $\rho_v$  и  $\sigma$   $BiFeO_3$  равны соответственно,  $\rho_v=3,7 \cdot 10^4$ (Ом\*м),  $\sigma=2,8 \cdot 10^{-5}$ (Ом\*м)<sup>1</sup>

Возможный механизм возникновения в  $BiFeO_3$  огромной сквозной удельной электропроводности – это развитие Максвелл – Вагнерской релаксации, обусловленной накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов. Причиной её развития является естественно – композитная структура  $BiFeO_3$ , возникающая на базе как минимум четырёх (не считая  $BiFeO_3$ )  $Bi, Fe$  – содержащих соединений ( $Bi_2O_3, Fe_2O_3, Bi_{25}Fe_{40}, Bi_2Fe_4O_9$ ),(рис. 2) практически всегда сопровождающих образование феррита висмута и остающихся в нём в виде балластных фаз. Кроме того, не исключены окислительно – восстановительные процессы, связанные с изменением валентности железа и провоцирующие образование точечных дефектов – вакансий, вносящих свой вклад в диэлектрические характеристики феррита висмута, а также лёгкое нарушение стехиометрии  $BiFeO_3$ , занимающего, пограничное положение в перовскитовом семействе.

Модифицируя  $BiFeO_3$  РЗЭ нам удалось повысить  $\rho_v$  и снизить  $\sigma$  на 2÷3 порядка в зависимости от вида РЗЭ и количества вводимых модификаторов. Мы показали, что наиболее эффективны – крупноразмерные РЗЭ с R, близким к  $1,0\text{Å}$  (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), вводимые в количествах до 10мол.%, что объяснимо с точки зрения создания наиболее благоприятных(размерных) условий существования  $BiFeO_3$ , и, как следствие, уменьшения примесных фаз, стабилизации ромбоэдрической структуры, свойственной  $BiFeO_3$ .

Кроме указанного, введение РЗЭ обеспечивают рост магнитоэлектрических коэффициентов за счёт подавления спин-модулированной структуры, что связано с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (f-ферромагнетизм) РЗЭ проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, например,  $Fe^{3+}$ . Последнему способствует и меньший радиус

крупноразмерных РЗЭ (~1,0Å), замещающих  $\text{Bi}^{3+}$ , по сравнению с  $\bar{R}_{\text{Bi}}(1.2 \text{ \AA})$

**Заключение.** Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при изготовлении материалов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , в том числе, модифицированного РЗЭ.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, 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. Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., «Атомиздат», 1972 г.
2. R. Naumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel and B. Dkhil, "Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ " Phys. Rev. B, 78, 134108 (2008).
3. Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Роде, В.А. Терехова. Фазовая диаграмма системы окись висмута - окись железа. Известия АН СССР. - 1965. - Т.27, №3. - С. 1042 - 1048.

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

1. E.G. Fesenko. Perovskite family and ferroelectricity. M., "Atomizdat", 1972
2. R. Naumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel and B. Dkhil, "Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ " Phys. Rev. B, 78, 134108 (2008).
3. E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, E. Ya. Rode, and V. A. Terekhova, Izv. Akad. Nauk SSSR- 1965. - T.27, №3. - C. 1042 - 1048.

**Khasbulatov S.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. ON MOTIVATION OF REE-DOPING OF BISMUTH FERRITE.**

*The main difficulties of creating multiferroic bismuth ferrite and ways of their elimination were considered.*

**Keywords:** multiferroics, bismuth ferrite, rare-earth elements, technology.

**Хасбулатов Сидек Вахаевич** научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru,

**Вербенко Илья Александрович** доктор физико-математических наук, директор НИИ физики Южного федерального университета  
**E-mail:** ilich001@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

**Sidek Khasbulatov** Research Scientist, Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University  
**E-mail:** said\_vahaevich@mail.ru

**Verbenko Ilya** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru,

**Reznichenko Larisa** 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: Корсунов К.А.** д.т.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 10.04.2019*

УДК 536 : 539.21 : 538.911

## ОСОБАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА В УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

Шелест В.В., Христов А.В.

### SPECIAL ROLE OF COMPLEX ANHARMONICITY IN STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE OF CONDENSED MEDIUM

Shelest V.V., Khristov A.V.

*Развиты представления, основанные на термодинамике устойчивости однородного состояния системы, с точки зрения ангармонизма. Ангармонизм рассматривается с наиболее общих позиций. Продемонстрирована связь термодинамических коэффициентов системы с комплексным ангармонизмом. Получены различные формы детерминанта устойчивости  $D_y$  в зависимости от коэффициентов устойчивости и параметров, характеризующих ангармонические свойства системы. Показано, что явление ангармонизма в той или иной степени присуще всем динамическим явлениям в конденсированной среде.*

**Ключевые слова:** термодинамическое равновесие, детерминант устойчивости, ангармонизм, параметр Грюнаизена, термодинамические коэффициенты.

**Введение.** В последнее время в связи с развитием нанотехнологий, поисками альтернативных источников энергии, интенсивного изучения многокомпонентных систем (в частности, композитных материалов) и высокомолекулярных биологических объектов (миоглобин, геном и т.д.), развитием биофизики, физической химии и генетики, пристальное внимание многих исследователей снова обращено к относительно простым, но эффективным, универсальным математическим методам описания свойств вещества, уже на расширенном базисе и в более продвинутой интерпретации [1–9]. Такая стратегия теоретического изучения сложных систем в физике конденсированного состояния помогает делать вполне обоснованные выводы, позволяет обнаруживать общие принципы, скрывающиеся за разнообразием систем и свойств.

**Постановка задачи.** С нашей точки зрения в качестве необходимой предпосылки понимания и решения многих фундаментальных проблем в физике конденсированного состояния ангармонизм необходимо рассматривать с самых общих позиций

[3–9]. Принципиальным положением, на которое опираются авторы при изучении ангармонизма, является то, что ангармонизм как явление имеет комплексный характер и неразрывно связан с устойчивостью равновесного состояния системы. При этом ангармонизм должен быть комплексным, то есть, наряду с гармонической частью гамильтониан осциллятора может содержать содержит как линейный член, так и нелинейные составляющие. Более того, линейная часть должна присутствовать обязательно, а нелинейные члены, по крайней мере, должны быть третьей и четвертой степеней.

Если конденсированную среду изучать более концептуально и структурировано, подразделяя ее на электронную и атомную (ядерную) подсистемы, то, рассматривая динамику решетки, следует учитывать взаимодействие этих подсистем и принять в расчет различие в инерционности их движения. Как оказывается, неадиабатичность системы менее важна, чем ее ангармоничность. В этом контексте особую важность приобретает линейная составляющая ангармонизма. Линейные по смещениям или нормальным координатам члены гамильтониана отвечают за нижайшие вибронные взаимодействия в системе, описывающие смешивание электронных и ядерных подсистем, что приводит к перемешиванию электронных уровней ядерными колебаниями. С физической точки зрения данное перемешивание связано с изменением упругой связи между взаимодействующими осциллирующими элементами (атомами).

Придерживаясь вышеуказанной концепции, авторы, по сути, рассматривают конденсированную среду в термодинамической интерпретации как длинноволновое представление теории колебаний решетки, но с учетом упругих свойств кристалла. Изменение упругости среды связано как с простым расширением (собственный ангармонизм –

термическое изменение объема кристалла), так и с изменением силы химических связей между элементами твердого тела (изменение степени перекрытия электронных оболочек ближайших соседей). Данные силы определяют внутреннее давление, которое также изменяется с температурой.

**Результаты исследования.** Общий подход можно сформулировать следующим образом. За основу берутся такие макроскопические параметры, как термодинамические коэффициенты (ТК), описывающие термические и механические свойства среды, нелинейная комбинация которых образует наиболее универсальную характеристику термодинамической системы – детерминант устойчивости ( $D_y$ ). Мы переопределяем их в терминах ангармонизма и далее, в отличие от базовой теории устойчивости термодинамического равновесия, рассматриваем в качестве переменных величин. Все это позволяет расширить масштаб описания системы и делать более точные оценки поведения системы при изменении термодинамических сил ( $T, P$ ) и термодинамических координат ( $S, V$ ).

Базовое положение теории устойчивости термодинамического равновесия [1,2] гласит, что необходимым и достаточным условием устойчивости равновесного однородного состояния системы является положительная комбинация конечных разностей соответствующих термодинамических переменных ( $T, P, S, V$ ), связывающих два близких равновесных состояния. Эта комбинация определяет матрицу устойчивости, детерминант которой,

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta P \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} = \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0, \quad (1)$$

позволяет рассмотреть различные частные случаи равновесия фазы системы. В неравенстве (1) каждая конечная разность может быть представлена соответствующим рядом.

На основе матрицы устойчивости в качестве частного случая можно получить достаточное, но не необходимое условие устойчивости фазы. Удобно рассмотреть выражение (1) в переменных ( $S, V$ ), положив

$$\Delta T \approx dT(S, V) = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV, \quad \Delta S \approx dS,$$

$$\Delta P \approx dP(S, V) = \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S dV, \quad \Delta V \approx dV \quad (2)$$

В результате подстановки (2) в (1) получаем квадратичную форму, детерминант которой  $D_y$ , называемый детерминантом устойчивости [1,2], по определению должен быть положительной величиной:

$$D_y = - \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0. \quad (3)$$

Можно показать [1–4, 6–8], что в диагональном представлении  $D_y$ , записанный через термодинамические производные, выражается в конечном виде через следующие коэффициенты:

$$D_y = \left( \frac{T}{C_P} \right) \left( \frac{K_S}{V} \right) = \left( \frac{T}{C_V} \right) \left( \frac{K_T}{V} \right). \quad (4)$$

В (4) ангармонизм содержится в скрытой форме. Опираясь на такие параметры, как

$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  – изобарический коэффициент

теплового расширения – и параметр Грюнайзена

[6,7,9]  $\gamma_G = V \left( \frac{\partial P}{\partial U} \right)_V$  (или в альтернативной форме

$$\gamma_G = \left( \frac{V}{C_V} \right) \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{V}{C_V} \right) P \beta_V, \quad \text{где } C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

– изохорическая теплоемкость,  $\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  –

изохорический коэффициент термического изменения давления), детерминант устойчивости выражается через ангармонические параметры. Параметры  $\gamma_G$  и  $\alpha_p$  характеризуют комплексное ангармоническое состояние системы и связаны соотношением Грюнайзена [6–9]

$$\gamma_G = \left( \frac{V}{C_V} \right) \alpha_p K_T, \quad (5)$$

где  $K_T = V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  – изотермический коэффициент

упругости.

В терминах ангармонизма  $D_y$  приобретает вид [6–9]:

$$D_y = \frac{T}{V^2} \frac{\gamma_G}{\alpha_p}. \quad (6)$$

Альтернативные формы  $D_y$  согласно [6,7]:

$$D_y = \frac{(\gamma-1)}{(V\alpha_p)^2}, \quad D_y = \frac{-1}{(V^2\alpha_p\alpha_s)}. \quad (7)$$

В (7) входят параметры  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  и  $\alpha_s = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$ .

Термодинамика равновесных процессов позволяет наряду с формулами (6), (7) найти и альтернативные соотношения, основанные на использовании калориметрических коэффициентов [9]:  $l_T^{(P)}$  – коэффициент, отвечающий за изменение теплоты, идущей на изотермическое расширение ( $l_T^{(P)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$ );  $l_T^{(V)}$  – теплота, характеризующая изотермическое сжатие ( $l_T^{(V)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T$ );  $m_p^{(T)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p$  – теплота изобарического расширения (скрытая теплота изменения объема системы при  $P = \text{const}$ );  $m_v^{(T)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_v$  – теплота изохорического изменения давления (скрытая теплота изменения давления системы при  $V = \text{const}$ ).

В частности, используя коэффициенты, которые определяются на множестве  $(V, T)$ , когда  $P = \text{const}$ , а также, соответственно, на множестве  $(P, T)$ , когда  $V = \text{const}$ , получаем:

$$l_T^{(P)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{T}{V}\right) C_V \gamma_G, \quad (8)$$

$$l_T^{(V)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha_p. \quad (9)$$

Детерминант устойчивости при этом выглядит так:

$$D_y = -\frac{T}{C_V} \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}}. \quad (10)$$

Если учитывать калориметрические коэффициенты на множестве  $(P, V)$ , то получаем:

$$m_p^{(T)} = \frac{1}{V} \frac{C_p}{\alpha_p}, \quad (11)$$

$$m_v^{(T)} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (12)$$

В этом случае  $D_y$  определяется так:

$$D_y = \frac{T}{C_p} \frac{m_p^{(T)}}{m_v^{(T)}}. \quad (13)$$

Очевидно, из соотношений (10) и (13) следует важное термодинамическое равенство:

$$\gamma = -\frac{m_p^{(T)} l_T^{(V)}}{m_v^{(T)} l_T^{(P)}}. \quad (14)$$

**Выводы и заключение.** В работе используется представление об ангармонизме, как о комплексном явлении, которое описывается в случае однородной изотропной равновесной среды двумя параметрами, – коэффициентом термического расширения и параметром Грюнайзена – не являющимися независимыми. С ангармонизмом связаны термодинамические коэффициенты, комбинации которых определяют детерминант устойчивости. Последний является базовой характеристикой, описывающей устойчивость равновесного состояния термодинамической системы.

Полученные в работе зависимости позволяют сделать утверждение, что роль комплексного ангармонизма в устойчивости фазового равновесия является определяющей для любой конденсированной системы.

Очевидно, в общем случае параметры ангармонизма  $\gamma_G$ ,  $\alpha_p$  зависят от температуры и давления. Так как  $D_y$  отвечает за устойчивость фазового равновесия термодинамической системы, то приходим к выводу, что фазовое состояние определяется комплексной ангармоничностью. Это, в свою очередь, позволяет описывать фазовые превращения сложных систем непосредственно в терминах ангармонизма, смещающего равновесные состояния фаз.

#### Л и т е р а т у р а

1. И.П. Базаров. Термодинамика. М., «Высшая школа», 1991.
2. В.К. Семенченко. Избранные главы теоретической физики. М., «Просвещение», 1966.
3. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest. J. Phys. Chem. Solids, vol. 75, p. 966 (2014).
4. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii. JPMT, vol. 1, p. 40 (2015).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко. ФНТ, т. 42, с. 644 (2016).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов. ФТВД, т. 27, № 1, с. 117 (2017).
7. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский. ФТВД, т. 28, № 3, с. 54 (2018).
8. Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А. Вестник Луганского Национального Университета им. В.Даля №5(11), с.144 (2018).
9. В.В. Шелест, А.В. Христов. ФТВД (в печати).

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

1. I.P. Bazarov. Thermodynamics. M., Higher School, 1991.
2. V. K. Semenchenko Selected Topics in Theoretical Physics. M., Prosveshenie, 1966.
3. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest. J. Phys. Chem. Solids, vol. 75, p. 966 (2014).
4. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii. JPMT, vol. 1, p. 40 (2015).
5. V.V. Shelest, A.V. Hristov, G.G. Levchenko, LTP, vol. 42, p. 644 (2016).
6. V.V. Shelest, D.A. Chervinskii, A.V. Hristov, РНРТ, vol. 27, p. 117 (2017).
7. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, РНРТ, vol. 28, p. 54 (2018).

8. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University, vol. 2 (4), p. 133 (2017).

9. V.V. Shelest, A.V. Hristov, ПНПТ (in print).

**Shelest V.V., Khristov A.V.**

**SPECIAL ROLE OF COMPLEX ANHARMONICITY IN STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE OF CONDENSED MEDIUM**

*Ideas based on thermodynamics of homogeneous state stability of the system are developed from the viewpoint of anharmonicity. The anharmonicity is considered from the most common positions. Communication of thermodynamic coefficients of condensed system with complex anharmonicity is shown. Different forms of stability determinant  $D_s$  are found with respect to the stability coefficients and the parameter characterizing anharmonic properties of the system. It is demonstrated that anharmonicity is inherent in all dynamical phenomena in condensed medium to some extent.*

**Key words:** *thermodynamic stability, stability determinant, anharmonicity, Gruneisen parameter, thermodynamics coefficients.*

**Шелест Валерий Викторович** к.ф.-м.н., научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», Донецк.

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

**Христов Александр Вячеславович** к.ф.-м.н., научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», Донецк.

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

**Shelest Valeriy Viktorovich PhD** in Physics and Mathematics, fellow of State Institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin», Donetsk.

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

**Khristov Alexander Vyacheslavovich PhD** in Physics and Mathematics, fellow of State Institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin», Donetsk.

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

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

*Статья подана 15.04.2019*

УДК: 514.7; 514.74; 514.76; 517.1; 517.2; 536; 536.7; 536.71.

## СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТОДАМИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

Шелест В.В., Червинский Д.А.

## BASIC THERMODYNAMIC EQUATION SOLVING WAYS USING EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS METHODS

Shelest V.V., Chervinskii D.A.

*Продемонстрированы нестандартные методы исчисления внешних дифференциальных форм, применяемые в термодинамике. Показано, что применение соответствующего математического аппарата к основному соотношению термодинамики позволяет унифицировать термодинамические соотношения. Продемонстрированная методология является, по сравнению с подходами, обусловленными применением стандартных дифференциальных форм, с точки зрения алгебры абстрактного векторного анализа и фундаментальных образов дифференциальной геометрии, более наглядной и адекватной при описании физической реальности. В частности, получены эквивалентные основному соотношению термодинамики (совмещающему два фундаментальных принципа) уравнения в представлении внешних дифференциальных форм, связывающие 1-формы термодинамических потенциалов. Определены термодинамические силы и координаты в форме дробных отношений соответствующих 2-форм. Наглядно продемонстрированы схемы получения и решения уравнений для 2-форм.*

**Ключевые слова:** внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, термодинамические переменные, основное уравнение термодинамики.

**Введение.** Основополагающие уравнения термодинамики позволяют на базе дифференциальных форм получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, описывающими тепловые и механические свойства системы. Дифференциальные формы можно разделить на традиционно используемые внутренние [1,2] и внешние [3-6]. Применение исчисления внешних дифференциальных форм в физике и, в частности, в термодинамике, позволяет расширить сферу применимости этого математического аппарата, по-новому взглянуть на общеизвестные результаты и на базе этой методологии наметить пути для получения новых результатов [3-9]. В том числе появляется возможность для исследования аномальных свойств

конденсированной среды, включая фазовые превращения [4-9].

Как математическая дисциплина, исчисление внешних дифференциальных форм было предложено Э.Картаном относительно недавно [3]. Являясь одним из необходимых инструментов дифференциального исчисления и дифференциальной геометрии, опираясь на более широкое понимание понятия векторного пространства, данная область науки помогает построить глубокую и адекватную модель реальности.

Отметим, что в математическом смысле внешние дифференциальные формы имеют не менее, если не более, глубокий базис, чем стандартные дифференциальные формы. Авторы солидарны с теми исследователями, которые придерживаются мнения, что две ветви исчисления дифференциальных форм взаимно дополняют друг друга и позволяют глубже понять сущность физических законов.

**Постановка задачи.** На основе формализма внешних дифференциальных форм стандартные уравнения, связывающие дифференциалы различных термодинамических переменных, включая и термодинамические потенциалы, представляются в виде уравнений, связывающих 1- и 2-формы соответственно. Раскрытие физического смысла получаемых равенств и является целью данной работы.

**Методология преобразований основного уравнения термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм.** В контексте исчисления внешних дифференциальных форм вид основного уравнения формально остается прежним при замене оператора прямого дифференцирования  $d$  на внешний дифференциал  $\tilde{d}$  [3-6]:

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + P\tilde{d}V - \mu_i\tilde{d}N_i \quad (1)$$

Выражение (1) – комбинация 1-форм. Коэффициенты при внешних дифференциалах – это 0-формы (функции).

Для простоты исследуем системы, в которых перенос масс отсутствует. Тогда основное уравнение термодинамики (1) приобретает вид

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + P\tilde{d}V \quad (2)$$

Равенство (2) допускает следующие преобразования, базирующиеся на правилах использования оператора внешнего дифференцирования  $\tilde{d}$  и перемножения соответствующих 1-форм, которые позволяют получать соотношения для 2-форм.

С одной стороны, на (2) можно подействовать слева оператором  $\tilde{d}$  и получить калибровочное соотношение

$$\tilde{d}T\tilde{\Lambda}\tilde{d}S = \tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V \quad (3)$$

Если слева или справа умножить (2) на внешние дифференциалы  $\tilde{d}U, \tilde{d}S, \tilde{d}V, \tilde{d}P$ , то получаем уравнения

$$T\tilde{d}U\tilde{\Lambda}\tilde{d}S = P\tilde{d}U\tilde{\Lambda}\tilde{d}V \quad (4)$$

$$\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}U = -P\tilde{d}S\tilde{\Lambda}\tilde{d}V \quad (5)$$

$$\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}U = T\tilde{d}V\tilde{\Lambda}\tilde{d}S \quad (6)$$

$$\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}U + P\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}V = T\tilde{d}P\tilde{\Lambda}\tilde{d}S \quad (7)$$

Можно также вывести эквивалентные основному уравнению (2) равенства, связывающие 1-формы, выраженные через термодинамические потенциалы (энтальпию  $W$ , потенциалы Гельмгольца  $F$  и Гиббса  $G$ ) [9]:

$$\tilde{d}W = -T\tilde{d}S + V\tilde{d}P \quad (8)$$

$$\tilde{d}F = -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V$$

$$\tilde{d}G = -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P$$

#### Примеры решения полученных уравнений.

Простейший случай применения соотношений для 1-форм (2) и (8) – символические определения термодинамических сил и координат:

$$\begin{aligned} T &= (\tilde{d}W \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) = (\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V); \\ V &= (\tilde{d}W \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S) = (\tilde{d}G \wedge \tilde{d}T) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T); \\ P &= (\tilde{d}F \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V) = -(\tilde{d}U \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S); \\ S &= (\tilde{d}F \wedge \tilde{d}V) / (\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T) = (\tilde{d}G \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T) \end{aligned} \quad (9)$$

основанные на вышеупомянутом способе преобразований (перемножение 1-форм).

Раскрывая 2-форму числителя соответствующей дроби в (9), легко определить через производные от потенциалов по их коренным переменным термодинамические координаты и силы. Например, из 0-формы  $U = U(S, V)$  находим

$$1\text{-форму} \quad \tilde{d}U = (\partial U / \partial S)_V \tilde{d}S + (\partial U / \partial V)_S \tilde{d}V.$$

Подставляем эту форму в соответствующие равенства, содержащие внешний дифференциал внутренней энергии, из (9) и, опираясь на формализм исчисления внешних дифференциальных форм, определяем термодинамические силы  $T = (\partial U / \partial S)_V$  и  $P = -(\partial U / \partial V)_S$ . Подобным образом можно найти и термодинамические координаты  $V$  и  $S$ . Для этого, например, используем 0-форму  $G = G(P, T)$ . Затем, опираясь на вышеизложенную схему, из соответствующих равенств, содержащихся в (9), находим  $V = (\partial G / \partial P)_T$  и  $S = -(\partial G / \partial T)_P$ .

В работах [4-6,9] продемонстрирована эффективность установления термодинамических связей на основе уравнений для 1-форм типа (2), а также получаемых из них уравнений для 2-форм типа (3)-(9).

Стандартная схема решения уравнений (2)-(9) заключается в следующем. Задается область независимых переменных. Другие переменные считаются зависящими от них функциями (0-формами). Далее, определяя внешние дифференциалы этих функций, раскрывая их и подставляя в соответствующие равенства, после определенных упрощений, основанных на принципах исчисления внешних дифференциальных форм, получим соотношения между термодинамическими коэффициентами.

В частности, таким способом легко находятся как так называемые термодинамические соотношения Максвелла, так и другие, менее известные и новые равенства [6-9].

Продemonстрируем вывод некоторых термодинамических соотношений на следующем примере. Пусть базисом независимых переменных выступают механические термодинамические параметры  $(P, V)$ . Рассмотрим уравнение (7), в котором функциями (0-формами) выступают  $U = U(P, V), S = S(P, V)$ . Подставляя их внешние дифференциалы

$$\begin{aligned} \tilde{d}U &= \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V \\ \tilde{d}S &= \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V \end{aligned}$$

в (7), после тривиальных преобразований получим соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dP \wedge dV + P dP \wedge dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dP \wedge dV$$

Сокращая последнее равенство на  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$ , получаем нетривиальную связь [9]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \quad (10)$$

Отметим, что равенство (10) можно доказать стандартными дифференциальными методами [2,9], в том числе и опираясь на метод якобианов [1,4-6,9]. Однако такое доказательство, по мнению авторов, предусматривает более масштабные математические выкладки.

Если использовать те же 0-формы, что и в предыдущем примере, то из уравнения (4) легко находим промежуточную связь

$$T \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \right\} = P \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

В терминологии якобианов данное соотношение можно свернуть и получить более компактное равенство

$$T \frac{\partial(U, S)}{\partial(P, V)} = P \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)}$$

Из этого уравнения путем формального деления якобианов получаем нетривиальное равенство

$$\frac{T}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U \quad (11)$$

**Замечание.** Используемый метод получения термодинамических соотношений имеет более глубокий физический смысл, чем использование стандартного дифференциального исчисления. В частности, выражение (3) отражает факт калибровочной инвариантности [4-6,8,9]. Последняя используется в том числе для того, чтобы избавиться от переменной  $S$  (энтропии). В этом контексте продемонстрированный подход, основанный на исчислении внешних дифференциальных форм, с точки зрения алгебры является более универсальным, чем основанный на стандартных дифференциальных формах, а с точки зрения геометрических образов - более наглядным.

**Выводы.** Показаны преимущества используемого математического языка по отношению к стандартным дифференциальным формам. Расширение диапазона применения дифференциальных форм позволяет раскрыть потенциальные возможности данной дисциплины,

наглядно продемонстрированные как в [3-6,9], так и в настоящей работе. Кроме того, в [3-6,9] продемонстрирована взаимодополняемость стандартных и внешних дифференциальных 1- и 2-форм.

По мнению авторов, исчисление внешних дифференциальных форм расширяет горизонты понимания физических законов, углубляет осознание фундаментальности понятия векторного пространства, способствует теоретическому обоснованию многих явлений на должном академическом уровне. Кроме того, излагаемый в данной работе метод является более наглядным с точки зрения дифференциальной геометрии и абстрактного векторного анализа и физически более адекватным.

### Л и т е р а т у р а

1. И.П.Базаров, Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
2. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П.Ландсберга. М.: Мир, 1974.
3. Б.Шутц, Геометрические методы математической физики. М.: Мир, 1984.
4. V.Shelest, A.Hristov, D.Chervinskii, V.Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, 2, 6 (2017).
5. Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А., ФТВД **27**, 4, 5 (2017).
6. В.В.Шелест, Д.А.Червинский. ФТВД **28**, 4, 83 (2018).
7. Г.Стенли, Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
8. Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука 1972.
9. В.В.Шелест, Д.А.Червинский. ФТВД **29**, 1, 5 (2019).

### References

1. I. P.Bazarov Thermodynamics. M.: Higher School, 1991.
2. Tasks of thermodynamics and statistical physics. Edited by P.Landsberg. M.: World, 1974.
3. Bernard F. Schutz Geometrical methods of mathematical physics. Cambridge London New York New Rochelle Melbourne Sydney 1982.
4. V.Shelest, A.Hristov, D.Chervinskii, V.Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, 2, 6 (2017).
5. V.Shelest, A.Hristov, D.Chervinskii. PHPT **27**, 4, 5 (2017).
6. V.Shelest, D.Chervinskii. PHPT **28**, 4, 83 (2018).
7. G.Stanley. Phase transitions and critical phenomena. M.:World, 1973.
8. Iu.B.Rumer, M.S.Ryvkin Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics M.: Science, 1972.
9. V.Shelest, D.Chervinskii. PHPT **29**, 1, 5 (2019).

**Shelest V.V., Chervinskii D.A.**

### BASIC THERMODYNAMIC EQUATION SOLVING WAYS USING EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS METHODS

*Non-standard external differential forms calculus, using in thermodynamics, demonstrated. Shown that such a mathematical apparatus application to the basic*

*thermodynamic equation allows us to thermodynamic relations unification. Equivalent to the basic thermodynamic relation equations in external differential forms representation received. Equations containing 2-forms receiving and solving schemes vividly demonstrated.*

**Keywords:** *external differential forms, thermodynamic potentials, thermodynamic variables, thermodynamics basic equation. основное уравнение термодинамики.*

**Шелест Валерий Викторович** к.ф.-м.н., научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», Донецк.

**E-mail:** chervin@dfti.donbass.com

**Shelest Valeriy Viktorovich** PhD in Physics and Mathematics, fellow of State Institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin», Donetsk.

**E-mail:** chervin@dfti.donbass.com

**Червинский Дмитрий Александрович** младший научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина», Донецк.

**E-mail:** chervin@dfti.donbass.com

**Chervinskii Dmitrii Aleksandrovich** junior fellow of State Institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin», Donetsk.

**E-mail:** chervin@dfti.donbass.com

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 533.922, 533.924, 539.234, 67.02

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЁНОК $CN_x:Eu_yO_z$ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Шемченко Е.И., Петренко А.Г., Лихтенштейн И.Я.

## FEATURE OF OBTAINING $CN_x:Eu_yO_z$ NANOSTRUCTURED FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING

Shemchenko E.I., Petrenko A.G., Liechtenstein I.Ya.

*В работе рассмотрены не характерные для наноструктурных плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученных с помощью магнетрона постоянного тока, особенности упорядочения структуры. Обнаружена чёткая периодическая структура, состоящая из рядов пучков нанокolon и нанотрубок. Также обнаружены параллельные ряды горизонтально ориентированных нанокolon и нанотрубок среди вертикально ориентированных нанокolon и нанотрубок.*

*Предположительно появление таких структур объясняется формированием собственной модулирующей стоячей волны в плазме магнетрона.*

**Ключевые слова:** нанокolона, нанотрубка, углеродная плёнка, наноструктура, периодическая структура, стоячая волна, плазма, магнетрон.

### 1. Введение.

Магнетрон постоянного тока позволяет получать материалы сложного состава с необходимой, наперёд заданной нано- и макроструктурой, что определяется его особенностью – кластерным распылением мишени. Распыление композитной мишени делает возможным получать сложные соединения, в которых будут сочетаться как размерные свойства структуры синтезированного материала, так и собственные химико-физические свойства составляющих его компонентов.

Процессы, происходящие в магнетроне постоянного тока, при распылении металлических мишеней подробно рассмотрены исследователями [1-9]. Когда речь касается полупроводниковых материалов или сложных композитных мишеней, то объяснений происходящим процессам практически нет [7-9].

При исследовании плёнок нитрида азота, легированных оксидом европия в процессе роста, были обнаружены не характерные для углеродных наноструктурных плёнок особенности упорядочения структуры образцов.

Целью данной работы было попытаться связать наблюдавшиеся особенности структуры плёнок с процессами роста и получения.

### 2. Эксперимент.

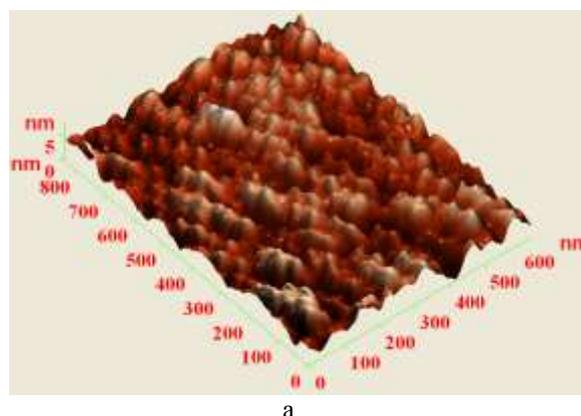
Методика получения плёнок подробно описывалась в работах [10-12].

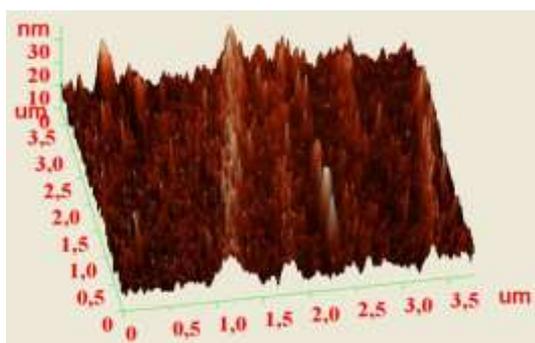
ПЭМ-изображения плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$  были получены методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM200A фирмы «JEOL».

СЭМ-изображения плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$  были получены с помощью зондовой лаборатории Ntegra Auga.

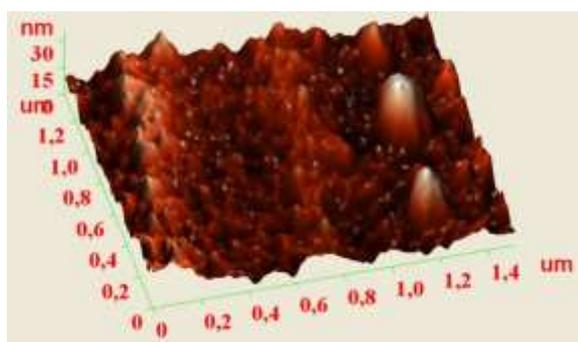
### 3. Результаты и обсуждение.

Характерные СЭМ-изображения плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученные методами сканирующей электронной микроскопии, приведены на Рис.1.





б



с

Рис.1 а,б,с. СЭМ-изображения плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученные при разных параметрах работы магнетрона

Как описывалось ранее [10-12], плёнки состоят из нанокolon и нанотрубок диаметром от 10 до 25 нм, объединённых в пучки. На СЭМ-изображениях чётко просматриваются пучки нанокolon, которые выстраиваются в параллельные ряды. При этом размер пучков нанокolon в рядах отличается не значительно, как и расстояние между рядами. Другими словами, формируется чёткая периодическая структура с одинаковыми по размеру структурными элементами.

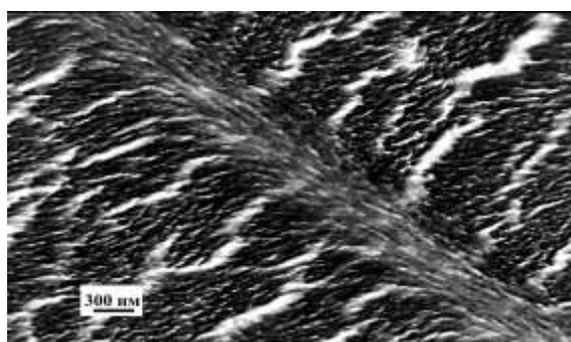
Для того, чтобы исключить влияние в качестве точек роста возможные недостатки обработки поверхности подложек, которые могли бы приводить к появлению подобных структур, для отдельной серии образцов было проведено предварительное напыление аморфного углерода на подложку в качестве подслоя. Параметры напыления аморфного углерода резко отличались от параметров напыления наноструктурных плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$  и получившийся подслой не имел наноструктурных элементов. Также получившийся подслой не имел каких-либо заметных отличий от стандартных для аморфного углерода. Упорядоченные структуры, полученные на подслое аморфного углерода, отличались не значительно от таких же упорядоченных структур без подслоя.

Появление упорядоченных структур в плёнках  $CN_x:Eu_yO_z$  может быть связано с возникновением в плазме, формируемой магнетроном постоянного тока, устойчивых неоднородностей плотности потока расплывённого вещества мишени в виде стоячей волны. Это явление может возникать при

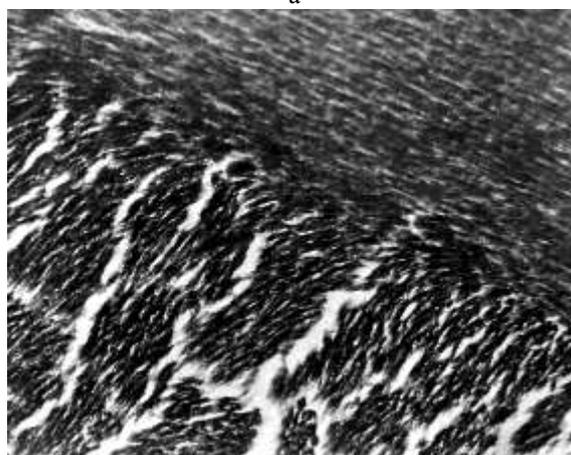
появлении собственных электромагнитных колебаний в плазме магнетрона постоянного тока, модулирующих распыляемый поток, и обусловлено пространственным резонансом в системе «магнетрон – подложка - подложкодержатель».

Не смотря на то, что такие процессы достаточно хорошо известны в физике плазмы, данная гипотеза требует практической проверки. В случае подтверждения этого предположения, открываются широкие возможности для формирования упорядоченных наноструктур в плёнках нитрида углерода.

На рис. 2 приведено ПЭМ-изображение плёнки, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии.



а



б

Рис.2. ПЭМ-изображения плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$ . а - полное изображение, б – увеличенный участок полного изображения

В отличие от структур на Рис.1, чётко видно, что среди стандартно ориентированных нанокolon и нанотрубок, то есть вертикально стоящих, расположены нанокolon и нанотрубки ориентированные горизонтально. Они также растут параллельно, как и вертикально ориентированные нанокolon и нанотрубки. Видна достаточно чёткая и резкая граница между разными ориентациями нанокolon и нанотрубок.

Вариант укладки нанокolon и нанотрубок на поверхность подложки при подготовке образца к просмотру на электронном микроскопе, учитывая

высокую адгезию системы «плёнка - подложка», полностью исключаются. Не смотря на это, было проведено соответствующее практическое моделирование, которое показало, что плёнка, отделённая от подложки достаточно хрупкая, при попытках механических деформаций обязательно повреждается, но при этом ориентация нанокolon и нанотрубок никогда не меняется.

Существующие теории роста наноструктурных плёнок  $CN_x:Eu_yO_z$  не позволяют объяснить полученный результат, и требуют дополнительных исследований процессов роста, происходящих на поверхности подложки.

### Выводы.

1. В плёнках  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученных с помощью магнетрона постоянного тока, обнаружена чёткая периодическая структура с одинаковыми по размеру структурными элементами, представляющая собой периодические ряды пучков нанокolon и нанотрубок.

2. В плёнках  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученных с помощью магнетрона постоянного тока, среди вертикально стоящих нанокolon и нанотрубок, обнаружены наноколонны и нанотрубки ориентированные горизонтально.

3. Образование обнаруженных структур в плёнках  $CN_x:Eu_yO_z$  может быть объяснено появлением собственных модулирующих электромагнитных колебаний в плазме магнетрона, что может быть обусловлено пространственным резонансом в системе «магнетрон – подложка – подложкодержатель».

### Л и т е р а т у р а

1. Kenichi, O. Three-dimensional localization of spins in diamond using  $^{12}C$  implantation/O. Kenichi, J. Heremans, C. F. de las Casas, B. A. Myers, B. J. Aleman, A. C. Bleszynski Jayich, D. David//Appl. Phys. Lett. -2014. -V.105, №4, -P.052406-1 - 052406-6.
2. Goeckner, M. J. Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma/M. J. Goeckner, J. A. Goree, T. E. (Jr) Sheridan//IEEE. Trans. Plasma Sci. PS-19. -1991, -P301.
3. Haberland, H Transition to plasmonlike absorption in small Hg cluster/H. Haberland, Bernd von Issendorff, Ji. Yufeng, T. Kolar//Phys. Rev. Lett. -1992. - V.69, №22. -3212 - 3215.
4. Haberland, H Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study/H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner//J.Vac.Sci.Technol. A. -1992.- V.10,№5 -P.3266 - 3271.
5. Haberland, H Thin film growth by energetic cluster impact (ECI): comparison between experiment and molecular dynamics simulations/H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner//Mater. Sci. Eng. B. -1993.-V.19, №1-2 – P.31 - 36.
6. Baker, R. T. K. The formation of filamentous carbon/R. T. K. Baker, P. S. Xarris//Chem. Phys. Carbon. - 1978. -V14, -P.83 - 165.
7. Tsang, S. C. A microporous carbon produced by arc-evaporation/S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Caridge, M. L. H.

Green//J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1993.-№19. -P.1519 – 1522.

8. Tsang, S. C. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation/S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Caridge, M. L. H. Green//J.Chem.Soc., Faraday Trans. -1994.-V.90,№18 – P.2799 -2802.

9. Bursill, L. A. Image-analysis of a negatively curved graphitic sheet model for amorphous-carbon/L. A. Bursill, L. N Bourgeois//Mod. Phys.Lett. B, Mod. Phys. Lett. B.-1995. - V.9 -P. 1461 – 1465.

10. Shemchenko, E. I. Formation of Nanocolumnar Structures under Magnetron Growth of Europium-oxide-doped Carbon nitride Films/E. I. Shemchenko, K. V. Gumennyk, V. V. Rumyantsev//Journal of Nanoscience with Advanced Technology. -2015.-V.1, №1 –P.1 - 5.

11. Шемченко, Е. И. Исследование зависимости размеров наноструктуры плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия в процессе роста, от параметров получения/Е. И. Шемченко, А. Г. Петренко, И. Я. Лихтенштейн//Вестник луганского национального университета имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ. -2018. -№ 5(11) -С.151 - 154.

12. Свиридов, В.В. Эллипсометрическое изображение как критерий выбора модели слоя  $CN_x:Eu_yO_z$  НА  $SiO_2$ /В. В. Свиридов, Е. И. Шемченко, И. А. Вербенко, А. А. Павелко//Вестник луганского национального университета имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ. -2014. -№ 2 (4).- С.142 – 145.

### References

1. Kenichi, O. Three-dimensional localization of spins in diamond using  $^{12}C$  implantation/O. Kenichi, J. Heremans, C. F. de las Casas, B. A. Myers, B. J. Aleman, A. C. Bleszynski Jayich, D. David//Appl. Phys. Lett. -2014. -V.105, №4, - P.052406-1 - 052406-6.
2. Goeckner, M. J. Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma/M. J. Goeckner, J. A. Goree, T. E. (Jr) Sheridan//IEEE. Trans. Plasma Sci. PS-19. -1991, -P301.
3. Haberland, H Transition to plasmonlike absorption in small Hg cluster/H. Haberland, Bernd von Issendorff, Ji. Yufeng, T. Kolar//Phys. Rev. Lett. -1992. - V.69, №22. -3212 - 3215.
4. Haberland, H Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study/H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner//J.Vac.Sci.Technol. A. -1992.- V.10,№5 -P.3266 - 3271.
5. Haberland, H Thin film growth by energetic cluster impact (ECI): comparison between experiment and molecular dynamics simulations/H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner//Mater. Sci. Eng. B. -1993.-V.19, №1-2 – P.31 - 36.
6. Baker, R. T. K. The formation of filamentous carbon/R. T. K. Baker, P. S. Xarris//Chem. Phys. Carbon. - 1978. -V14, -P.83 - 165.
7. Tsang, S. C. A microporous carbon produced by arc-evaporation/S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Caridge, M. L. H. Green//J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1993.-№19. -P.1519 – 1522.
8. Tsang, S. C. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation/S. C. Tsang, P. J. F. Harris, J. B. Caridge, M. L. H. Green//J.Chem.Soc., Faraday Trans. -1994.-V.90,№18 – P.2799 -2802.
9. Bursill, L. A. Image-analysis of a negatively curved graphitic sheet model for amorphous-carbon/L. A. Bursill, L.

N Bourgeois//Mod. Phys.Lett. B, Mod. Phys. Lett. B.-1995. - V.9 -P. 1461 – 1465.

10. Shemchenko, E. I. Formation of Nanocolumnar Structures under Magnetron Growth of Europium-oxide-doped Carbon nitride Films/E. I. Shemchenko, K. V. Gumennyk, V. V. Romyantsev//Journal of Nanoscience with Advanced Technology. -2015.-V.1, №1 –P.1 - 5.

11. Shemchenko, E. I. A study of the dependence of the nanostructure dimensions of carbon nitride films doped with europium oxide in the growth process on the production parameters/E. I. Shemchenko, A. G. Petrenko, I. Ya. Liechtenstein//Bulletin of Lugansk National University named after VLADIMIR DALY.– 2018.-№ 5 (11) -P151 – 154.

12. Sviridov, V. V Ellipsometric image as a criterion for choosing a layer model  $CN_x:Eu_yO_z$  on  $SiO_2$ /V. V. Sviridov, E. I. Shemchenko, I. A. Verbenko, A. A. Pavelk//Bulletin of Lugansk National University named after VLADIMIR DALY. -2014.- № 2 –P.142 – 145.

**Shemchenko E.I., Petrenko A.G., Liechtenstein I.Ya.**  
**FEATURE OF OBTAINING  $CN_x:Eu_yO_z$**   
**NANOSTRUCTURED FILMS BY MAGNETRON**  
**SPUTTERING**

*In this paper, the feature of the structure ordering that are not characteristic of  $CN_x:Eu_yO_z$  nanostructural films of the  $CN_x:Eu_yO_z$  produced using a DC magnetron are not typical. A distinct periodic structure was found, consisting of rows of nanocolon beams and nanotubs. Parallel rows of horizontally oriented nanocolons and nanotubes among vertically oriented nanocolons and nanotubes were also found.*

*Presumably, the appearance of such structures is explained by the formation of an own modulating standing wave in the magnetron plasma.*

**Key words:** nanocolon, nanotube, carbon film, nanostructure, periodic structure, standing wave, plasma, DC magnetron.

**Шемченко Евгений Иванович** м.н.с. отдела «Высоких давлений и перспективных технологий» ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина».

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

**Петренко Александр Григорьевич** профессор, доктор физ.-мат. наук ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» кафедра теоретической физики и нанотехнологий.

**Лихтенштейн Игорь Яковлевич** магистр Физико-технического факультета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» кафедра теоретической физики и нанотехнологий.

**Shemchenko Yevgeny Ivanovich** associate researcher, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk

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

**Petrenko Alexandr Grigorevich** Professor, Doctok of Physical and Mathematical Sciences, Donetsk national university, Department of Theoretical Physics and Nanotechnology.

**Liechtenstein Igor Yakovlevich** Master of Physics and Technology Faculty of GOU VPO "Donetsk National University" Department of Theoretical Physics and Nanotechnology.

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.956:53.087

## ТЕМРОЧАСТОТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Юрасов Ю.И., Назаренко А.В., Мальцев А.Г.

## TEMPERATURE-FREQUENCY BEHAVIOR OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN NONLINEAR DIELECTRICS

Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Maltsev A.G.

*Произведен анализ и моделирование диэлектрических спектров нелинейных диэлектриков от температуры (T) при разных частотах (f) измерительного электрического поля. В качестве объектов исследования были выбраны системы твердых растворов (1-x)PbNb<sub>2/3</sub>Mg<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT) и оксид графена (GO-B)-IPA. Аппроксимация экспериментальных результатов производилась с помощью новой модели для описания термочастотных комплексной электропроводности (γ\*). Показано, что данная модель может применяться для изучения диэлектрических спектров нелинейных диэлектриков широкого класса.*

**Ключевые слова:** датчики, магнитообат, сегнетоэлектрики, релаксор. мера размытия, степень диффузности.

**Введение.** Релаксорные свойства сегнетопъезокерамик во всем мире изучаются уже более 50 лет. За это время были созданы многочисленные объекты, обладающие совокупностью сегнетоэлектрических (СЭ), пьезоэлектрических и оптических свойств, а также другими уникальными свойствами. Создано множество теорий и формул, позволяющих описывать те или иные физические процессы, происходящие в нелинейных диэлектриках различного рода.

На протяжении нескольких десятилетий в различных областях науки и техники, таких как медицина, гидродинамика, геофизика, материаловедение и др., многие ученые мира используют аппроксимационную модель Гаврильяка-Негами для описания диэлектрических спектров. Аппроксимационных моделей на сегодняшний момент существует целое множество, и каждая из них имеет достаточные сходимости, и у каждой модели есть свои достоинства и недостатки. При этом для полного описания экспериментальных спектров часто применяется множество вариаций, в которых используются так называемые эмпирические («подгоночные») параметры распределения, имеющие в основном расплывчатые

физические понятия. Например, обобщенная модель Гаврильяка-Негами (1) с учетом сквозной электропроводности содержит параметры распределения α и β, в зависимости от величин которых можно получить законы Дебая (α = 0, β = 1), Коула – Коула (0 ≤ α ≤ 1, β = 1) и Девидсона – Коула (α = 0, 0 ≤ β ≤ 1) [1, 2].

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} - i \frac{\gamma_{st}}{\omega\varepsilon_0}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  – полная комплексная диэлектрическая проницаемость;  $\omega = 2\pi f$  – угловая частота, [рад/с];  $\varepsilon_s$  – значения  $\varepsilon$  при  $\omega \rightarrow 0$  (низкочастотная (НЧ) область);  $\varepsilon_\infty$  – значения  $\varepsilon$  при  $\omega \rightarrow \infty$  (высокочастотная (ВЧ) область);  $\tau$  – наиболее вероятное время релаксации, [с];  $i \frac{\gamma_{st}}{\omega\varepsilon_0}$  – учёт сквозной электропроводности.

В различной литературе имеется множество попыток построения корреляционных зависимостей эмпирических параметров α и β, но, к сожалению, до настоящего времени проследить четкие закономерности этих параметров до конца не получалось. Именно поэтому на основе (1) нами была получена новая модель описания комплексной удельной электропроводности (2), которая имеет более высокую сходимость в ВЧ и НЧ областях [3].

$$\gamma^* = \gamma_\infty + \frac{\gamma_S - \gamma_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} + \varepsilon''_\infty \omega\varepsilon_0 + i\varepsilon'_\infty \omega\varepsilon_0 \quad (2)$$

где  $\gamma^* = \gamma' + i\gamma''$  – полная комплексная электропроводность;  $\varepsilon''_\infty \omega\varepsilon_0$  – сингулярный член, показывающий вклад сквозной проводимости в  $\gamma'$ ;  $\varepsilon''_\infty$  – значения  $\varepsilon''$  при  $\omega \rightarrow \infty$ ;  $\varepsilon'_\infty \omega\varepsilon_0$  – дополнительный член;  $\varepsilon'_\infty$  – значения  $\varepsilon'$  при  $\omega \rightarrow \infty$ .

Опираясь на данную модель, а также на выявленную закономерность (3), был упрощен параметр β и уточнен физический смысл параметра α (4), – параметр температурно-частотного

распределения диэлектрических потерь в нелинейных диэлектриках [4].

$$\gamma_{\infty}^* = \gamma_0^* e^{\alpha \frac{E_a}{kT}}, \quad (3)$$

где  $\gamma_{\infty}^*$  – комплексная проводимость при  $\omega \rightarrow \infty$ ;  $\gamma_0^*$  – комплексная проводимость при  $\omega \rightarrow 0$  ( $\gamma_0^* = \gamma_s^*$ ).

$$\alpha = \frac{kT}{E_a} \ln(Q_{\infty}), \quad \beta = 1 - \alpha \quad (4)$$

где  $Q_{\infty}$  – добротность при  $\omega \rightarrow \infty$ .

В результате была получена новая закономерность комплексной электропроводности (5), позволяющая описывать термочастотное поведение свойств пьезоматериалов [4].

$$\gamma^* = \gamma_{\infty} + \frac{\gamma_s - \gamma_{\infty}}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1 - \frac{kT}{E_a} \ln(Q_{\infty})}\right)^{1 - \frac{kT}{E_a} \ln(Q_{\infty})}} + \varepsilon''_{\infty} \omega \varepsilon_0 + i\varepsilon'_{\infty} \omega \varepsilon_0, \quad (5)$$

С помощью данной модели в будущем станет возможным автоматическая аппроксимация процессов релаксации не только сегнетоматериалов, но и нелинейных диэлектриков широкого класса при проведении исследований методом диэлектрической спектроскопии.

Целью настоящей работы является изучение термочастотного поведения нелинейных диэлектриков, таких как твердые растворы (ТР) системы  $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) и наиболее перспективного материала оксида графена [5] с использованием новой модели (5) для комплексной электропроводности.

**Объекты и методы исследования образцов:**

Объектами исследования являлись изготовленные в Центре коллективного пользования НИИ физики Южного федерального института (г. Ростов-на-Дону) наиболее характерные образцы ТР системы PMN-PT при  $x = 0.25$  и  $x = 0.31$  [6]. На рисунке 1 представлены его температурные зависимости  $\varepsilon' / \varepsilon_0(T) |_f$  в широких интервалах внешних воздействий ( $T = 20 \div 700$  °C и  $f = 25 \div 10^6$  Гц). Также для проверки работоспособности модели был проанализирован оксид графена (GO-B)-IPA. [5] Расчёт и аппроксимация моделей релаксационных процессов в диэлектрических спектрах осуществлялась по формуле (5) с помощью разработанной программы на ЭВМ [7].

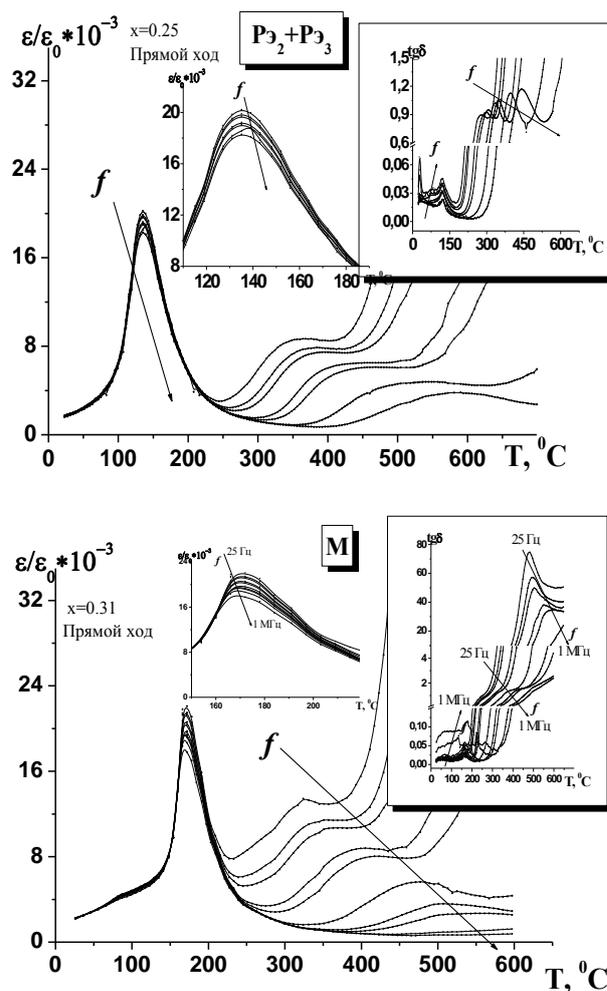


Рис. 1. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) неполяризованных образцов от температуры ( $T$ ) при разных частотах ( $f$ ) измерительного электрического поля ТР системы PMN-PT с концентрациями  $\text{PbTiO}_3$   $x = 0.25$  и  $x = 0.31$ .

На врезках представлены зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T) |_f$  и  $\text{tg} \delta(T) |_f$  в области СЭ ФП

**Обсуждение:** Представленные на рисунке 1 температурные зависимости имеют характерное поведение диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) для СЭ релаксоров. Причем при температурах выше основного сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭ ФП) имеются аномалии сильного релаксационного процесса [6]. Но подробно описывая указанные аномалии, в своих работах А.С. Богатин и А.В. Турик заметили, что при «сильных» и «слабых» релаксациях дополнительный вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости вносит сквозная электропроводность [2, 8–12]. Считается, что она затрудняет исследование поляризационных процессов. Её влияние уменьшает экстремумы температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  или мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$ , по которым определяются энергии активации [13].

Кроме того, на микроуровне при сквозной электропроводности отсутствие взаимодействия между релаксаторами и частицами, переносящими заряд, мешает изучению поляризационных процессов. Влияние сквозной электропроводности можно исключить, добавив в мнимую часть  $\epsilon''$  сингулярный член. Однако, при описании диэлектрических спектров с помощью модели Гаврильяка-Негами полная сходимость расчетной кривой с экспериментальными данными не получалась и осуществлялась только для некоторых областей. При этом, как было описано ранее, параметры распределения  $\alpha$  и  $\beta$  были "эмпирическими".

Для разного рода систем ТР ЦТС и бесвинцовых композиций на основе щелочных

металлов практически полная сходимость достигалась при использовании моделей (2) и (5) [3, 4]. Например, на рисунках 2 и 3 приведены диэлектрические спектры показаны зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ), тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta(f)$ ), действительной части электропроводности ( $\gamma'(f)$ ) и действительной ( $M'(f)$ ), мнимой частей модуля ( $M''(f)$ ),  $M''(M')$  для керамики PMN-PT с  $x = 0,25$  при температуре 380 °С, и с  $x=0,31$  при температуре 351 °С. При этом построенные по формуле (5) аппроксимационные зависимости, показывают идеальную сходимость с экспериментальными точками.

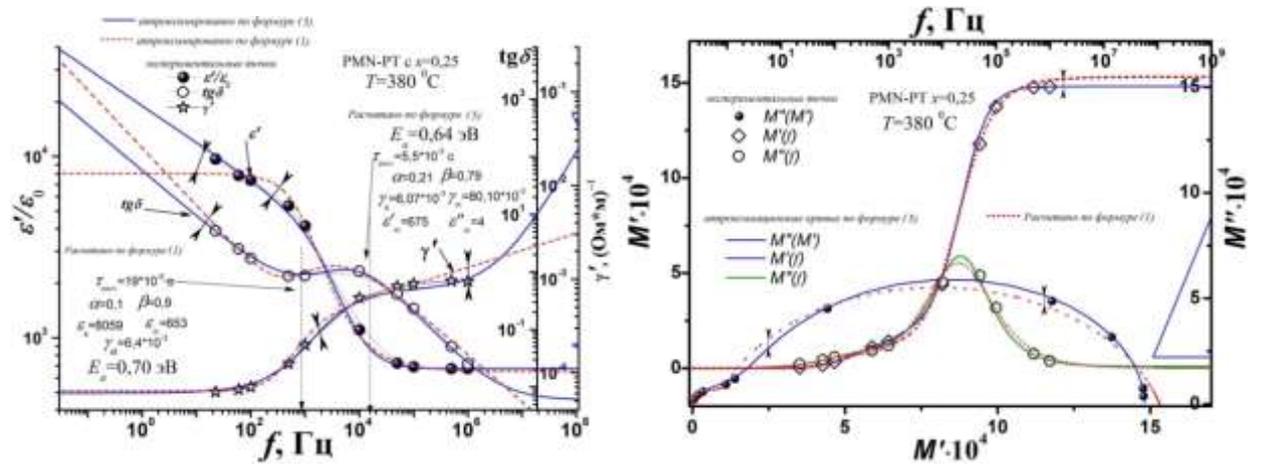


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ,  $tg\delta(f)$ ,  $\gamma'(f)$  (а) и  $M'(f)$ ,  $M''(f)$ ,  $M''(M')$  (б) керамики PMN-PT с  $x=0,25$  при  $T=380$  °С. (а,б). Стрелками (↓) показаны расхождения между аппроксимационной новой моделью (5) с моделью Гаврильяка – Негами для  $\epsilon''$  с учетом сквозной электропроводности

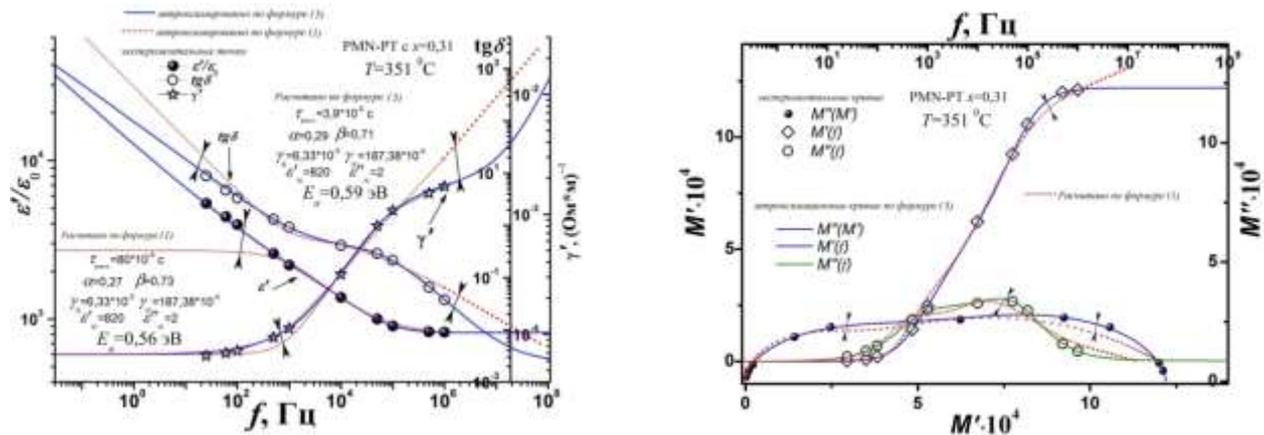


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ,  $tg\delta(f)$ ,  $\gamma'(f)$  (а) и  $M'(f)$ ,  $M''(f)$ ,  $M''(M')$  (б) керамики PMN-PT с  $x=0,31$  при  $T=351$  °С. (а,б). Стрелками (↓) показаны расхождения между аппроксимационной новой моделью (5) с моделью Гаврильяка – Негами для  $\epsilon''$  с учетом сквозной электропроводности

Найденные энергии активации представленных данных на рисунках 2 и 3 совпадают с найденными

значениями по закону Фогеля-Фулчера ( $f = f_0 e^{Ea/k(Tm-T)}$ ) (Табл. 1).

Таблица 1  
Рассчитанные значения энергии активации ( $E_a$ ) для некоторых концентраций ( $x$ ) системы TP PMN-PT при VT- и HT-релаксаций

Температурная область релаксации	$x$	$E_a$ , эВ по закону Фогеля – Фулчера	$E_a$ , эВ полученной из формулы (5)	погрешность $\Delta$ , %
250÷350 °C	0,25	0,61	0,64	<5 %
	0,31	0,61	0,58	<5 %

В работе [5] авторами с помощью диэлектрической спектроскопии были исследованы перспективные материалы (GO-B)-IPA при этом анализ экспериментальных точек также производился по формуле Гаврильяка-Негами.

На рисунке 4 приведены аппроксимации экспериментальных экспериментальных точек полученных в работе [5]. Расчет же производился по новой модели для комплексной электропроводности ( $\gamma^*$ ) с учетом дискретности спектров по формуле следующей (6).

$$\gamma^* = \gamma_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Delta\gamma_n}{\left(1 + (i\omega\tau_n)^{1 - \frac{kT}{E_n} \ln(Q_n)}\right)^{1 + \frac{kT}{E_n} \ln(Q_n)}} + \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 + i \varepsilon' \omega \varepsilon_0 \quad (6)$$

где  $\Delta\gamma_n = \gamma_{Sn} - \gamma_{\infty n}$ ;  $n$  – номер релаксационного процесса, причем  $\gamma_{Sn} = \gamma_{\infty n-1}$ .

Как видно из рисунка 4 оксид графена (GO-B)-IPA при температуре  $T = 60$  °C имеет сложный релаксационный характер, состоящий из двух типов релаксации – «слабой» при низких частотах  $< 10^3$  Гц и «сильной»  $> 10^3$  Гц. Причем параметр  $\alpha = 0.11$ , близкий к Дебаевскому случаю ( $\alpha = 0$ ), говорит о практически идеальном релаксационном процессе мало зависящем от сквозной электропроводности по сравнению с релаксационным процессом происходящем в TP системы PMN-PT с  $x = 0.25$  при температуре 380 °C, и с  $x = 0.31$  при температуре 351 °C обусловлен Максвелл-Вагнеровской релаксацией [14], где параметр  $\alpha \sim 0.29$  и вызван ростом сквозной электропроводности при температурах выше СЭ ФП увеличивающей диэлектрические потери в сегнетоэлектриках.

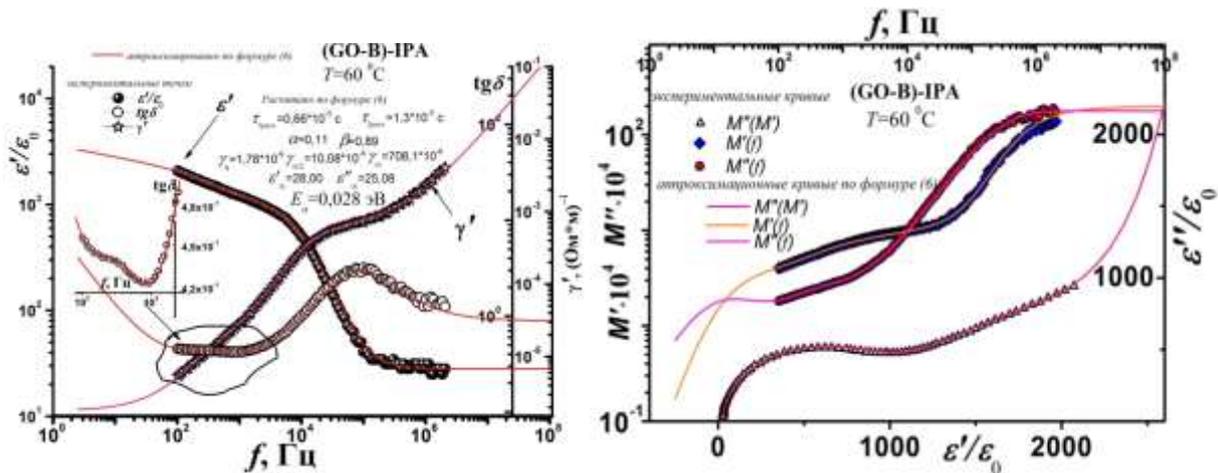


Рис.4 Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ ,  $\text{tg}\delta(f)$ ,  $\gamma'(f)$  (а) и  $M''(f)$ ,  $M'(f)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$  (б) оксида графена (GO-B)-IPA

**Выводы.** Показано, что новая модель для описания диэлектрических спектров позволяет производить аппроксимацию экспериментальных данных нелинейных диэлектриков широкого класса, а величина параметра температурно-частотного распределения диэлектрических потерь  $\alpha$  отражает характер потерь при релаксационных процессах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки Госзадания Минобрнауки РФ, проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ и ЦКП ЮНЦ РАН № 501994, а также базовой части ГЗ ЮНЦ РАН № госрег. проекта 01201354240 и Российского фонда

фундаментальных исследований проект № 17-08-01724.

#### Литература

- Havriliak, S. A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems / S. Havriliak, S. Negami // J. of Pol. Sci. Part C. – 1966. – V. 14. – № 1: – P. 99–117.
- Богатин, А.С. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью / А.С. Богатин, А.В. Турик; – Ростов-на-Дону: Изд-во Феникс, 2013. – 256 с.
- Юрасов, Ю. И. Новый подход к описанию диэлектрических спектров на основе модели Гаврильяка-Негами/Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко// Наука Юга России. 2018. Т. 14. № 4. С. 35-45. (БАК)
- Юрасов, Ю. И. Параметр температурно-частотного распределения диэлектрических потерь в нелинейных

диэлектриках/Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко// Наука Юга России. 2019. Т. 15. № 1. С. 31-41. (ВАК)

5. S. Al-Zangana, M. Iliut, G. Boran, M. Turner, A. Vijayaraghavan, I. Dierking Dielectric spectroscopy of isotropic liquids and liquid crystal phases with dispersed graphene oxide // Scientific Reports. 2016. V. 6. Article number: 31885.

6. Юрасов, Ю.И Изучение физико-технических свойств и релаксационных процессов системы твердых растворов PMN-PT// Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко, А.Г. Мальцев, Е.Е. Горбенко, Л.А. Резниченко / Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. 2018. № 5 (11). С. 155-160.

7. Программа для прогнозирования частотных зависимостей диэлектрических спектров и электропроводности сегнетопъезоматериалов в зависимости от температуры и энергии активации с учетом модели Гаврильяка-Негами/ Ю. И. Юрасов, А.В. Павленко, А.В. Назаренко // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2019610938. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 18.01.2019г.

8. Богатин, А.С. Причина разделения релаксационных процессов поляризации на сильные и слабые / А.С. Богатин, А.В. Турик, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, Е.В. Андреев // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1115-1117.

9. Богатин, А.С. Сильные и слабые процессы релаксационной поляризации в твердых диэлектриках / А.С. Богатин, А.В. Турик, В.Н. Богатина, С.А. Ковригина, Е.В. Андреев // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – № 10. – С. 1498-1500.

10. Богатин, А.С. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации / А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28. – № 18. – С. 61-66.

11. Богатин, А.С. Релаксационные поляризации: сильные и слабые процессы // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 1. – С. 59-65.

12. Богатин, А.С. Определение параметра релаксационной поляризации в диэлектриках с большой электропроводностью / А.С. Богатин, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, Ю.А. Игнатова, А.Л. Буланова // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 812-814.

13. Богородицкий, Н.П. Теория диэлектриков / Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев; – Москва: Изд-во Энергия, 1965. – 342 с.

14. Миллер, А.И. Недебаевская релаксация в сегнетокерамиках многокомпонентных систем на основе цинкониобата свинца. Максвелл-Вагнеровская поляризация / А.И. Миллер, И.А. Вербенко, Ю.И.Юрасов, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 3. С. 60-73.

## References

1. Havriliak, S. A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems / S. Havriliak, S. Negami // J. of Pol. Sci. Part C. – 1966. – V. 14. – № 1: – P. 99-117.

2. Bagatin, A. S. the Process of relaxation polarization in dielectrics with large end-to-end conductivity / A. S. Bogatin, A. V. Turik; – Rostov-on-don: Publishing house Feniks, 2013. – 256 p.

3. Yurasov, Y. I. a New approach to the description of the dielectric spectra based on the model of Havriliak-neg/I. Yurasov, A. Nazarenko, V.// Science of the South of Russia. 2018. Vol. 14. No. 4. P. 35-45. (ВАК)

4. Yurasov, Yu. I. Parameter of temperature-frequency distribution of dielectric losses in nonlinear dielectrics/Yu. I. Yurasov, A.V. Nazarenko// Science of the South of Russia. 2019. Vol. 15. No. 1. P. 31-41. (ВАК)

5. S. Al-Zangana, M. Iliut, G. Boran, M. Turner, A. Vijayaraghavan, I. Dierking Dielectric spectroscopy of isotropic liquids and liquid crystal phases with dispersed graphene oxide // Scientific Reports. 2016. V. 6. Article number: 31885.

6. Yurasov, Yu. I. Study of physical and technical properties and relaxation processes of PMN-PT solid solution system// Yu. I. Yurasov, A.V. Nazarenko, A. G. Maltsev, E. Gorbenko, L. A. Reznichenko / Bulletin of Luhansk national University named after Vladimir dal. 2018. № 5 (11). P. 155-160.

7. Program for prediction of frequency dependences of dielectric spectra and electrical conductivity of ferroelectric materials depending on temperature and activation energy taking into account Gavriilyak-Negami model/ Yu. I. Yurasov, A.V. Pavlenko, A.V. Nazarenko // Certificate of official registration of the computer program № 2019610938. Registered in the Register of computer programs 18.01.2009

8. Bogatin, A. S. the Reason for the separation of relaxation processes of polarization into strong and weak / A. S. Bogatin, A. V. Turik, S. A. Kovrigina, V. N. Bogatina, E. V. Andreev // Izvestia ran. Series physical. – 2010. – Vol. 74. – № 8. – P. 1115-1117.

9. Bogatin, A. S. Strong and weak relaxation polarization processes in solid dielectrics / A. S. Bogatin, A. V. Turik, V. N. Bogatina, S. A. Kovrigina, E. V. Andreev // Izvestiya RAS. Series physical. – 2011. – Vol. 75. – № 10. – P. 1498-1500.

10. Bagatin, A. S. Effect of end-to-end conduction on the determination of the characteristics of the processes of relaxation of polarization / A. S. Bogatin, J. W. Fox, S. A. Bogatina // technical physics Letters. – 2002. – Vol. 28. – № 18. – S. 61-66.

11. Bogatin, A. S. Relaxation polarizations: strong and weak processes // solid state Physics. – 2012. – Vol. 54. – № 1. – P. 59.65.

12. Bagatin, A. S. Determination of the parameter of the relaxation of polarization in dielectrics with high electrical conductivity / A. S. Bogatin, E. V. Andreev, S. A. Kovrigina, A. Yu. Ignatov, A. L. Bulanova // Izv. Series physical. – 2015. – Vol. 79. – № 6. – P. 812-814.

13. Virgin, N.P. Theory of dielectrics / N. P. Virgin, J. M. Volkovinskiy, A. A. Vorob'ev, B. M. containers; – Moscow: Izd-vo Energiya, 1965. – 342 p.

14. Miller, A. I. Nedelescu relaxation in segnetoceramic of multicomponent systems on the basis of zirconiade lead. Maxwell-Wagner polarization / A. I. Miller, I. A. Verbenko, Yu. I. Yurasov, L. A. Reznichenko // Constructions from composite materials. 2010. No. 3. P. 60-73.

## Yurasov Y.I., Nazarenko A.V., Maltsev A.G. TEMPERATURE-FREQUENCY BEHAVIOR OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN NONLINEAR DIELECTRICS

*The analysis and modeling of the dielectric spectra of nonlinear dielectrics from temperature (T) at different frequencies (f) of the measuring electric field are performed. Solid solution systems ((1-x)PbNb<sub>2/3</sub>Mg<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT) and graphene oxide (GO-B)-IPA were chosen as the objects of study. The approximation of experimental results was carried out using a new model to describe dermocosmetic complex conductivity ( $\gamma^*$ ). It is shown that this model can be*

*used to study the dielectric spectra of nonlinear dielectrics of a wide class.*

**Key words:** *sensors, magnonobate, ferroelectrics, relaxor, measure blur, the degree of diffusion.*

**Юрасов Юрий Игоревич** Заместитель председателя Федерального исследовательского центра Южного научного центра Российской академии наук, н.с. Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** yucomp@ya.ru

**Назаренко Александр Владимирович** научный сотрудник Федерального исследовательского центра Южного научного центра Российской академии наук  
**E-mail:** nazarav@ssc-ras.ru

**Мальцев Александр Геннадьевич** магистр 2-го года обучения Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.  
**E-mail:** ikocmohabt@ya.ru

**Yurasov Yuriy Igorevich** Vice-chairman, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences., Department of intelligent materials and nanotechnology, Research Institute of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** yucomp@ya.ru

**Nazarenko Alexander Vladimirovich** Research Scientist, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.  
**E-mail:** nazarav@ssc-ras.ru

**Maltsev Alexander Gennadievich** master of the second year of study of the Research Institute of Physics, Southern Federal University.  
**E-mail:** ikocmohabt@ya.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

## СЕКЦИЯ 2

## ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.911

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПКР – 13, ПРЕНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ЧАСТОТНО – СЕЛЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ, В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК****Андрюшина И.Н., Зинченко С.П., Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Павленко А.В., Нагаенко А.В., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А.****ON THE POSSIBILITY OF PRODUCTION THE PCR - 13 MATERIAL INTENDED FOR FREQUENCY - SELECTIVE DEVICES, IN THE FORM OF THIN FILMS****Andryushina I.N., Zinchenko S.P., Shilkina L.A., Glazunova E.V., Pavlenko A.V., Nagaenko A.V., Andryushin K.P., Reznichenko L.A.**

*С использованием метода ВЧ-катодного напыления в атмосфере кислорода изготовлены тонкие пленки ПКР-13 толщиной 300 нм на подложках Si(001). Показано, что пленки ПКР-13 являются поликристаллическими. Проведены исследования диэлектрических свойств керамики ПКР-13 в интервале температур (300-900)К, частот переменного электрического поля 25Гц-2МГц, и вольт-фарадных характеристик гетероструктуры ПКР-13 / Si. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.*

**Ключевые слова:** *получение, структура, диэлектрические свойства, керамика, тонкие пленки, сегнетоэлектрические материалы, ЦТС.*

**Введение.** Стремление к миниатюризации устройств электронной техники побуждает разработчиков аппаратуры переходить к низкоразмерной электронной базе. В настоящей работе мы показали эти возможности на примере сегнетоактивного материала ПКР-13, разработанного в НИИ физики ЮФУ [1-2] и предназначенного для эксплуатации в частотно – селективных устройствах.

**Методы получения и исследования материала.** Керамические мишени ПКР – 13 (диски диаметром 50 мм и толщиной 3 мм), используемые в дальнейшем при напылении пленок, получены двухстадийным твердофазным синтезом  $T_{\text{синт.1}}=1373\text{К}$ ,  $\tau_{\text{синт.1}}=4\text{ч.}$ ,  $T_{\text{синт.2}}=1423\text{К}$ ,  $\tau_{\text{синт.2}}=4\text{ч.}$ , с последующим спеканием по обычной

керамической технологии с вариацией температуры спекания  $T_{\text{спек.}}=1523\text{К}$ ,  $\tau_{\text{спек.}}=5\text{ч}$ .

Условия синтеза и спекания подбирались на серии проб по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и измерения относительной плотности керамических образцов. Пробники изготавливались в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии  $I/I_1 \cdot 100$ , где  $I$ -интенсивность линии примесной фазы,  $I_1$ -интенсивность сильной линии перовскитовой фазы.

Поскольку, как нами ранее показано [3-4], материал ПКР-13 весьма критичен к термодинамической предыстории, мы обратили особое внимание на оптимизацию условий его приготовления

Во избежание потерь свинца, связанных с легкоплавкостью, летучестью и, как следствие, высокой диффузной активностью оксида свинца в ходе технологического процесса, в состав материала дополнительно вводилось избыточное количество ((1÷2) вес. %)  $\text{PbO}$ , а также создавалась «свинцосодержащая» атмосфера в рабочей камере печи за счет обжигов в засыпке из синтезированного материала. Кроме того, учитывая возможность присутствия в шихтах материала небольшого (~ 1 вес. %) количества непрореагировавшего  $\text{PbO}$ , использованы двухстадийный синтез с промежуточным помолотом продуктов реакции и

последующей грануляцией подготовленных к спеканию порошков, обеспечивающих, кроме гомогенизации состава, разрушение слоя продукта реакции на “покрываемых” тугоплавких частицах ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) и реализацию, тем самым, доступа “покрывающего” ( $\text{PbO}$ ) реагента к непрореагировавшим объемам тугоплавких малоактивных оксидов. Сохранение стехиометрии заданного состава материала обеспечивалось также использованием тонкодисперсного сырья (0.5÷2.0 мкм), не содержащего крупные фракции, что позволяло значительно увеличить реакционную поверхность частиц, ускорить их диффузию, и, как следствие, обеспечить полноту прохождения реакции и предотвратить потери свинца.

Газоразрядное RF-напыление пленок ПКР-13 на подложку  $\text{Si}(001)$  (p-тип, 12 Ом/см) осуществлялось в одну стадию в атмосфере чистого кислорода. Начальная температура подложки составила ~ 673К, давление кислорода – 0.5-0.6 Т. Для распыления использовалась керамическая мишень состава ПКР-13 диаметром 49.7 мм, изготовленная в научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета.

#### Методы исследования образцов.

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  $\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100, \%$ .

Рентгенографические исследования выполняли методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CoK}\alpha$  излучения. Параметры ячейки рассчитывали 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,  $T$ , ячейки,  $\delta$  – однородный параметр деформации, характеризующий величину спонтанной деформации, рассчитанный по формуле для  $T$ -фазы  $2/3(c/a-1)$  [5].

Для исследования микроструктуры сколов образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 nm при ускоряющем напряжении 30 kV (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 kV, увеличение от  $\times 10$  до  $\times 1000000$ , ток пучка до 200 nA.

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 300–900 К и в частотном диапазоне 25Гц–2МГц. Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле  $\Delta\epsilon/\epsilon = \{[(\epsilon_m/\epsilon_0)_{25\text{Гц}} - (\epsilon_m/\epsilon_0)_{1\text{МГц}}]/(\epsilon_m/\epsilon_0)_{25\text{Гц}}\} \cdot 100\%$  (где  $\epsilon_m/\epsilon_0$  – пиковое значение относительной диэлектрической проницаемости в точке перехода в параэлектрическую (ПЭ) фазу).

Измерения вольт - фарадных характеристик (зависимости  $C(U)$ ) тонких плёнок осуществлялись с помощью анализатора TF Analyzer 2000.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На рис. 1. приведена рентгенограмма керамики, которая использовалась в качестве мишени для напыления пленки.

Образец содержит небольшое количество  $\text{ZrO}_2$ , появление которого, как показано в [3], не связано с использованием при спекании керамики засыпки того же состава, что и материал ПКР-13. Параметры тетрагональной ячейки ПКР-13 равны,  $a = 3.997 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.120 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.031$ . Благодаря увеличению времени спекания до 5 часов и использованию засыпки при спекании, удалось повысить степень тетрагонального искажения ячейки,  $c/a$ , однородный параметр деформации и плотность керамики  $\rho_{\text{отн}} = 90.59$ . Анализ фрагментов микроструктуры исследуемого материала выявил мелкозернистость и плотноупакованность керамики со средним размером кристаллитов  $\bar{d} = 2-4 \text{ \mu m}$ .

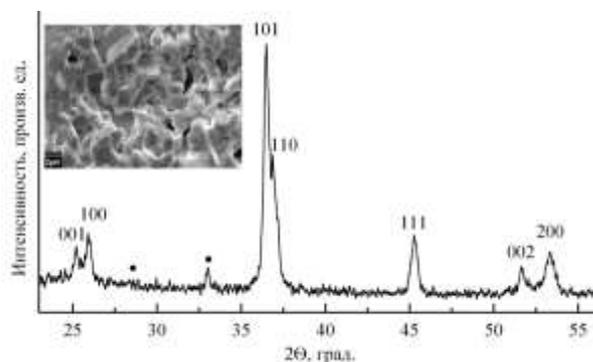


Рис.1. Рентгенограмма керамики ПКР-13 (темными кружками отмечены линии  $\text{ZrO}_2$ ). На вставке - фрагмент микроструктуры поверхности скола керамики

На рис. 2 приведена рентгенограмма пленки ПКР-13, нанесенной на  $(001)\text{Si}$ .

Сравнение дифрактограмм, представленных на рис. 1 и рис. 2 показало, что в гетероструктуре ПКР-13/Si присутствует преимущественно ориентация оси  $[001]$  части кристаллитов пленки параллельно нормали к плоскости подложки. Кроме того, в пленке присутствует значительная доля кристаллитов с другими ориентациями (присутствует только самое интенсивное отражение  $(110)$ ). Рассчитанное в тетрагональном приближении значение параметров в пленке ПКР-13 составило  $a = 4.060(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.055(5) \text{ \AA}$ , что свидетельствует о

наличии в пленках в сравнении с керамической мишенью существенной деформации элементарной ячейки (~ 1 %).

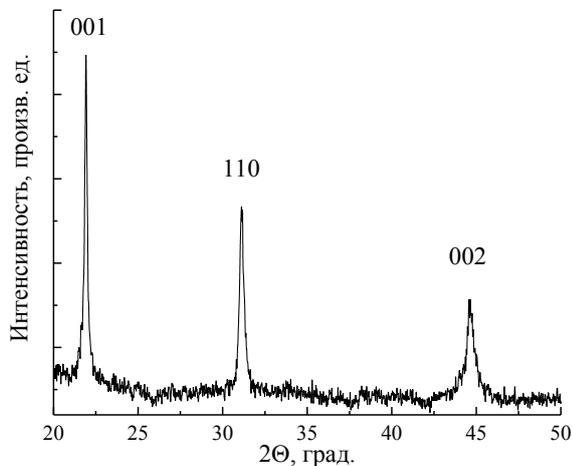


Рис.2. Рентгенограмма пленки ПКР-13 толщиной 300 нм, выращенной на подложке Si(001)

Посторонних фаз в виде простых оксидов и фазы пирохлора при рентгеновской дифрактометрии в исследуемых образцах не обнаружено. Для установления точного типа искажения элементарной ячейки требуется проведения более детальных исследований.

На рис. 3 приведены зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  керамики ПКР-13. При комнатной температуре ( $T \sim 300$  К) материал характеризовался  $\epsilon'/\epsilon_0 = 439$ ,  $tg = 0.01$ , дисперсия отсутствовала, а при  $T > 300$  К зависимость  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  имела свойственный для сегнетоэлектриков характер с ярко выраженным максимумом при  $T=T_K$  ( $T_K$  - температура Кюри) соответствующим фазовому переходу (ФП) из сегнетоэлектрического (СЭ) в параэлектрическое (ПЭ) состояние.

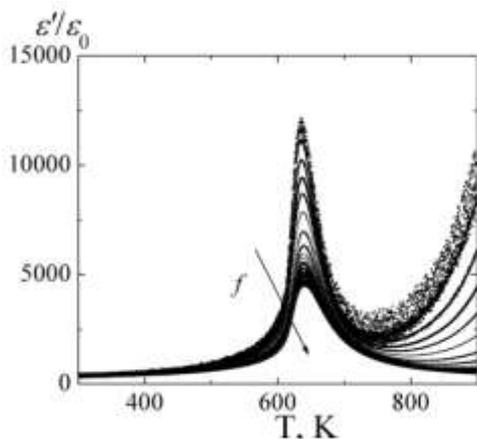


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  в интервале  $T=(300\div 900)$ К и в диапазоне  $f=(25\div 10^6)$ Гц

Выше  $T_K$  после резкого спада  $\epsilon'/\epsilon_0$  материала стремительно растёт, начиная с температур  $\sim 750$  К в параэлектрической области,  $T_i$ , тем больших, чем

выше  $f$ , что связано с увеличением электропроводности материалов и, как следствие, усилением вклада в регистрируемый диэлектрический отклик механизмов, обусловленных эффектами межслоевой поляризации [6]. В области  $f > 10^6$ Гц эффект повышения  $\epsilon'/\epsilon_0$  в исследуемом температурном диапазоне вообще отсутствует.

В изученном составе наблюдается слабая дисперсия  $\epsilon'/\epsilon_0$  до ФП в ПЭ фазу. В момент ФП в ПЭ фазу дисперсия  $\epsilon'/\epsilon_0$  становится сильной и ослабевает в самой ПЭ области до некоторых температур  $\sim 700$  К, после чего становится существенной на низких частотах. Глубина дисперсии в момент ФП составляет  $-\Delta\epsilon/\epsilon \approx 63.16\%$ . Анализ полученных данных говорит о диэлектрической стабильности материалов в температурном диапазоне (300-600)К.

Набор функциональных параметров керамики ПКР-13 [1-2] свидетельствует о перспективности данного ТР с точки зрения применения и в тонкопленочном состоянии. Учитывая это, нами впервые были проведены работы по изготовлению тонких пленок ПКР-13 методом газоразрядного ВЧ-напыления в атмосфере чистого кислорода (начальная температура подложки составила  $\sim 673$ К, давление кислорода – 0.5-0.6 Т).

На рис. 4 приведена  $C(U)$  зависимость гетероструктуры Al/ПКР-13/Si/Al.

До полевого воздействия МСЭП структура имела достаточно низкое значение емкости  $\sim 11$  пФ, которое полностью определяется емкостью обедненного слоя в полупроводнике.

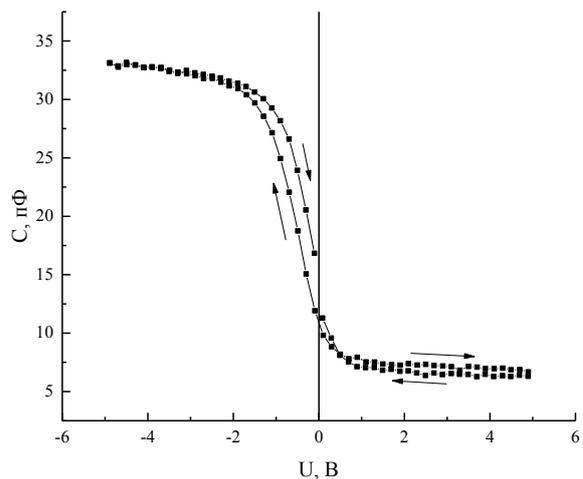


Рис.4.  $C(U)$  зависимость гетероструктуры Al/ПКР-13/Si/Al при комнатной температуре

Это говорит о том, что либо в сегнетоэлектрической пленке, либо на границе раздела сегнетоэлектрика и полупроводника существуют встроенные положительные заряды, создающие в кремнии р- типа обедненный слой. Емкость в этом состоянии определяется преимущественно относительной диэлектрической

проницаемостью кремния и толщиной обедненного слоя. В пользу этого свидетельствует и характер  $C(U)$  в области  $U=0...5В$  - рост  $U$  приводит к снижению емкости гетероструктуры из-за увеличения толщины обедненного слоя. В интервале  $U=0...5В$  наблюдается более сложное поведение. В области обогащения видна тенденция выхода кривой  $C(U)$  на плато, что позволило оценить эффективную величину  $\epsilon/\epsilon_0$  ПКР-13 пленки  $\sim 100$ . В интервале  $U = -1...0В$  имеет место малый гистерезис поляризационного типа ( $\Delta U \sim 0.6 В$ ), обусловленный, изменением поляризационного состояния (переключение поляризации) в пленке.

**Выводы и заключение.** Показана возможность изготовления материала ПКР-13 предназначенного для частотно – селективных устройств, в виде тонких сегнетоэлектрических плёнок. Сравнение характеристик структуры материала ПКР-13, полученного в различных твердотельных состояниях (керамика, тонкие плёнки) показало воспроизведение симметрии (тетрагональная) объекта. Установлена значительно большая деформация ячейки ПКР-13 при получении его в виде тонких плёнок.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в рамках метода ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода, возможно, получить однофазные поликристаллические пленки ПКР-13 на подложках Si(001), характеризующиеся сильной деформацией элементарной ячейкой.

Целесообразно использовать полученные результаты работы при разработке фильтровой аппаратуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявка № 3.6371.2017/8.9, по ЮФУ № БЧ0110-11/2017-35), и гранта РФФИ № 18-32-00552 мол\_а с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики и «Высокие технологии» Института высоких технологий и пьезотехники 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 пьезоэлектрических материалов. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону. (2001-2002). 800 с.
2. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринёва Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунова Н.В., Клевцов А.Н. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Изд-во АО «Книга», Ростов-на-Дону. (1994). 30 с.
3. Андрияшина И.Н., Андрияшин К.П., Шилкина Л.А., Нагаенко А.В., Дудкина С.И., Резниченко А.Н., Макарьев А.И., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Роль термодинамической предистории в формировании

внутренней структуры высокостабильных сегнетоэлектрических материалов, предназначенных для использования в частотно – селективных (фильтровых) устройствах // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля (материалы международной научно-практической конференции «Открытые физические чтения-2018». Луганск. 2018. №5 (11). С. 33-38.

4. Andryushin K.P., Andryushina I.N., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Mazuritskiy M.I., Nagaenko A.V., Parinov I.A., Chang S.-H., Wang H.-Y. Thermodynamic Prehistory In The Formation Of The Internal Structure Of Highly Stable Ferroelectric Materials // Appl. Sci. 2018. V. 8. No. 10. P. 1897.

5. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.

6. Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A., SHilkina L.A., Konstantinov G.M. Dielectric relaxation in the  $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  ceramics// [Physics of the Solid State](#). 2011. V. 53, Is.9, P. 1872-1875.

#### References

1. Danciger A.YA., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Sahnenko V.P., Klevcov A.N., Dudkina S.I., SHilkina L.A., Dergunova N.V., Rybyanec A.N. Mnogokomponentnye sistemy segnetoehlektricheskikh slozhnykh oksidov: fizika, kristallohimiya, tekhnologiya. Aspekty dizajna p'ezoelektricheskikh materialov. Izd-vo RGU, Rostov-na-Donu. (2001-2002). 800 s.

2. Danciger A.YA., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Grinyova L.D., Devlikanova R.U., Dudkina S.I., Gavrilyachenko S.V., Dergunova N.V., Klevcov A.N. Vysokoehfektivnye p'ezokeramicheskie materialy. Spravochnik. Izd-vo AO «Kniga», Rostov-na-Donu. (1994). 30 s.

3. Andryushina I.N., Andryushin K.P., SHilkina L.A., Nagaenko A.V., Dudkina S.I., Reznichenko A.N., Makar'ev A.I., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Rol' termodynamicheskoy predystorii v formirovani vnutrennej struktury vysokostabil'nykh segneto'ezoelektricheskikh materialov, prednaznachennykh dlya ispol'zovaniya v chastotno – selektivnykh (fil'trovyykh) ustrojstvakh // Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dal'ya (materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Otkrytye fizicheskie chteniya-2018». Lugansk. 2018. №5 (11). S. 33-38.

4. Andryushin K.P., Andryushina I.N., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Mazuritskiy M.I., Nagaenko A.V., Parinov I.A., Chang S.-H., Wang H.-Y. Thermodynamic Prehistory In The Formation Of The Internal Structure Of Highly Stable Ferroelectric Materials // Appl. Sci. 2018. V. 8. No. 10. P. 1897.

5. Fesenko E.G. Semejstvo perovskita i segnetoehlektrichestvo. Atomizdat, M. (1972). 248 s.

6. Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A., SHilkina L.A., Konstantinov G.M. Dielectric relaxation in the  $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  ceramics// [Physics of the Solid State](#). 2011. V. 53, Is.9, P. 1872-1875.

**Andryushina I.N., Zinchenko S.P., Shilkina L.A., Glazunova E.V., Pavlenko A.V., Nagaenko A.V., Andryushin K.P., Reznichenko L.A.**

**ON THE POSSIBILITY OF PRODUCTION THE PCR - 13 MATERIAL INTENDED FOR FREQUENCY -**

**SELECTIVE DEVICES, IN THE FORM OF THIN FILMS**

*Using the method of HF cathode sputtering in an oxygen atmosphere, thin PCR-13 films 300 nm thick on Si (001) substrates were made. It is shown that the PCR-13 films are polycrystalline. The dielectric properties of PCR-13 ceramics in the temperature range (300-900) K, the frequencies of the alternating electric field 25Hz-2MHz and capacitance-voltage characteristics of the PCR-13 / Si heterostructure were studied. The reasons for the revealed patterns are discussed.*

**Key words:** production, structure, dielectric properties, ceramics, thin films, ferroelectric effects, PZT.

**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

**Зинченко Сергей Павлович** к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону.

**E-mail:** tres-3@mail.ru

**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

**Глазунова Екатерина Викторовна** аспирант физического факультета Южного федерального университета.

**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Павленко Анатолий Владимирович** к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону.

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., доц. кафедры информационных и измерительных технологий Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

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

**Андрюшин Константин Петрович** к.ф.-м.н., докторант, научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

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

**Резниченко Лариса Андреевна** зав. 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:** lareznichenko@sfedu.ru

**Andryushina Inna N., 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

**Zinchenko Sergey P. Ph.D.**, Senior Researcher, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don.

**E-mail:** tres-3@mail.ru

**Shilkina Lidiya A.**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.

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

**Glazunova Ekaterina V.** Postgraduate Student, Faculty of Physics, Southern Federal University.

**E-mail:** kate93g@mail.ru

**Pavlenko Anatoly V. Ph.D.**, Senior Researcher, Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don.

**E-mail:** tolik\_260686@mail.ru

**Nagaenko Alexander V. Ph.D.**, Assoc. Department of Information and Measurement Technologies, Southern Federal University, Rostov-on-Don.

**Email:** nagalexandr@gmail.com

**Andryushin Konstantin P., PhD**, researcher, department Intellectual materials and nanotechnologies of Research Institute of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don.

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

**Reznichenko Larisa A.**, 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:** lareznichenko@sfedu.ru

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

Статья подана 17.04.2019

УДК 538.9, 519.6

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА

Баздырева Ю.А., Белоусов В.В., Прохоренко С.Ф.

## EVALUATION OF THE EFFECT OF MIXING ON THE SOLIDIFICATION OF THE SUPERCOOLED MELT

Bazdyreva Ju.A., Bilousov V.V., Prohorenko S.P.

В статье проводится оценка влияния циркуляционных потоков, вызванных вынужденной конвекцией, на затвердевание расплава, который находится в неподвижном кокиле. Проведенные исследования показывают, что только на начальном участке затвердевания наблюдается некоторое влияние перемешивания. Дальнейшее влияние перемешивания практически не сказывается на распределении температуры в теле слитка. Метод численной реализации модели показывает, что фронт затвердевания продвигается согласно классическому закону «корня квадратного», а учет гидродинамического фактора несколько ускоряет продвижение фронта. Показано, что влияние динамического фактора оказывает незначительное влияние на кинетику затвердевания расплава.

**Ключевые слова:** переохлажденный расплав, вынужденная конвекция, фронт затвердевания, сила плавучести

**Введение.** В последнее время возникает все больший интерес к особой группе металлических материалов – аморфным металлическим сплавам. Для этих материалов характерно неупорядоченное расположение атомов в пространстве, в связи с этим их принято называть металлическими стеклами.

В ходе ряда экспериментов оказалось, что металлические стекла с аморфной структурой, очень отличаются по своим свойствам от металлических сплавов с кристаллической структурой. Очевидное преимущество аморфной структуры – отсутствие границ зерен, дает совершенно новый уровень качества деталей: высокую прочность, пластичность, коррозионную стойкость и т.д.

Формирование аморфной структуры металлов приводит к фундаментальным изменениям магнитных, электрических, механических, сверхпроводящих и других свойств. Некоторые из этих свойств оказались очень интересными как для науки, так и для практики. Ценность других свойств еще полностью не раскрыта.

В настоящее время существует целый ряд методов позволяющих получить аморфные стекла: ионная имплантация, осаждение из газовой фазы или жидкого раствора [1].

Однако, особый интерес представляют методы затвердевания слитка помещенного в низкотемпературную среду (например, в жидкий азот).

**Постановка задачи.** В работе [2] рассматривалась математическая модель слитка, находящегося в гелиевой атмосфере. Тепловая часть задачи, основывается на теории В.Т.Борисова [3], которая заключается в следующем. Если в объеме жидкого сплава возникает переохлаждение, то там образуются дендриты, снимающие переохлаждение. Для этого свяжем уравнения теплопереноса:

$$c_3 \rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \xi) \vec{V} \nabla T \right) = \nabla \left[ (1 + \lambda \xi) \nabla T \right] + [\lambda \nabla \xi] \nabla T + \lambda \Delta \xi, \quad (1)$$

и массопереноса:

$$(1 - \xi) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{D} \Delta \left[ (1 - \xi) C \right] + (1 - k_0) C \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad (2)$$

уравнением линии ликвидус, согласно квазиравновесной теории двухфазной зоны, которая в безразмерном виде запишется:

$$\Theta = -\varphi S + \varphi_0, \quad (3)$$

где  $t$  – текущее время;  $\xi$  – доля твердой фазы;  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа;  $c_3 = 1 + c_2 \xi - L \frac{\partial \xi}{\partial T}$  – эффективный коэффициент теплоемкости;  $T$  – текущая температура;  $c = c_t / c_{ж} - 1$ , индексы т и ж соответствуют твердой и жидкой фазам;  $\lambda = \lambda_t / \lambda_{ж} - 1$

коэффициент теплопроводности;  $\nabla = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z}$  -

коэффициент Гамильтона;  $D=D_T/D_{ж}-1$  - коэффициент диффузии;  $C$  - распределение примеси;  $k=C_T/C_{ж}$  - коэффициент распределения примеси;  $\Theta=T/T_0$ ,  $S=C/C_0$  - безразмерные температура и концентрация;  $\varphi=\alpha C_0/T_0$ ,  $\varphi_0=T_k/T_0$ ;  $\alpha$  - тангенс угла наклона линии ликвидус на равновесной диаграмме состояния Fe-Ba;  $T_k$  - критическая температура,  $T_0$  - начальная температура. Линия ликвидус правомерно считается прямой, потому что процесс затвердевания кратковременен и не превышает 0,01 с.

Переходя к критериальному виду используя следующие масштабы:  $x_0$  - полуширина слитка;  $u_0=a/x_0$  - характерная скорость, а также соотношение (3), уравнения (1) - (2) переписываются следующим образом:

$$c_s \rho \left( \frac{\partial \Theta}{\partial F_0} + (1-\xi)U \nabla \Theta + (1-\xi)V \nabla \Theta \right) = \nabla [(1+\lambda \xi) \nabla \Theta] + [\lambda \nabla \xi] \nabla \Theta + \lambda \Delta \xi, \quad (4)$$

$$(1-\xi) \frac{\partial S}{\partial F_0} = Lu \Delta [(1-\xi)S] + (1-k_0)S \frac{\partial \xi}{\partial F_0}, \quad (5)$$

Что касается гидродинамической части задачи, то покомпонентная запись уравнения переноса импульса:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (1-\xi)u \frac{\partial u}{\partial r} + (1-\xi)v \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + v \left( \Delta u - \frac{u}{r^2} \right), \quad (6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (1-\xi)u \frac{\partial v}{\partial r} + (1-\xi)v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + v \Delta v + (1-\xi) \bar{g} \beta \Delta T \quad (7)$$

интегрируется по пространству [5] и с учетом уравнения неразрывности

$$\frac{\partial(rV_r)}{\partial r} + \frac{\partial(rV_z)}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

Записывается в виде,

$$\frac{\partial \omega}{\partial F_0} + (1-\xi)U \frac{\partial \omega}{\partial r} + (1-\xi)V \frac{\partial \omega}{\partial z} = \text{Pr} \left( \Delta \omega - \frac{U}{r^2} \right) + (1-\xi) \text{Pr}^2 Gr \frac{\partial \Theta}{\partial r} \quad (9)$$

$$\omega = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial v}{\partial r}, \quad (10)$$

Краевые условия описаны в работе [1]. где  $u, v$  - радиальная и вертикальная компоненты скорости;  $\omega$  - компонента вихря скорости по координате  $\xi$ ;  $r, z$  - радиальная и вертикальная координата;  $U=u/u_0, V=v/u_0$  - безразмерные радиальная и вертикальная компоненты скорости;  $F_0=at/x_0^2$  - критерий Фурье;  $\text{Pr}=v/a$  - критерий Прандтля;  $Gr = \bar{g} \beta \Delta T / v^2$  - критерий Грасгофа;  $Lu=a/D$  - критерий Льюиса [4].

Уравнения (4), (5) и (9), (10) реализовались численно с использованием неявной конечно разностной схемы, методами возмущенного оператора и прогонки на языке Delphi [5].

Целью данной работы, является изучение влияния циркуляционных процессов на распределение температуры в теле переохлажденного слитка.

**Результаты численного моделирования.**

Рассматривается форма из хорошо проводимого тепло материала (например, меди) тепловым сопротивлением, которого можно пренебречь. Форма находится в атмосфере газа, охлажденного до температуры 173 К. Размеры формы 0,01 м по координате  $r$  и 0,02 м по координате  $z$ . В момент времени  $t=0$ , в форму заливается расплав  $\text{Fe}_{80}\text{Ba}_{20}$ . Технологические параметры расплава представлены в таблице в работе [2].

В нижней части формы установлено устройство, позволяющее перемешивать расплав.

Для оценки влияния циркуляционных потоков, вызванных вынужденной конвекцией, на затвердевание расплава необходимо воспользоваться критерием Ричардсона ( $Ri$ ), который равен отношению потенциальной энергии тела, вызванной естественной тепловой конвекцией и кинетической энергией, вызванной вынужденной конвекцией:

$$Ri = \frac{Gr}{\text{Re}^2} = \frac{\bar{g} \beta \Delta T x}{V^2}, \quad (11)$$

где  $\rho$  - плотность жидкости;  $g$  - ускорение свободного падения;  $x$  - характерный размер;  $V$  - линейная скорость перемешивания расплава.

Если число Ричардсона меньше единицы, то сила плавучести ( $Gr$ ) не играет существенной роли для течения. Если оно больше единицы, то сила плавучести доминирует (в том смысле, что конвекция не может эффективно перемешать расслоившуюся по плотности среду).

При характерном размере изделия 0,01 м и скорости вращения расплава 0,01 и 0,1 м/с число  $Ri$  равно соответственно 441 и 4,41, что говорит о существенном преимуществе сил плавучести. Действительно, на рисунке 1 представлено

распределение температуры на 50 горизонте слитка в расплаве без конвекции и со скоростью перемешивания 0,01 м/с и 0,1 м/с.

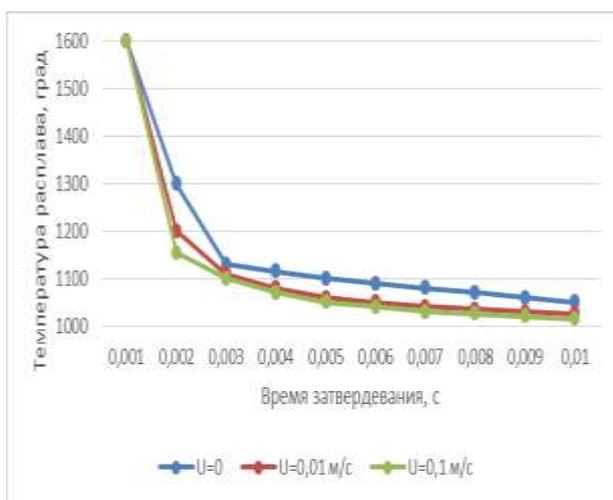


Рис.1. Распределение температуры слитка в зависимости от скорости перемешивания расплава

Как видно, только на начальном участке затвердевания (приблизительно до момента времени 0,002 с) наблюдается некоторое влияние перемешивания. В дальнейшем влияние перемешивания практически не сказывается, на распределение температуры в затвердевающем слитке.

**Выводы.** Исследования, проведенные в работе, показали, что фронт затвердевания продвигается по классическому закону корня квадратного. Учет гидродинамического фактора ускорил продвижение фронта затвердевания на 1% при скорости перемешивания 0,01 м/с и на 4% при скорости перемешивания 0,1 м/с. Таким образом, влияние динамического фактора незначительно влияет на кинетику затвердевания.

### Литература

1. Hydrodynamics and heat and mass transfer during formation of thin metal glass tape// Belousov V. V., Bodryaga V. V., Bondarenko V. I. , Bazdyreva Yu. A. and other - International Conference "Structural and Phase Transformations in Materials: Theory, Computer Modelling, and Experiment" 23–27 March 2017, Ekaterinburg, Russian Federation - 192 (2017) 012032, doi:10.1088/1757-899X/192/1/012032
2. Математическое моделирование формирования переохлажденного стального слитка. Постановка задачи // Баздырева Ю.А., Белоусов В.В., Бодряга В.В. Бондаренко В.И. и др. Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (11) 2018 - с. 185-191.
3. В.Т. Борисов Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости.- ДАН 1961, т. 136, № 3, с. 583-586
4. Повх И.Л. Техническая гидродинамика Л.: Машиностроение, 1969. 524 с.

5. Затвердевание металлов и металлических композиций// Белоусов В.В., Недопекин Ф.В., Хрычиков В.Е., Лейбензон В.А. и др.- Учебник, Наукова думка, Киев, 2009.- 412 с

### References

1. Hydrodynamics and heat and mass transfer during formation of thin metal glass tape// Belousov V. V., Bodryaga V. V., Bondarenko V. I. , Bazdyreva Yu. A. and other - International Conference "Structural and Phase Transformations in Materials: Theory, Computer Modelling, and Experiment" 23–27 March 2017, Ekaterinburg, Russian Federation - 192 (2017) 012032, doi:10.1088/1757-899X/192/1/012032
2. Mathematical modeling of the formation of a supercooled steel ingot. Formulation of the problem//Bazdyreva Ju.A., Bilousov V.V., Bodryaga V.V., Bondarenko V.I., Nedopekin F.V., Prohorenko S.P. Vesnik Lugansk Vladimir Dahl National University № 5 (11) 2018 - с. 185-191.
3. V.T. Borisov Crystallization of a binary alloy while maintaining stability. - DAN1961, t. 136, № 3, p. 583-586
4. Povkh IL Technical Hydrodynamics L.: Mechanical Engineering, 1969. 524 p.
5. Solidification of metals and metal compositions // Belousov V.V., Nedopekin F.V., Khrychikov V.E., Leibenzon V.A. and others. - Textbook, Naukova Dumka, Kiev, 2009.- 412 с

### Bazdyreva Ju.A., Bilousov V.V., Prohorenko S.F. EVALUATION OF THE EFFECT OF MIXING ON THE SOLIDIFICATION OF THE SUPERCOOLED MELT

*The article assesses the effect of circulating flows caused by forced convection on the solidification of a melt which is in a fixed chill. Studies show that only in the initial stage of solidification, some mixing effect is observed. The further influence of mixing practically does not affect the temperature distribution in the ingot body. The method of numerical implementation of the model shows that the hardening front proceeds according to the classical "square root" law, and taking hydrodynamic factors into account accelerates the pro-movement of the front somewhat. It is shown that the influence of the dynamic factor has an insignificant effect on the solidification kinetics of the melt.*

**Keywords:** supercooled melt, forced convection, solidification front, buoyancy force.

**Баздырева Юлия Андреевна** – аспирант кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии им. И.Л. Повха ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
E-mail: yliya\_bazdareva@mail.ru

**Белоусов Вячеслав Владимирович** – заведующий кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии им. И.Л. Повха ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», д.т.н., профессор  
E-mail: v.v.bilousov@gmail.com

**Прохоренко Светлана Филипповна** – старший научный сотрудник кафедры физики неравновесных

---

процессов, метрологии и экологии им. И.Л. Повха ГОУ  
ВПО «Донецкий национальный университет»  
E-mail: s.ph.prohorenko@mail.ru

**Bazdyreva Julia Andreevna** – post-graduate  
department of physics of nonequilibrium processes, metrology  
and ecology behalf of I.L. Povha SEI HPE “Donetsk National  
University”  
E-mail: yliya\_bazdareva@mail.ru

**Bilousov Vyacheslav Vladimirovich** – head.  
department of physics of nonequilibrium processes, metrology  
and ecology behalf of I.L. Povha SEI HPE “Donetsk National  
University”

E-mail: v.v.bilousov@gmail.com

**Prohorenko Svetlana Philippovna** - senior researcher  
department of physics of nonequilibrium processes, metrology  
and ecology behalf of I.L. Povha SEI HPE “Donetsk National  
University”

E-mail: s.ph.prohorenko@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 551.521.2

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ПО ЭЛЕМЕНТАМ РЕЛЬЕФА В УСЛОВИЯХ СУХИХ СТЕПЕЙ В ЗОНЕ НАБЛЮДЕНИЯ РОСТОВСКОЙ АЭС

Бураева Е.А., Кашаева Е.А., Пронина Е. В.

## DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS AND PLANTS BY RELIEF ELEMENTS IN CONDITIONS OF DRY STEPPES IN THE ROSTOV NPP OBSERVATION ZONE

Buraeva E.A., Kashhaeva E.A., Pronina E. V.

*Данная статья посвящена оценке содержания, особенностям накопления и переноса радионуклидов в системе почва-растения на территориях Ростовской области на территории Ростовской АЭС. В работе использованы данные радиоэкологической экспедиции 2017г. Показано, что в пределах элементарного квадрата  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{226}\text{Ra}$  варьирует до 10 раз в почвах и в растительности. Естественные радионуклиды  $^{40}\text{K}$  и  $^{232}\text{Th}$  имеют схожее поведение и в разных типах почвы и в растительности. При этом в точках с повышенным содержанием радионуклидов в почвах имеет место его пониженное содержание в растительности*

**Ключевые слова:** радионуклид, почва, растение, перенос, накопление, распределение, удельная активность.

**Введение.** В окружающей человека среде содержится множество естественных и искусственных радионуклидов, рассеянных в воздухе, воде и почве, излучение которых создает радиационный фон земли. Радиоактивность – явление самопроизвольного превращения одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или излучения [1].

Для мониторинга содержания и особенности миграции естественных и искусственных радионуклидов изучают объекты окружающей среды. Растительность широко используется в качестве биоиндикатора загрязненности окружающей среды не только радионуклидами, но и тяжелыми металлами. Из почвы в наземные растения радионуклиды могут переходить двумя способами: усвоение атмосферных аэрозолей через листья и соцветия, переход из почвы с помощью корневой системы.

Целью работы является изучение особенности накопления и переноса естественных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  и искусственного

$^{137}\text{Cs}$  в системе почва-растение, построение распределения данных радионуклидов в почвах и растительности в пределах элементарного квадрата местности и анализ полученных результатов

**Изложение основных материалов.** Для оценки влияния особенности микрорельефа территории на распределение радионуклидов в почвах и процессы переноса радионуклидов в системе почва-растения в 2017 году в степных регионах были отобраны образцы почв и растительной массы на контрольных участках КУ-3 и КУ-201, расположенных в Дубовском и Цимлянском районах соответственно.

Данные участки входят в 30-ти километровую зону наблюдения Ростовской АЭС. На КУ-3 распространены каштановые почвы, полынно-злаковая степь. Участок расположен на склоне (порядка 5%) к овражно-балочной системе. Участок КУ-201 расположен в пойме реки Дон, почвы – аллювиальные супесчаные под луговой растительностью.

Образцы почв и растений отбирались в период цветения основной массы растительности во второй половине июня. Отбирались на элементарных квадратах 10x10 м по сетке с шагом 2 м. почва отбиралась кернами в виде монолитов с линейными размерами примерно 10x15x15 см (глубина 0-10 см) вместе с растительной массой. Далее, растительная масса отделялась от почвы, отмывалась в проточной дистиллированной воде, высушивалась и измерялась на гамма-спектрометре. Разделения на соцветия, корневую и стеблевую части, а также по видовому составу не проводилось. Основной задачей данного эксперимента являлась оценка накопления и переноса радионуклидов в растительную массу.

**Результаты исследований.** Ниже, на рис. 1-3 приведены примеры распределения радионуклидов в почвах и растительной массе на КУ-3 и КУ-201 в

пределах элементарного квадрата 10x10 м с учетом микрорельефа местности.

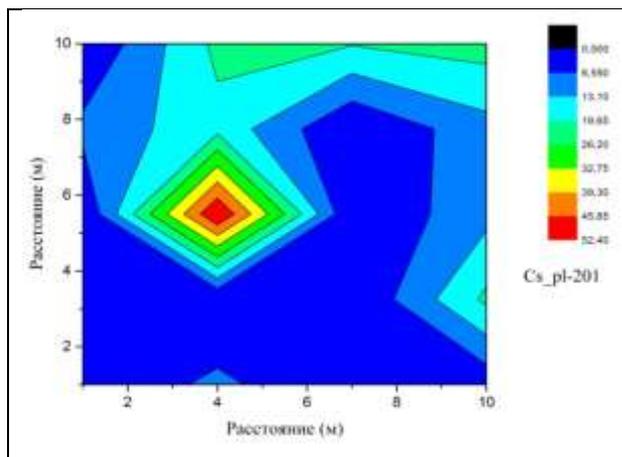
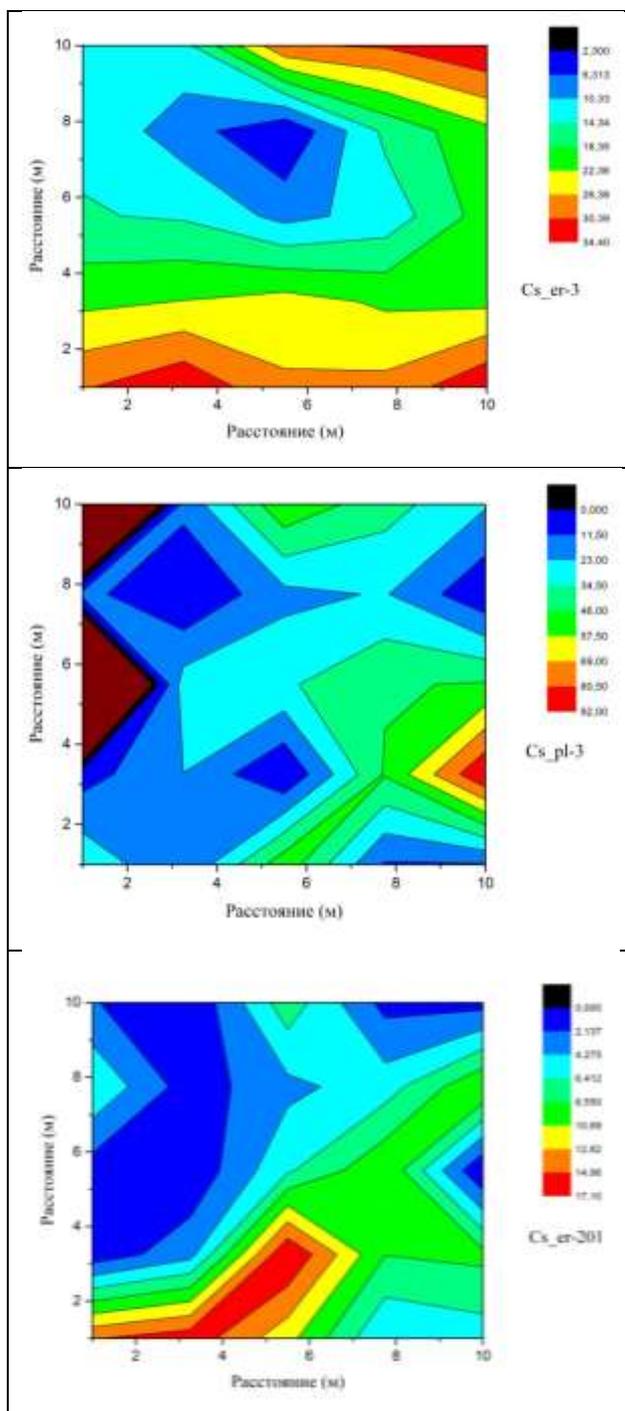
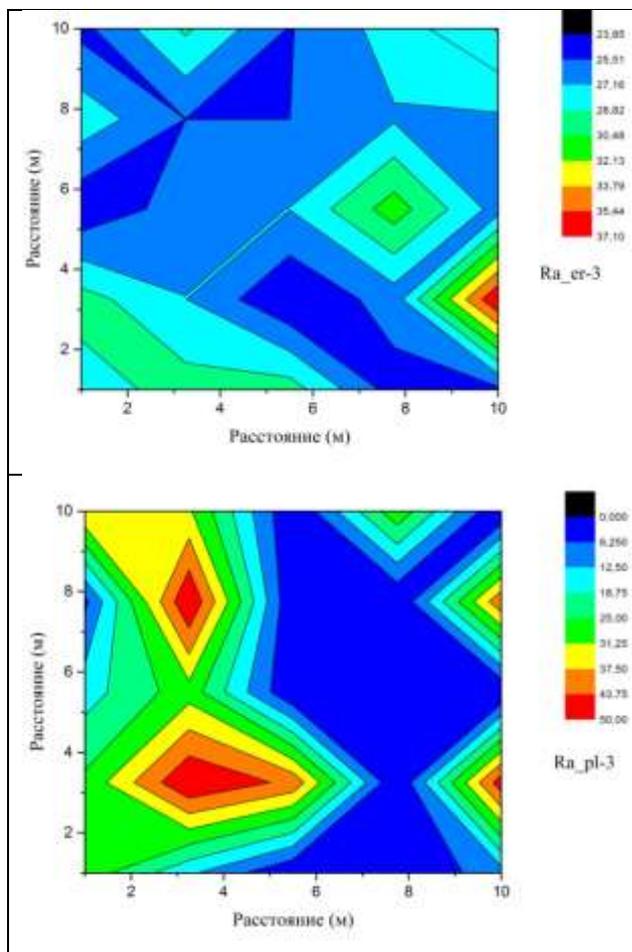


Рис. 1. Распределение удельной активности <sup>137</sup>Cs в каштановых (КУ-3) и аллювиально-луговых (КУ-201) почвах и в растениях в зоне наблюдения Ростовской АЭС

В распределении искусственного <sup>137</sup>Cs и в каштановых и в аллювиальных почвах (рис. 1) отмечается его достаточно широкая вариабельность. В пределах элементарного квадрата радиоцезий варьирует до 10 раз в почвах и в растительности. При этом в точках с повышенным содержанием радиоцезия в почвах имеет место его пониженное содержание в растительности.



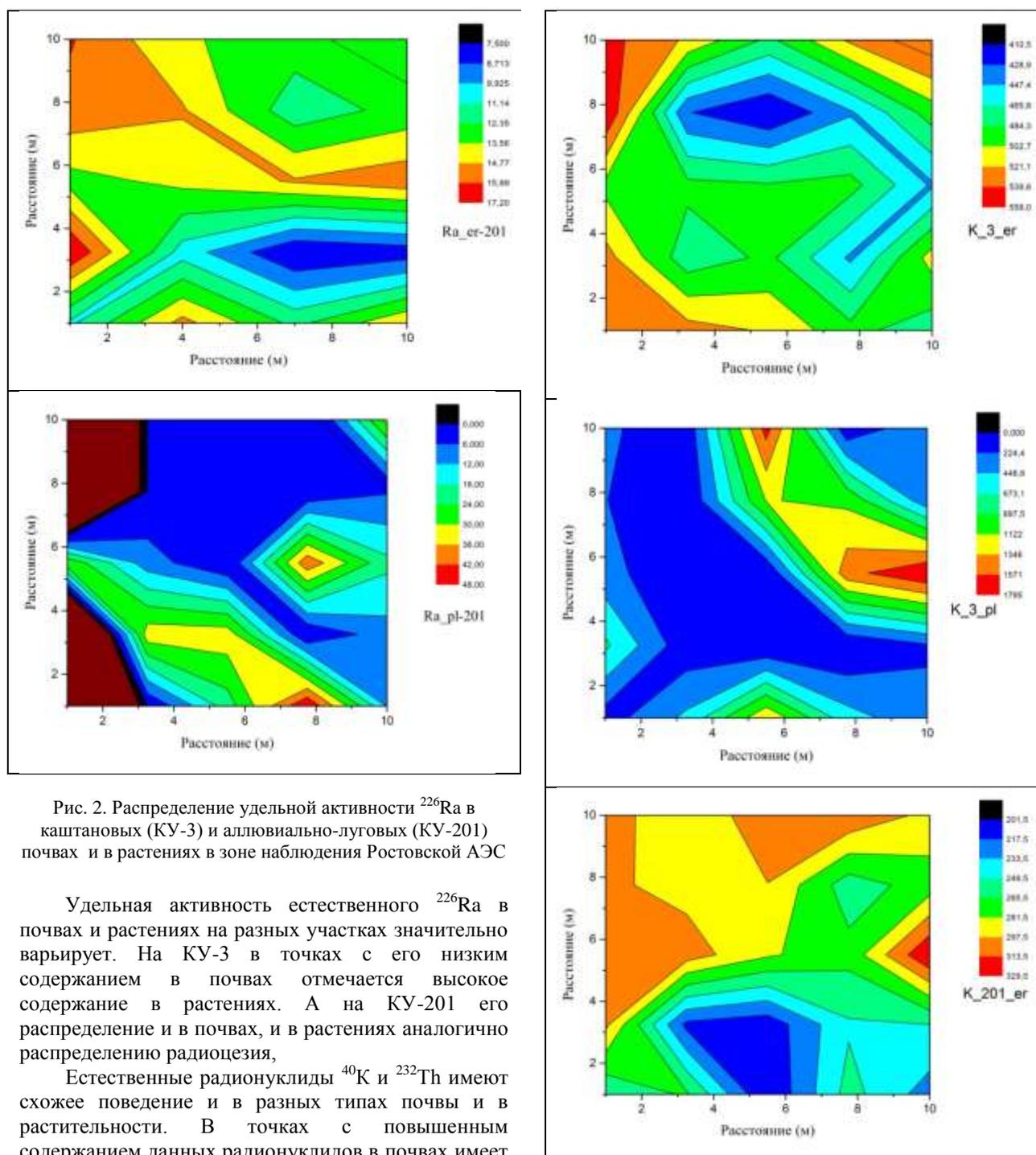


Рис. 2. Распределение удельной активности  $^{226}\text{Ra}$  в каштановых (КУ-3) и аллювиально-луговых (КУ-201) почвах и в растениях в зоне наблюдения Ростовской АЭС

Удельная активность естественного  $^{226}\text{Ra}$  в почвах и растениях на разных участках значительно варьирует. На КУ-3 в точках с его низким содержанием в почвах отмечается высокое содержание в растениях. А на КУ-201 его распределение и в почвах, и в растениях аналогично распределению радиоцезия,

Естественные радионуклиды  $^{40}\text{K}$  и  $^{232}\text{Th}$  имеют схожее поведение и в разных типах почвы и в растительности. В точках с повышенным содержанием данных радионуклидов в почвах имеет место их низкое содержание в растительной массе и наоборот. На Рисунке 2 представлено распределение удельной активности в исследуемых почвах.

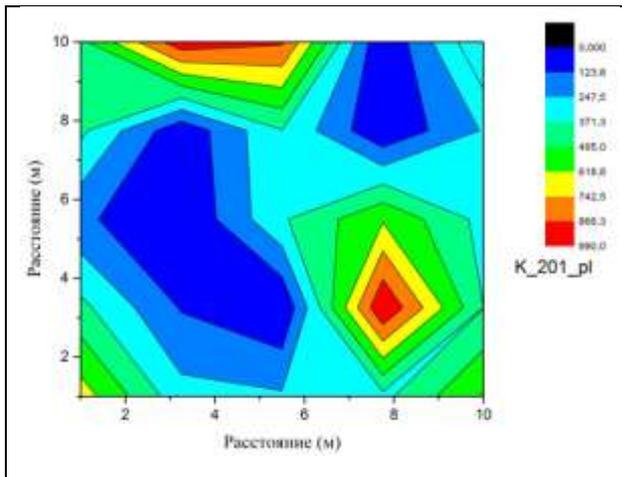


Рис. 3. Распределение удельной активности <sup>40</sup>K в каштановых (КУ-3) и аллювиально-луговых (КУ-201) почвах и в растениях в зоне наблюдения Ростовской АЭС

**Выводы** в данной работе проведен анализ степени накопления радионуклидов почвой и растительностью, построены диаграммы распределения <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K в пределах элементарного квадрата местности в почве и растительности. Представленные диаграммы наглядно показывают миграцию данных радионуклидов из каштановых и аллювиально-луговых почв в растительные объекты.

Стоит отметить, что мощные среднесуглинистые почвы обладают прочной структурой, большой влагоемкостью и водоудерживающей способностью и с глубоким залеганием горизонта скопления извести [2]. А в солонцеватых тяжелосуглинистых почвах при высыхании образуются твердые как камни глыбы, что препятствует поступлению радионуклидов в растительность [2].

Так же поступление радионуклидов в растительность может быть обусловлено процентным содержанием физической глины в верхних слоях почвы (дерновый горизонт, как правило, на исследуемых участках примерно 10-15 см). В среднесуглинистых и тяжелосуглинистых почвах степного типа почвообразования содержание физической глины составляет примерно 75-85% и выше, а в тяжелосуглинистых солонцевых почвах – 50-65% [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (проект №3.6439.2017/8.9, 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. Давыдов, М.Г. Радиозэкология: учебник для вузов. / М.Г. Давыдов [и др.]– Ростов-на-Дону: Феникс, – 2013. – 635 с.
2. Вальков В.Ф. Экология почв Ростовской области. – Ростов н/Д.:Изд-во СКНЦ ВШ, 1994. – 79 с.
3. Шейн, Е.В. Курс физики почв: Учебник. / Е.В. Шейн. // М.: Изд-во МГУ. — 2005. — 432с.

**Reference**

1. Davydov, M.G. Radiojekoologija: uchebnik dlja vuzov. / M.G. Davydov [i dr.]– Rostov-na-Donu: Feniks, – 2013. – 635 s.
2. Val'kov V.F. Jekologija pochv Rostovskoj oblasti. – Rostov n/D.:Izd-vo SKNC VSh, 1994. – 79 s.
3. Shein, E.V. Kurs fiziki pochv: Uchebnik. / E.V. Shein. // M.: Izd-vo MGU. — 2005. — 432s.

**Buraeva E.A., Kashhaeva E.A., Pronina E. V.**

**DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS AND PLANTS BY RELIEF ELEMENTS IN CONDITIONS OF DRY STEPPES IN THE ROSTOV NPP OBSERVATION ZONE**

*This article is devoted to the assessment of the content, features of accumulation and transfer of radionuclides in the soil system of a plant in the territories of the Rostov region in the territory of the Rostov NPP. It is shown that within the limits of the elementary square, <sup>137</sup>Cs and <sup>226</sup>Ra varies up to 10 times in soils and in vegetation. The natural ra-dionuclides <sup>40</sup>K and <sup>232</sup>Th have similar behavior in different types of soil and in vegetation. At the same time, in points with a high content of radionuclides in the soils, its content in vegeta-tion is low.*

*In paper, the analysis of the degree of accumulation of radionuclides by soil and vegetation was carried out, the distribu-tion diagrams of <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K within an elemen-tary square of the area in the soil and vegetation were constructed.*

**Keywords:** radionuclide, soil, plant, transfer, accumulation, distribution, specific activity.

**Бураева Елена Анатольевна** к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник НИИ Физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** buraeva\_elena@mail.ru

**Кашаева Елизавета Александровна**, лаборант кафедры технической физики, студент 1 курса магистратуры физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** lizakashaeva1997@gmail.com

**Пронина Екатерина Вячеславовна**, студент 1 курса магистратуры физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** ev\_pronina\_105@mail.ru

**Buraeva Elena Anatolievna**, PhD in Chemistry, associate professor, leading researcher of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** buraeva\_elena@mail.ru

**Kashchaeva Elizaveta Alexandrovna**, Laboratory Assistant, Department of Technical Physics, first year graduate student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** lizakashaeva1997@gmail.com

**Pronina Ekaterina Vyacheslavovna**, first year graduate student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don

**E-mail:** ev\_pronina\_105@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 551.521.2

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ АДЫГЕИ (МАЙКОПСКИЙ РАЙОН)

Бураева Е.А., Ширяева А.А., Кашаева Е.А.

## DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS OF ADYGEA (THE MAYKOP DISTRICT)

Buraeva E.A., Shiryayeva A.A., Kaschaeva E.A.

*Данная статья посвящена исследованию особенности распределения естественных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  и искусственного  $^{137}\text{Cs}$  в основных зональных и интразональных почвах Горной Адыгеи. В работе использовались данные радиоэкологических экспедиций с 2012 по 2017 годов. Работа выполнялась на кафедре технической физики физического факультета и в лаборатории радиоэкологических исследований отдела аналитического приборостроения НИИ физики Южного федерального университета. Показано, что средняя удельная активность естественных радионуклидов в почвах горной Адыгеи за шесть лет практически не изменяется. Незначительное уменьшение активности искусственного  $^{137}\text{Cs}$  может быть связано как с его естественным распадом, так и с латеральной и радиальной миграцией данного радионуклида в условиях сильно расчлененного рельефа.*

**Ключевые слова:** радионуклид, почва, накопление, распределение, удельная активность.

**Введение.** Радиоактивность представляет собой самопроизвольное превращение одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или излучения [1]. Она находится в окружающей среде человека: в почве, растениях, горных породах, атмосфере и т. д. [2].

Мониторинг естественных и искусственных радионуклидов, которые образуют радиационный фон, является важной частью безопасности жизнедеятельности. Для этого совершаются радиационные экспедиции, изучающие объекты окружающей среды [3].

Целью работы является изучение особенности распределения естественных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  и искусственного  $^{137}\text{Cs}$  в почвах, построение распределения данных радионуклидов в слое 0-15 см в горных почвах.

**Изложение основных материалов.** Для оценки влияния особенности микрорельефа территории на распределение радионуклидов в

почвах с 2012 по 2017 годах в горных районах были проведены радиоэкологические экспедиции и отобраны пробы почв. Модельной площадкой был выбран Майкопский район Республики Адыгеи со следующими типами почв: луговая, аллювиально-дерновая, бурая лесная, ранкер лесной.

Удельную активность радионуклидов определяли гамма-спектрометрическим методом, используя сцинтилляционный спектрометр «Прогресс-гамма». Время набора спектра не превышало 24 часа. Погрешность измерений удельной активности радионуклидов не более 15%.

**Результаты исследований.** Ниже, в таблице и на рисунках 1-4 представлены данные о содержании и распределении радионуклидов в почвах горной Адыгеи.

В распределении искусственного  $^{137}\text{Cs}$  в слое 0-15 см на примерах 2015 и 2017 годах в горных почвах (рис. 1) отмечается незначительное уменьшение активности радионуклида, которое может быть связано как с его естественным распадом, так и с латеральной и радиальной миграцией данного радионуклида в условиях сильно расчлененного рельефа.

Таблица 1

Средняя удельная активность радионуклидов

Год	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
	Средняя удельная активность, Бк/кг			
2012	25,9±2,3	31,0±3,0	396,4±36,6	44,1±3,9
2013	23,8±2,1	34,6±3,3	472,2±47,1	49,4±4,8
2014	30,8±2,9	33,1±2,7	427,2±40,7	30,7±2,7
2015	27,55±2,4	27,7±2,5	352,5±33,7	29,1±2,4
2016	24,0±1,8	24,0±2,1	480,1±44,8	36,1±3,6
2017	25,7±2,0	27,3±2,7	397,3±35,9	31,6±3,1

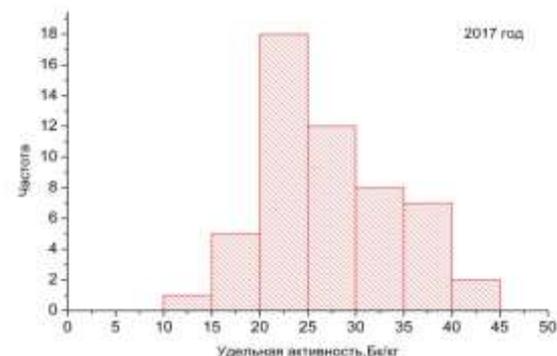
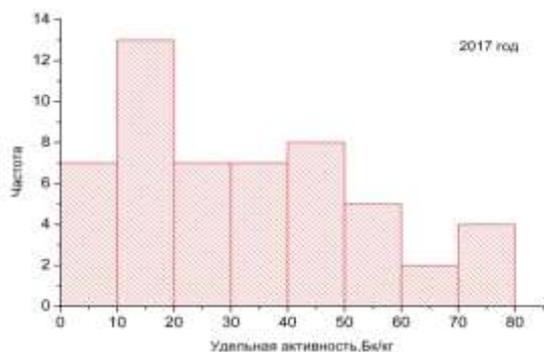
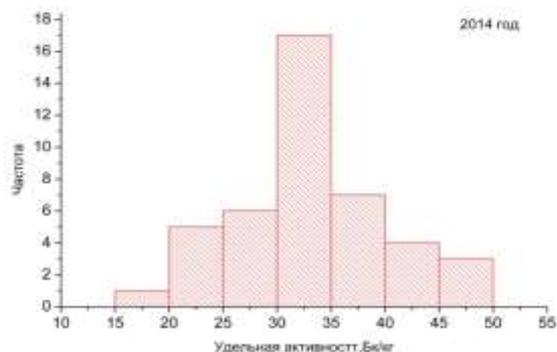
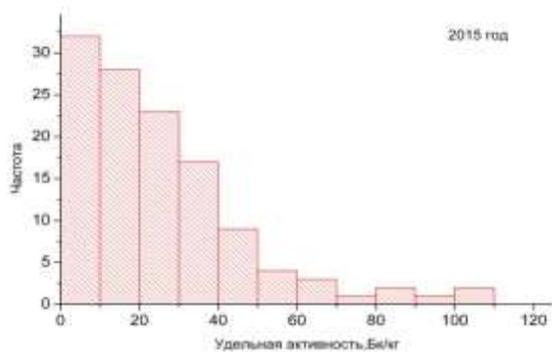


Рис.1. Распределение удельной активности <sup>137</sup>Cs в горных почвах (слой 0-15 см)

Рис.3. Распределение удельной активности <sup>232</sup>Th в горных почвах (слой 0-15 см)

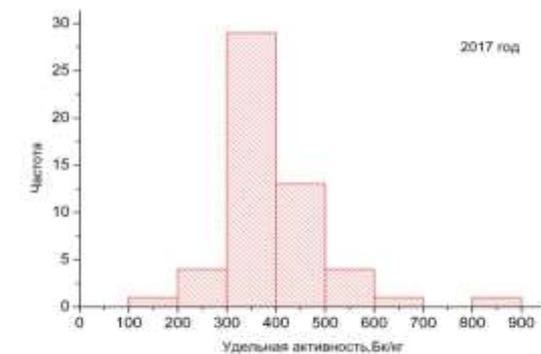
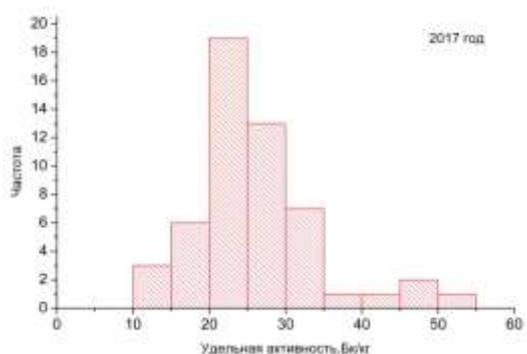
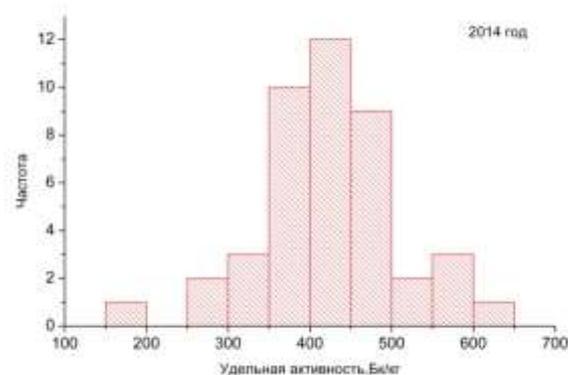
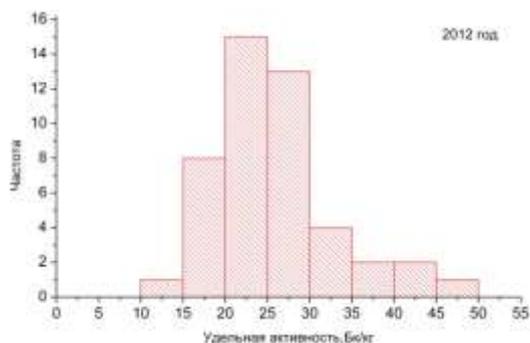


Рис. 2. Распределение удельной активности <sup>226</sup>Ra в горных почвах (слой 0-15 см)

Рис.4. Распределение удельной активности <sup>40</sup>Ka в горных почвах (слой 0-15 см)

Распределение удельной активности естественных радионуклидов (рис.2-4) стремиться к нормальному распределению Гаусса, из чего следует равномерное распределение в почвах Горной Адыгеи. В целом, можно отметить, что средняя удельная активность естественных радионуклидов в почвах горной Адыгеи за шесть лет практически не изменяется (табл.1).

**Выводы** в данной работе проведен анализ особенности распространения радионуклидов в почвах, построены диаграммы распределения  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  в слое 0-15 см в горных почвах.

Стоит отметить, что на территориях с сильно расчлененным рельефом местности, как правило, преобладает водная эрозия, происходит смыл и переотложение поллютантов (в том числе и радионуклидов) в понижения рельефа: ущельях, долинах и т.д. Горные регионы Республики Адыгея (Майкопский район) богаты ураносодержащими объектами, проводились разведка и добыча полезных ископаемых. В Майкопском районе Республики Адыгея, из штолен происходит вынос поллютантов в объекты окружающей среды. Вокруг штолен фиксируется повышенный фон гамма-излучения (порядка 0,4 мкЗв/ч снаружи и до 1,8 мкЗв/ч внутри).

В заключение необходимо отметить, что исследования особенности распределения радионуклидов в почвах территорий со сложным рельефом актуальны в области радиационной безопасности окружающей среды и позволяют решать задачи по особенностям миграции радионуклидов в наземных экосистемах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (проект №3.6439.2017/8.9, 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. Давыдов, М.Г. Радиоэкология: учебник для вузов. / М.Г. Давыдов [и др.] – Ростов-на-Дону: Феникс, – 2013. – 635 с.
2. Кузин А.М. Природный радиоактивный фон и его значение для биосферы земли – 1986
3. Бетенков, Н.Д. Радиоэкологический мониторинг: учеб. пособие / Н. Д. Бетенков. – Екатеринбург : Уральский университет, 2014. – 208 с.

#### References

1. Davydov, M.G. Radiojelogija: uchebnik dlja vuzov. / M.G. Davydov [i dr.]– Rostov-na-Donu: Feniks, – 2013. – 635 s.
2. Kuzin A.M. Prirodnyj radioaktivnyj fon i ego znachenie dlja biosfery zemli – 1986

3. Betenkov, N.D. Radioecological monitoring: studies. manual / N. D. Betenyov. - Ekaterinburg-Bourg: Ural University

#### **Buraeva E.A., Shiryaeva A.A., Kaschaeva E.A. DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS OF ADYGEA (THE MAYKOP DISTRICT)**

*This article is devoted to a research of feature of distribution of natural radionuclides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and simulated  $^{137}\text{Cs}$  in the main zone and intrazonal soils of Mountain Adygea. In work data of radio ecological expeditions from 2012 to 2017 were used. Work was performed at department of technical physics of physical faculty and in laboratory of radio ecological researches of department of analytical instrument making of scientific research institute of physics of Southern Federal University. It is shown that the average specific activity of natural radionuclides in soils of mountain Adygea in six years practically doesn't change. Insignificant decrease of activity simulated  $^{137}\text{Cs}$  can be bound both to its natural disintegration, and to lateral and radial migration of this radionuclide in the conditions of strongly partitioned relief.*

**Keywords:** radionuclide, soil, accumulation, distribution, specific activity.

**Бураева Елена Анатольевна**, к.х.н., доцент, в.н.с. НИИ физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

**E-mail:** buraeva\_elena@mail.ru

**Ширяева Анастасия Андреевна**, студент 2 курса физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**E-mail:** anastasia.shiryaeva00@mail.ru

**Кашаева Елизавета Александровна**, лаборант кафедры технической физики, студент 1 курса магистратуры физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**E-mail:** lizakashaeva1997@gmail.com

**Buraeva Elena Anatolievna**, PhD in Chemistry, associate professor, leading researcher of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don

**E-mail:** buraeva\_elena@mail.ru

**Shiryaeva Anastasia Andreevna**, second year student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don

**E-mail:** anastasia.shiryaeva00@mail.ru

**Kashchaeva Elizaveta Alexandrovna**, Laboratory Assistant, Department of Technical Physics, first year graduate student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don

**E-mail:** lizakashaeva1997@gmail.com

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 504.06

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ НУКЛИДОВ В ПОРОДНЫХ ОТВАЛАХ ШАХТ «БЕЛОРЕЧЕНСКАЯ И НИКАНОР-НОВАЯ»

Воробьев С.Г., Чаленко А.В.

## DETERMINATION CONTENT OF RADIOACTIVE NUCLIDES IN THE MINE «BELORECHENSKAYA AND NIKANOR-NOVAYA»

Vorobjov S.G., Chalenko A.V.

*Определен с помощью гамма-спектрометра спектральный состав  $\gamma$ -излучения образцов отвальных пород их удельная активность и удельная эффективная активность, установлен класс радиационных параметров отвалов.*

**Ключевые слова:** гамма-спектрометр, отвальная порода, удельная эффективная активность.

**Введение.** Характерной чертой Донбасса, его визитной карточкой являются терриконы угольных шахт. За 200 лет добычи угля в регионе их накопилось более 1500. Их высота достигает 100 м, углы откосов 45°, занимаемая площадь – десятки гектаров. Внешне они похожи на пирамиды. Но если последние пришли к нам как памятники древней старины, то терриконы – объекты техногенной опасности. Они пылят, горят, подвергаются размыву, являются источниками радиоактивности, под их отсыпку отводятся плодородные земли [1-3].

С геохимической точки зрения ландшафты, на которых располагаются терриконы, являются азональными, так как они в отличие от степных кальциевых ландшафтов являются сернокислыми, что в природных условиях характерно только для вулканических районов. Отсюда образование щелочных геохимических барьеров, загрязнение значительных территорий, прилегающих к отвалу, кадмием, цинком, медью, кобальтом, радием, ураном, свинцом и т.д. [4-5].

Для того чтобы дать достоверную оценку о состоянии окружающей среды, шахтных отвалов, необходимо провести радиационный мониторинг.

**Цель работы** – провести спектрометрическое исследование отвалов шахт «Белореченская» и «Никанор-Новая»

### Основные задачи исследований:

- ✓ определить с помощью гамма-спектрометра спектральный состав  $\gamma$ -излучения образцов породы шахт;
- ✓ вычислить удельную эффективную активность (УЭА) образцов породы шахт;

✓ сравнить полученные данные с нормами радиационной безопасности.

Объект исследования – порода отобранная на отвалах шахт «Белореченская» (рис.1) и «Никанор-Новая» (рис.2).



Рис.1. Породный отвал шахты «Белореченская»



Рис.2. Породный отвал шахты «Никанор-Новая»

Для решения поставленных задач был использован сцинтилляционный метод регистрации

гамма-излучения. 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. 3).



Рис.3. Схема сцинтилляционного гамма-спектрометра

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. 4).

Для уменьшения фона детектор был окружен свинцовой защитой толщиной 2,5 см. (рис. 5).



Рис.4. Спектрометр гамма-излучения «РИТМ-С»



Рис.5. Детектор гамма –спектрометра и его защита

Образцы терриконов (рис. 6), 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).



Рис. 6. Отбор образцов породы отвала

Исследуя отобранные образцы отвалов шахт «Белореченская» и «Никанор-Новая» спектрометрической установкой «РИТМ-С» на наличие у нее естественных радионуклидов и других источников гамма-излучения, в полученных спектрах были обнаружены пики  $\text{Ra}^{226}$ ,  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{K}^{40}$ .

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 табл. 1.

$A_{\text{эфф}}$  – удельная эффективная активность.

Точки отбора. 1 – вершина отвала, 2 – середина ближе к вершине отвала, 3 – середина ближе к основанию отвала, 4 – основание отвала.

Для сравнения результатов эксперимента, было проведено спектрометрическое исследование почвы, расположенной возле корпуса №11 Луганского национального университета имени Владимира Даля, удельная эффективная активность почвы составила 238.6 Бк/кг.

Таблица 1  
Значения удельной эффективной активности образцов породы отвалов шахт «Белореченская» и «Никанор-Новая»

Отвал шахты «Белореченская»		Отвал шахты «Никанор-Новая»	
Точки отбора	A <sub>эфф</sub> , Бк/кг	Точки отбора	A <sub>эфф</sub> , Бк/кг
1	314	1	431
2	318,5	2	446,9
3	318,5	3	448,6
4	340	4	515

Для сравнения результатов эксперимента, было проведено спектрометрическое исследование почвы, расположенной возле корпуса №11 Луганского национального университета имени Владимира Даля, удельная эффективная активность почвы составила 238,6 Бк/кг.

#### Выводы.

1. Удельная эффективная активность образцов породы отвала шахты «Белореченская» не превышает допустимое значение для строительных материалов, используемых в строительстве общественных и жилых объектов (I класс радиационных параметров  $A_{эфф} < 370$  Бк/кг), составляет в пределах 314-340 Бк/кг. Присутствие изотопа  $Cs^{137}$  в исследованных образцах не обнаружено. Превышение над гамма-фоном обусловлено содержанием в образцах  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$ ,  $K^{40}$ . Таким образом, порода отвала шахты «Белореченская» радиационно безопасна и пригодна для всех видов строительства без ограничений.

2. Из представленных данных следует, что образцы породы шахты «Никанор-Новая» относятся к 2 классу радиационных параметров (удельная эффективная активность естественных радионуклидов в них в пределах от 370 до 740 Бк/кг), т.е. радиационно безопасны и пригодны для материалов, используемых в дорожном строительстве в пределах территории населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также при возведении производственных сооружений.

2. Сравнивая значения удельной эффективной активности образцов отвалов и почвы, можно сделать вывод, что количество естественных радионуклидов, находящихся в отвалах, значительно выше к его значениям в почве, отобранной возле университета.

#### Литература

1. Закруткин В.Е., Гибков Е.В. Техногенные геохимические потоки угледобывающих районов и их влияние на окружающую среду (на примере Донецкого бассейна) // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2016. № 3 (190). С. 66-71.
2. Зубова Л.Г., Зубов А.Р., Харламова А.В., Воробьев С.Г., Макаришина Ю.И., Буныченко В.В. Терриконы. Луганск: Ноулидж, 2015. 712 с.
3. Девятова А.Ю. Газофазные выбросы в атмосферу при горении угля // Изв. вузов. Горн. журн. 2013. № 5. С. 29-34.
4. Смирный М.Ф. Экологическая безопасность терриконовых ландшафтов Донбасса: Монография / М.Ф.

Смирный, Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов. – Луганск: изд-во ВНУ им. В. Даля, 2006. – 232 с.

5. Смирный М.Ф. Классификация отвалов угольных шахт Донбасса по их техногенной опасности / М.Ф. Смирный, Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов и др. // Экология. Сборник научных трудов. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2005. – № 1 (3). – С. 88–94.

#### References

1. Zakrutkin V.E., Gibkov E.V. Tekhnogennye geokhimicheskie potoki ugledobyvayushchikh raionov i ikh vliyaniye na okruzhayushchuyu sredyu (na primere Donetskogo basseina) [Technogenic geochemical flows of coal-mining regions and their impact on the environment (on the example of the Donetsk basin)]. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Estestv. nauki. 2016, No. 3 (190), pp. 66-71.
2. Zubova L.G., Zubov A.R., Kharlamova A.V., Vorob'ev S.G., Makarishina Yu.I., Bunyachenko V.V. Terrikony [Terrics]. Lugansk: Noulidzh, 2015, 712 p.
3. Devyatova A.Yu. Gazofaznye vybrosy v atmosferu pri gorenii uglya [Gasphase emissions into the atmosphere during coal combustion]. Izv. vuzov. Gorn. zhurn. 2013, № 5, pp. 29-34.
4. Smirnyj M.F. Ehkologicheskaya bezopasnost' terrikonovykh landshaftov Donbassa: Monografiya / M.F. Smirnyj, L.G. Zubova, A.R. Zubov. – Lugansk: izd-vo VNU im. V. Dallya, 2006. – 232 s.
5. Smirnyj M.F. Klassifikaciya otvalov ugol'nykh shaht Donbassa po ih tekhnogennoj opasnosti / M.F. Smirnyj, L.G. Zubova, A.R. Zubov i dr. // EHkologiya. Sbornik nauchnykh trudov. – Lugansk: VNU im. V. Dallya, 2005. – № 1 (3). – S. 88-94.

Vorobjov S.G., Chalenko A.V.

#### DETERMINATION CONTENT OF RADIOACTIVE NUCLIDES IN THE MINE «BELORECHENSKAYA AND NIKANOR-NOVAYA»

*Determined using a gamma spectrometer the spectral composition of  $\gamma$ -sample dump radiation its specific activity and specific effective activity of the class set of radiation parameters of sample dump.*

**Key words:** gamma-spectrometer, sample dump, the specific effective activity.

**Воробьев Сергей Германович** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики Луганского национального университета имени Владимира Даля  
**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики Луганского национального университета имени Владимира Даля  
**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Vorobjov Sergey** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University  
**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Chalenko Anzhelika** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University  
**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

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

Статья подана 15.04.2019

УДК 546.26-162

**ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ РАССЛОЕНИЕМ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В ТРЕТ-БУТАНОЛЕ****Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Глазунова В.А.,  
Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.****PRODUCTION OF THE FEW-LAYER GRAPHENE PARTICLES FROM THERMALLY EXPANDED GRAPHITE IN TERT-BUTANOL****Davydova A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Glazunova V.A.,  
Burhovetskiy V.V., Vdovichenko A.N. Savoskin M.V.**

*Методом расслоения в спиртах под действием ультразвука предварительно терморасширенного нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, были получены малослойные графеновые частицы. Изучена седиментационная устойчивость полученных таким образом суспензий графеновых частиц, которая увеличивается в ряду спиртов: метиловый > этиловый > изопропиловый > бензиловый ≥ трет-бутиловый. Установлено, что углеродные наночастицы лучше диспергируются в менее полярных спиртах. Микроструктура и морфология малослойных графеновых частиц, образующихся при расслоении терморасширенного графита в трет-бутиловом спирте, исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что толщина полученных наночастиц варьирует от 4 до 5 атомарных слоев.*

**Ключевые слова:** малослойные графеновые частицы, терморасширенный графит, просвечивающая электронная микроскопия.

**Введение.** Благодаря своим уникальным свойствам углеродные наноструктуры, в частности, малослойные графеновые частицы приобретают всё большую популярность. Высокая удельная поверхность, прочность, тепло- и электропроводность таких наночастиц открывает большие перспективы их использования в различных областях науки и техники. Разработка новых подходов к синтезу подобных нанообъектов является актуальной. Причем, интерес представляют как однослойные структуры, так и материалы, состоящие из 2-10 графеновых слоев [1, 2, 3]. В настоящее время существует достаточно много методов получения углеродных наночастиц [4, 5], одним из которых является метод расслоения материалов, в структуре которых содержатся графеновые слои [1], – графит, терморасширенный графит (ТРГ), соединения интеркалирования графита, оксид графита, фторид графита,

углеродные нанотрубки – в жидкой среде под действием ультразвука. Данный подход открывает перспективу получения как малослойных, так и однослойных графеновых частиц и является наиболее вероятным методом коммерческого производства графена и графеноподобных частиц в области пилотных и промышленных технологий [6].

В данной работе представлены результаты исследования малослойных графеновых частиц, полученных путем расслоения терморасширенного графита в трет-бутаноле под действием ультразвука. В качестве источника для получения терморасширенного графита использовали нитрат графита, стабилизированный последовательным соинтеркалированием этилформиатом и уксусной кислотой.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56 %. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01 %.

Синтез соединения соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) проводили в термостатируемом реакторе при 20 °С. К навеске графита ГТ-1 добавляли 98 % азотную кислоту и перемешивали смесь в течение 10 мин. Затем обрабатывали нитрат графита последовательно двумя соинтеркалантами в равных по объему количествах.

Полученный продукт отфильтровывали и количественно переносили в чашку Петри, выдерживали на воздухе до постоянной массы при 20 °С. Расходы дымящей азотной кислоты и соинтеркаланта составляли 0,6

$\text{см}^3$  и  $6 \text{ см}^3$  на 1 г исходного графита, соответственно.

Коэффициент вспучивания ССНГ определяли с использованием ударного режима нагрева. В предварительно разогретую до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  муфельную печь (Fisher Scientific Isotemp® Model 650 Programmable Muffle Furnace) вносили в кювете из нержавеющей стали навеску соединения соинтеркалирования массой 0,2 г и выдерживали в течение 120 с. Затем кювету со вспученным графитом извлекали из печи, содержимое переносили в мерный цилиндр и измеряли объем полученной графитовой пены. Коэффициент вспучивания образца определяли как среднее арифметическое трех параллельных измерений из соотношения (1):

$$K_V = \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где  $K_V$  – коэффициент вспучивания,  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $V$  – объем графитовой пены,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса исходного анализируемого образца, г.

Морфологию поверхности исходного графита, ССНГ и ТРГ на его основе исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM – 6490LV (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение – 10, 20 кВ, сила тока –  $0,3 \dots 3,0 \cdot 10^{-10}$  А, увеличение –  $\times 40 \dots \times 20000$ , контраст во вторичных (SEI) и отраженных (обратно рассеянных) (BEI) электронах. Образцы наносились на специальную подложку из двустороннего углеродного скотча. Остатки порошка, не приклеившегося к подложке, удаляли при помощи струи воздуха. Затем образцы помещали в колонну микроскопа для проведения исследований.

Изучение микроструктуры и морфологии малослойных графеновых частиц, ТРГ и исходного графита проводили с помощью микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Образцы для микроскопии формировали на покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии наночастиц в *трет*-бутиловом спирте на сетку или нанесением ее с помощью ультразвукового распылителя. Изображение в виде негативов фиксировали на фотопленку фирмы «AGFA» (CAMERA SE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED). Размеры негатива составляют  $70 \times 55$  мм. После проявления и сушки негативы оцифровывали при помощи сканера CanoScan 8800F (Canon). Межплоскостное расстояние ( $d$ , Å) определяли по картине электронной дифракции. Расчет вели по формуле (2):

$$d = \frac{2L\lambda}{D}, \quad (2)$$

где  $D$  – диаметр кольца, мм,  $L$  – эффективная длина камеры, мм,  $\lambda$  – длина волны электронов, Å,  $2L\lambda$  – постоянная прибора ( $41,93 \text{ мм} \cdot \text{Å}$ ).

**Обсуждение результатов.** Ранее нами было установлено, что модификация нитрата графита органическими соединениями приводит как к его дополнительной стабилизации, так и к значительному увеличению способности к термическому расширению [7, 8]. В качестве исходного материала для получения малослойных графеновых частиц использовали терморасширенный графит, полученный из нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (1 : 1). Исследование морфологии поверхности графита и ССНГ выполнено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Типичные СЭМ-микрофотографии образцов графита и его тройного соединения соинтеркалирования при различном увеличении представлены на рисунке 1. СЭМ-микрофотографии образцов иллюстрируют слоистую структуру, как исходного графита, так и ССНГ. При небольшом увеличении внешний вид частиц ССНГ (рис. 1 – в) мало отличается от исходного графита (рис. 1 – а). Однако при большем увеличении видно, что исходный графит (рис. 1 – б) более гладкий и компактный в отличие от ССНГ (рис. 1 – з). Отдельные частицы тройного ССНГ, высушенные на воздухе при комнатной температуре ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), демонстрируют вспученную структуру без дополнительной термообработки (рис. 1 – в, з). Очевидно, что в процессе синтеза и высушивания такого ССНГ происходит так называемое химическое или реагентное вспучивание. Это открывает перспективы использования ССНГ для получения ТРГ и наночастиц на его основе.

Терморасширенный графит на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой получен в ударном режиме нагрева при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Коэффициент вспучивания ССНГ, определенный в этих условиях, составил  $380 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . СЭМ-микрофотографии образцов ТРГ представлены на рис. 1 - д, е. Ширина видимых пор в частицах ТРГ варьирует от 0,5 до 50 мкм. Полученный таким образом ТРГ использовали далее в качестве источника углеродных наночастиц.

Для выбора дисперсионной среды была изучена седиментационная устойчивость суспензий углеродных наночастиц, полученных расслоением ТРГ под действием ультразвука в различных спиртах. Время ультразвуковой обработки составляло 1 час. Наличие в дисперсии значительного количества коллоидных малослойных графеновых частиц подтверждается наблюдением эффекта Тиндаля при прохождении лазерного луча через дисперсию. Оценку седиментационной устойчивости полученных суспензий проводили визуально. В зависимости от природы дисперсионной среды их устойчивость увеличивается в ряду спиртов следующим образом:

метиловый > этиловый > изопропиловый > бензиловый ≥ трет-бутиловый. Это является косвенным подтверждением того, что полученные

малослойные графеновые частицы не содержат функциональных групп и поэтому лучше диспергируются в менее полярных растворителях.

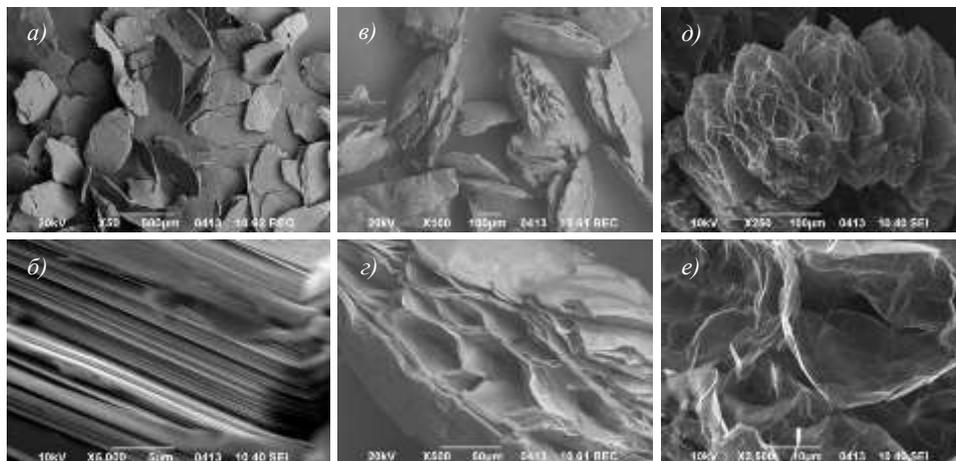


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии исходного графита (а, б), нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиадом и уксусной кислотой (в, з) и терморасширенного графита на основе этого ССНГ (д, е)

Дальнейшие исследования проводили для малослойных графеновых частиц, полученных расслоением ТРГ в трет-бутаноле под действием ультразвука. Общая схема получения наночастиц представлена на рис. 2.

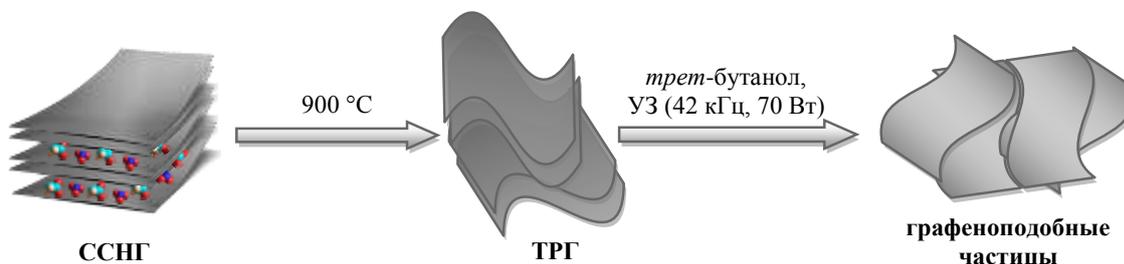


Рис. 2. Схема получения малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутаноле под действием ультразвука

Микроструктуру и морфологию полученных наночастиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На микрофотографии, представленной на рис. 3, видны графеноподобные частицы, которые дают четкие рефлексы гексагональной структуры. Анализ микрофотографии показывает, что полученные наночастицы представляют собой малослойные графены, плоскостные размеры которых достигают нескольких десятков микрометров. Известно [9], что соотношение интенсивностей рефлексов внутреннего ( $I_1$ ) и внешнего круга ( $I_2$ ) микроэлектроннограмм можно использовать для

определения толщины исследуемой частицы. Для монослоя графена соотношение интенсивностей –  $I_1/I_2 > 1$ , для двухслойных частиц –  $I_1/I_2 < 1$ , а для частиц, состоящих из трех и более графеновых слоев –  $I_1/I_2 = 1$ . В нашем случае интенсивности рефлексов внешней и внутренней окружности на соответствующей микроэлектроннограмме совпадают. Детальный анализ электронограммы показал, что толщина полученных наночастиц варьирует от 4 до 5 атомных слоев. При высыхании таких наночастиц на аморфной углеродной подложке их структура не меняется.

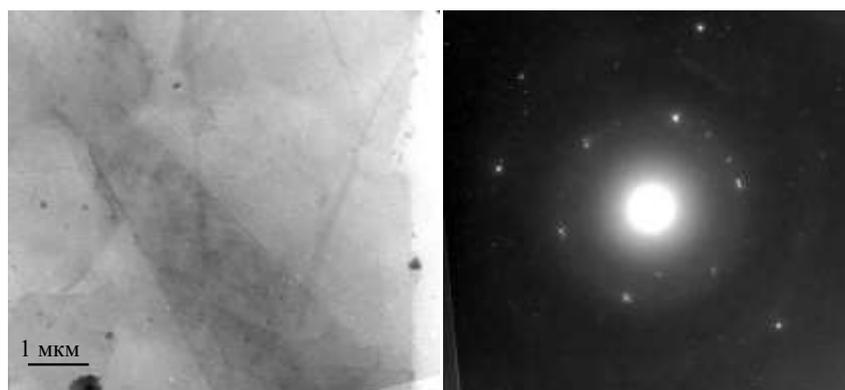


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография и электронограмма малослойных графеновых частиц, полученных расслоением терморасширенного графита в *трет*-бутаноле

Для интерпретации микроэлектронограммы полученных малослойных графеновых частиц её сравнивали с микроэлектронограммами исходного графита (рис. 4 – *а*) и ТРГ, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (рис. 4 – *б*). Экспериментальные межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле (2) сравнивали с теоретическими данными [10]. На соответствующих микроэлектронограммах исходного графита и ТРГ видны яркие окружности с достаточно большим количеством размытых точечных рефлексов, при этом интенсивности внешнего и внутреннего круга совпадают. Данный факт позволяет предположить наличие

многослойной и недостаточно упорядоченной структуры.

Известно, что для гексагональной решетки определяющими являются плоскости (*100*) и (*110*). Из таблицы 1 видно, что полного соответствия между экспериментальными и литературными данными нет. Вероятно, это связано с особенностями исследуемого образца графита. Результаты сравнительного анализа межплоскостных расстояний ТРГ и малослойных графеновых частиц показал, что при расслоении ТРГ в спирте наблюдается уменьшение величины *d* для плоскости (*100*).

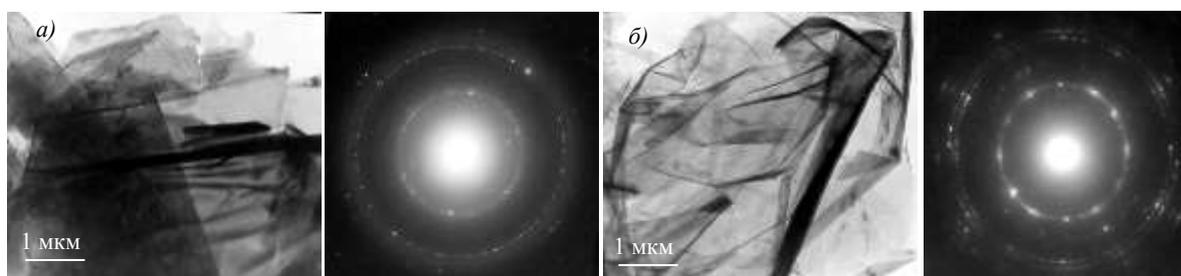


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии и микроэлектронограммы *а*) исходного графита и *б*) терморасширенного нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой

Таблица 1

Сравнительный анализ межплоскостных расстояний образцов графита, ТРГ, и полученных графеновых частиц по данным микроэлектронограмм

Образец	<i>d</i> ( <i>hkl</i> ), Å		
	<i>100</i>	<i>110</i>	<i>105</i>
Графит [10]	2,134	1,232	1,133
ГТ-1	2,118	1,181	1,133
ТРГ	2,103	1,181	1,133
Полученные графеновые частицы	2,097	1,181	-

**Выводы.** Таким образом, в соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии установлено образование малослойных графеновых частиц при расслоении терморасширенного нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, в *tert*-бутаноле под действием ультразвука. Представленный подход к получению углеродных наночастиц может быть положен в основу промышленных технологий для создания новых материалов с улучшенными свойствами.

#### Л и т е р а т у р а

1. Rao C.N.R., Sood A.K., Voggu R. [et al.] Some novel attributes of graphene // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1. P. 572 – 580.
2. Jang B., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review // *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 5092 – 5101.
3. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С. [и др.] Графен: Химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии.* 2011. Т. 80, № 8. С. 784 – 804.
4. Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P. [et al.] Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds. *Carbon.* 2007. Vol. 45. P. 2797 – 2800.
5. Xin Y., Sun B., Zhu X. [et al.] Carbon nanoparticles production by pulsed discharge in liquid alcohol // *Vacuum.* 2018. Vol. 151. P. 90 – 95.
6. Arao Y., Mori F., Kubouchi M. Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation // *Carbon.* 2017. Vol. 118. P. 18 – 24.
7. 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. P. 1127 – 1131.
8. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. [et al.] Stabilization of Graphite Nitrate by Intercalation of Organic Compounds // *Theor. and Exper. Chem.* 2004. Vol. 40. P. 92 – 97.
9. Lee Z., Jeon K.-J., Dato A. [et al.] Direct Imaging of Soft-Hard Interfaces Enabled by Graphene // *Nano Letters.* 2009. Vol. 9, № 9. P. 3365 – 3369.
10. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>

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

1. Rao C.N.R., Sood A.K., Subrahmanyam K.S., Voggu R. Some novel attributes of graphene // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, Vol. 1, pp. 572 – 580.
2. Jang B., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review // *J. Mater. Sci.*, 2008, Vol. 43, pp. 5092 – 5101.
3. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Kim S.J., Fedorov V.E. Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification. [Russian Chemical Reviews](#), 2011, Vol. 80, No 8, pp. 751 – 770.
4. Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P., Lazareva N.I., Konstantinova T.E., Barsukov I.V., Prokofiev I.G. Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds. *Carbon*, 2007, Vol. 45, pp. 2797 – 2800.

5. Xin Y., Sun B., Zhu X., Yan Z., Zhao X., Sun X. Carbon nanoparticles production by pulsed discharge in liquid alcohol. *Vacuum*, 2018, Vol. 151, pp. 90 – 95.

6. Arao Y., Mori F., Kubouchi M. Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation // *Carbon*, 2017, Vol. 118, pp. 18 – 24.

7. 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.

8. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D., Vaiman G.E., Vovchenko L.L., Popov A.F. Stabilization of Graphite Nitrate by Intercalation of Organic Compounds // *Theor. and Exper. Chem.*, 2004, Vol. 40, pp. 92 – 97.

9. Lee Z., Jeon K.-J., Dato A., Erni R., Richardson T.J., Frenklach M., Radmilovic V. Direct Imaging of Soft-Hard Interfaces Enabled by Graphene // *Nano Letters*, 2009, Vol. 9, No. 9, pp. 3365 – 3369.

10. Crystallographic Database for Minerals and Their Structural Analogues. Available at: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>

**Davydova A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Vdovichenko A.N. Savoskin M.V.**

#### PRODUCTION OF THE FEW-LAYER GRAPHENE PARTICLES FROM THERMALLY EXPANDED GRAPHITE IN *TERT*-BUTANOL

*The method of few-layer graphene particles obtaining by sonication of pre-thermally expanded graphite nitrate (TEG), cointercalated with ethyl formate and acetic acid in liquid media was tested. The duration of ultrasonic treatment (42 kHz, 70 W) was 1 h. The formation of few-layer graphene particles was confirmed by transmission electron microscopy. It was shown that obtained few-layer graphenes do not contain functional groups and their surface is fully reduced, and therefore they are better dispersed in less polar solvents. The sedimentation stability of the as-prepared few-layer graphene suspensions increases in a series of alcohols: methanol > ethanol > isopropanol > phenylmethanol ≥ tert-butanol. The microstructure and morphology of obtained few-layer graphenes were investigated by transmission electron microscopy. It was shown the obtained few-layer graphene particles consists of 4-5 atomic graphene layers.*

**Keywords:** few-layer graphene particles, thermally expanded graphite, transmission electron microscopy

**Давыдова Алина Александровна** младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»  
**E-mail:** ww-52007@yandex.ru

**Davydova Alina** Alexandrovna junior research fellow Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»  
**E-mail:** ww-52007@yandex.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

**Вдовиченко Александр Николаевич** кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам. директора по науке ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии 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

**Савоськин Михаил Витальевич** кандидат химических наук, старший научный сотрудник, директор ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии 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

**Берестнева Юлия Васильевна** кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биотехнологий ФГБНУ «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук»

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

**Berestneva Yuliya Vasilievna** candidate of chemical sciences, senior *research fellow of biotechnology laboratory* Federal State Budget Scientific Institution "Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences"

**E-mail:** berestnevayuv@mail.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

**Бурховецкий Валерий Викторович** научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»

**E-mail:** val-bur@ukr.net

**Burhovetskiy Valerij Viktorovich** *research fellow* Public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin»

**E-mail:** val-bur@ukr.net

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 534.213

## ЭЛЕМЕНТЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ

Белик Т.В., Тимченко В.И., Данилов В.В.

### ELEMENTS OF THE AUTOMATED SCIENTIFIC RESEARCH SYSTEM OF THE SPEED AND DROP OF ELASTIC VIBRATIONS

Belik T.V., Timchenko V.I., Danilov V.V.

*Предложена структура автоматизированной системы научных исследований в области акустики, в частности, по измерению скорости и затухания упругих волн в твердом теле. Приведен алгоритм ее работы и отдельные схмотехнические решения ее элементов.*

**Ключевые слова:** электроакустический преобразователь, зондирующие радиопульсы, эхо-сигналы, акустооптические параметры, скорость упругих волн, затухание упругих колебаний

**Введение.** Создание автоматизированных систем научных исследований повышает эффективность и производительность экспериментов, сокращает сроки обработки исследовательской информации, открывает пути к получению качественно новых результатов [1, 2].

Исследования распространения акустических колебаний в материалах, находящихся в моно-, поликристаллическом и стеклообразном состоянии позволяет получить информацию о взаимодействии точечных дефектов с дислокациями и параметрами их диффузии вдоль дислокаций, о поведении микродефектов, таких как поры, микротрещины, включения различных фаз и т.д. [3]. Особенно эффективны такие исследования при выборе материалов для устройств функциональной электроники [4], например, акустоэлектроники, акустооптики, оптоэлектроники и др. Основу таких исследований составляют акустические методы, основанные на измерении скорости и затухания упругих колебаний. Широко известны: акустооптический метод, использующий дифракцию света на ультразвуке и пригодный только для оптически прозрачных сред, и импульсный, пригодный для любых сред и обеспечивающий более высокую точность измерения [5,6].

Импульсный метод впервые использовал С. Я. Соколов для ультразвуковой дефектоскопии применительно к распространению ультразвука в металлах и диэлектриках [7].

**Основной текст.** Предлагаемая структура автоматизированной системы научных исследований по измерению скорости и затухания упругих колебаний показана на рис. 1.

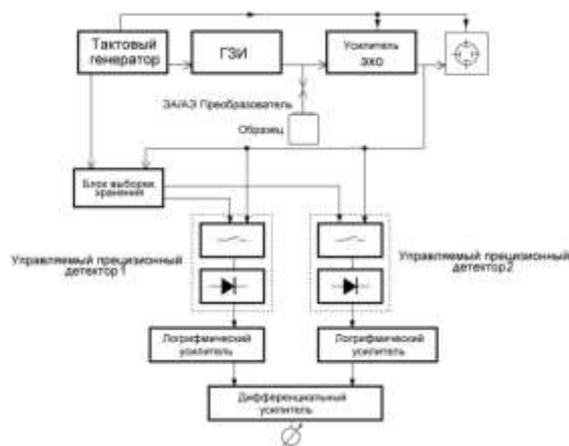


Рис. 1 Структура автоматизированной системы для измерения скорости и затухания упругих колебаний

Тактовый генератор запускает генератор зондирующих импульсов (ГЗИ) в виде последовательности коротких радиоимпульсов. С выхода ГЗИ они поступают на исследуемый образец перпендикулярно его плоскопараллельным граням. После ввода в образец первого из серии зондирующих импульсов (ЗИ) наблюдаются многократные отражения (эхо-сигнал) до прихода следующего ЗИ. Эхо-сигналы поступают на усилитель эхо, детектируются и наблюдаются на экране осциллографа. Наблюдая многократные отражения от параллельных торцов образца (см. рис.2), можно оценить их затухание по амплитуде в зависимости от пройденного расстояния и времени. О скорости упругой волны в образце можно судить по времени между последовательно отраженными эхо-импульсами. Таким образом, скорость упругой

волны в образце можно определить, зная время двойного прохождения радиоимпульса по образцу  $t$  и высоту образца  $h$ . Тогда скорость колебаний упругой волны находят из соотношения  $v_{VB} = 2h/t$ . Блок выборки эхо-сигналов в серии отраженных, позволяет выделить любой из них, как показано на рис. 2. Далее эхо-сигналы (эхо-импульсы), например, первый и пятый, через соответствующие ключи поступают на управляемые прецизионные детекторы, 1 и 2 соответственно, далее на логарифмические усилители и далее на дифференциальный усилитель. В результате совершаются преобразования по алгоритму, показанному на рис. 2, где  $a$  – затухание упругой волны.

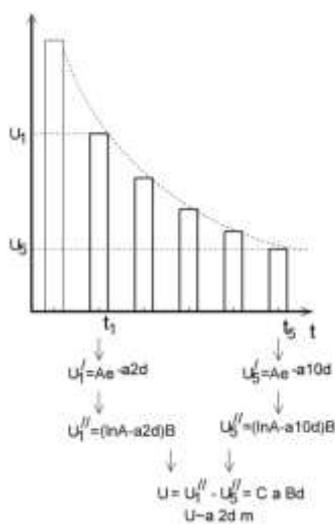


Рис. 2. Алгоритм преобразования эхо-сигналов при определении затухания упругой волны.

**Результаты исследования.** Скорость упругой волны определяют из соотношения  $v_{VB} = 2mfh$ , где  $m$  - разность порядковых номеров эхо-импульсов,  $f$  - частота повторения зондирующих импульсов;  $h$  -- высота образца. Значение затухания определяют из соотношения  $a = (20/t) \lg(A_{n-1}/A_n)$ , где  $t$  - промежуток времени между соседними эхо-импульсами;  $A_{n-1}$  и  $A_n$  - амплитуда соседних эхо-импульсов.

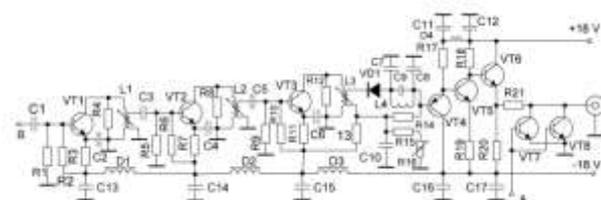


Рис. 3. Принципиальная схема усилителя и детектора, где VT1,VT2,VT3 - КТ339; V5,V6 – КТ315Б; VT4 – 361; VT7,VT8 - 315В; VD1 - Д18; R1,R2,R4,R12 – 10 к; R3 - 8,2 к; R5,R6,R9,R10,R15 – 2 к; R7 -860; R11- 360; R13 – 2,7 к; R14 - 8,6 к; R16 – 1 к; R17,R20 – 2,5 к; R18 – 1,5 к; R19 –

680; R21 – 47; C1, C3, C5 – 100; C2,C4,C6, C1-C11, C12, C13, C14,C15, C16,C17 – 47 н; C9 -4; D1,D2,D3,D4 – 20 мкГн, L4 – 17 мкГн

За основу схемных решений усилителя и детектора взяты разработки авторов [5,6]. На рис. 3 изображены принципиальная схема усилителя эхо-сигналов и детектора (входит в состав усилителя), а на рис. 4, блока подавления зондирующего импульса (входит в состав усилителя).

Схемотехническое решение генератора зондирующих радиоимпульсов представлено на рис. 5.

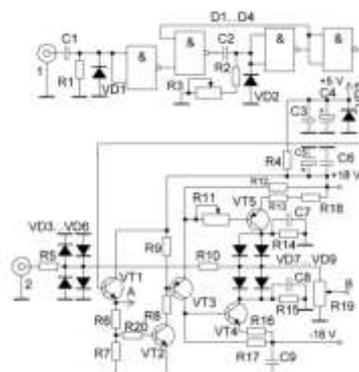


Рис. 4. Блок подавления зондирующего импульса, где 1 - вход синхронизации, 2 – вход сигналов с электроакустического преобразователя, А – управляющий сигнал на вход ключа (рис.2), В – выход устройства на вход усилителя эхо-сигналов, R1 – 510, R2 – 150, R3- 1к, R4 – 1,8 к, R5 – 100, R6 – 1,2 к, R7 – 560, R8 – 270, R9 – 1,5 к, R10 – 47, R11 – 2 к, R12 – 1,8 к, R13 – 371. R18 – 10. R19 – 1к, R20 -330, C1 – 100. C2 – 4,8 н, C3 – 10 н. C4 – 100,0, C5 – 25,0, C6, C9 – 10 н, C7, C8 – 6,8 н, D1...D4 – К155ЛА3Б, VD1...VD9 – КД503А, VT1, VT2 – КТ608, VT3 – ГТ321, VT5 – КТ361, VT4 – КТ315.

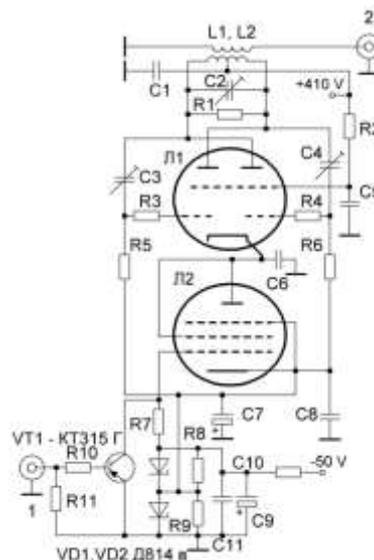


Рис. 5. Схема блока генерации зондирующих импульсов, где 1 – вход синхроимпульсов, 2 - выход радиоимпульсов, L1 – ГУ18, L2 – 6П15П, C1,C5,C10,C8,C11 – 10н, C2 – 20...50, C3,C4 – 50, C6 – 250, C7 – 1000,0, C9 – 200,0, VD1,VD2 – Д814В

По изложенной выше методике проводились измерения скорости и затухания упругих колебаний у широко известных в акустооптике и акустоэлектронике материалов [8,9]. Измерения на частоте 30 МГц показали, что основная погрешность определения скорости распространения упругих колебаний не превышала 1%, затухания – 10%.

Основу любого оптического прибора, использующего взаимодействие световой и звуковой волн, составляет акустооптическая ячейка (АОЯ). АОЯ (рис.6) состоит из активного элемента, в объеме которого происходит акустооптическое взаимодействие (АОВ), и электроакустического преобразователя (ЭАП).

Акустооптические ячейки можно условно разделить на фотоупругие и дифракционные [8], последние широко используются в оптических информационных технологиях, в качестве основного узла любого акустооптического устройства. Эффективность дифракционной АОЯ в режиме Брэгга определяется в виде:

$$I_1 / I_0 = \sin^2 \left( \frac{\pi}{\lambda_0 \cos \theta_B} \sqrt{\frac{P_{AK} L M_2}{2H}} \right), \quad (1)$$

где  $I_1 / I_0$  - эффективность АОЯ (отношение интенсивности дифрагированного пучка к интенсивности падающего на область АОВ;  $\theta_B$  - угол Брэгга;  $\lambda_0$  - длина волны лазерного излучения;  $P_{AK}$  - мощность упругой волны;  $L$  и  $H$  - размеры области АОВ.

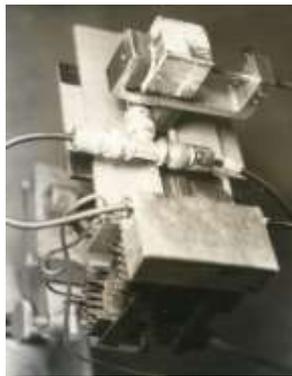


Рис. 6. Техническое решение акустооптической ячейки

$M_2 = n^6 p^2 / \rho V_{VB}$  - коэффициент акустооптического качества светозвукопровода (СЗП) АОЯ, является важнейшей характеристикой при выборе активного элемента АОЯ и представляет собой комбинацию констант материала среды: скорости распространения упругой волны  $V_{VB}$ , упругооптической постоянной  $p$ , плотности СЗП -  $\rho$  и коэффициента преломления СЗП -  $n$ . Впервые эта характеристика была введена Смитом и Корпелом [10], им же принадлежит выражение (1);

еще  $M_2$  называют дифракционной активностью, акустооптической добротностью и т.д. Параметром, определяющим частотный диапазон АОЯ и размер ее апертуры является коэффициент затухания упругой волны  $\alpha(\omega)$ .

Для намерения скоростей распространения упругих волн  $V_{VB}$  есть несколько методов [11], однако для оптически прозрачных материалов наиболее приемлемы акустооптические [6,8,9]. Блок схема установки для измерения акустооптических параметров кристаллов и стекол представлена на рис. 7. Свет от источника 1 попадает на акустооптическую ячейку 2, где происходит акустооптическое взаимодействие (АОВ) лазерного пучка и упругой волны (УВ), генерируемой ЭАП. В результате АОВ, возникающую дифракцию регистрируют фотоэлектронным умножителем 7, сигнал с которого попадает на усилитель 8 и далее на осциллограф 10. Схема установки отличается от известных [12] наличием блока селекции эхо-сигналов 9, который предназначен для выделения отдельных импульсов (эхо-импульсов) при определении затухания упругой волны. Амплитуду выделенного импульса измеряют пиковым вольтметром 11. При дифракции Рамана-Ната  $V_{VB} = \lambda_{св} f_{VB} / \varphi$ , где  $\varphi$  - угол дифракции, однако при дифракции Брегга  $V_{VB} = \lambda_{св} f_{VB} / 2\theta_B$ , где  $\theta_B$  - угол дифракции Брегга. Коэффициент затухания  $\alpha(\omega)$  на частоте  $f_{VB}$  определяют исходя из выражения  $\alpha = (20/\tau) \lg(I_1 / I_2)$ , где  $\tau$  - промежуток времени между двумя последовательно отраженными импульсами с амплитудами  $I_1$  и  $I_2$ .

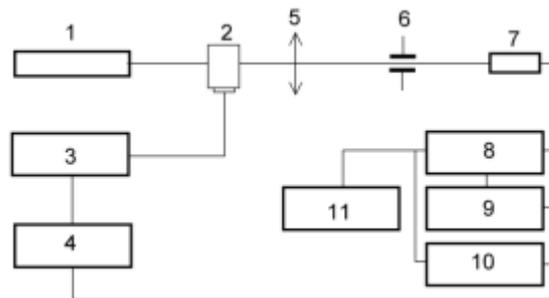


Рис. 7. Блок-схема установки измерения акустооптических параметров материала: 1-лазер ЛГ-56; 2 - образец с ЭАП (пьезопреобразователем) на  $LiNbO_3$ ; 3 – ВЧ - генератор Г4-44; 4 - импульсный генератор Г5-54; 5- линза; 6 - диафрагма; 7- фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62; 8 – усилитель с управляемым транзисторным ключом; 9 - блок селекции; 10 -осциллограф С1-31; 11 – пиковый вольтметр В2-23 с импульсным преобразователем

На рис. 8 представлена схема блока селекции. Подстраивая  $R3, R6$ , то есть значение временного промежутка, в течение которого закрыт ключ на

VT3,4, и сигнал с усилителя на VT2 поступает на вход осциллографа, где виден выделенный необходимый импульс из серии отраженных, амплитуду которого исследуют на осциллограмме, а пиковым вольтметром измеряют его амплитудное значение. Использование калиброванной развертки осциллографа позволяет измерить  $\tau$ . Установка обладает универсальностью и дает возможность измерять упругооптическую постоянную  $p$  по методике Диксона - Коузена с использованием эталона [11].

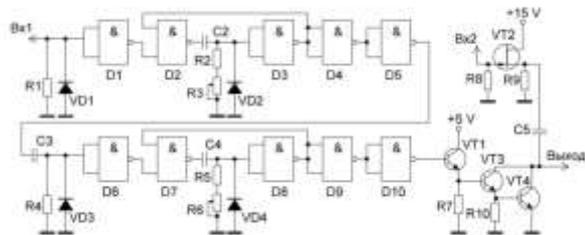


Рис. 8. Схема блока селекции импульсов, где  $Bx1$  - вход сигнала синхронизации с Г5-54;  $Bx2$  - вход сигнала с ФЭУ - 62; Выход - выход сигнала на осциллограф и пиковый вольтметр;  $D1..D10$  - К1ЛБ553 (3 шт);  $C2$  - 6800 пФ;  $C3$  - 200 пФ;  $C4$  - 1000 пФ;  $R1, R4$  - 510;  $R3, R6$  - 1 к;  $R2, R5$  - 150;  $R9$  - 10 к;  $R5$  - 33 к;  $R10$  - 1;  $R7$  - 1,5 к;  $VT2$  - 2П307А;  $VT1, VT3, VT4$  - КТ315Б

На предложенной установке измеряли акустооптические параметры  $p$ ,  $M_2$ ,  $V_{VB}$  и  $\alpha$  у монокристаллов  $Cs_2HgBr_4$ ,  $Cs_2HgCl_4$ . Калибровку производили на материалах, широко используемых в акустооптике  $LiNbO_3$ ,  $TeO_2$ ,  $SiO_2$ . Погрешность измерений 5 ... 8%.

**Выводы.** В работе показаны технические решения основных элементов двух автоматизированных систем научных исследований скорости и затухания упругих колебаний, теоретической базой создания которых являются хорошо известные в экспериментальной физике акустический и акустооптический методы.

Предложены схемотехнические решения основных элементов автоматизированной системы исследований скорости и затухания упругих колебаний

#### Литература

1. Скрипаль А.В. Автоматизированные системы научных исследований. Саратов: Изд-во Саратовского университета. 2004. -143 стр.
2. Мухамадиев А.А. Акустооптические приборы информационно-измерительных систем экологического мониторинга: научное издание./ А.А. Мухаммадиев, М.А. Ураскаев, Р.Г. Фаррахов. - Уфа: Уфимская государственная академия экономики и сервиса, 2009. - 119 с.

3. Труэл Р. Ультразвуковые методы в физике твердого тела / Труэл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Пер. с англ. - М.: Мир, 1972.

4. Шука А.А. Функциональная электроника: формирование направления, создание производительных процессоров, и запоминающих устройств большой емкости. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. 1999 год.

5. Данилов В.В. Измерение скорости и затухания ультразвука в твердых телах/ Данилов В.В., Савельев И.О., Богданова А.В., Шульга В.Г., Онопко В.В. Физическая электроника. Республиканский научно-технический сборник. Львовский госуниверситет. - 1982. - №24. - С. 139-142.

6. Данилов В.В. Измерение акустооптических параметров материалов/ Данилов В.В., Савельев И.О., Богданова А.В., Шульга В.Г. Физическая электроника. Республиканский научно-технический сборник. Львовский госуниверситет. - 1982. - №24. - С. 142-145.

7. Соколов С. Я. Поглощение ультразвуковых колебаний монокристаллами. - ДАН СССР, 1949, 64, № 6, стр. 344-349.

8. Кулаков С. В. Акустооптические устройства спектрального и корреляционного анализа сигналов — Л. Наука. 1978.

9. Магдич Л.Н., Молчанов В.Я. Акустооптические устройства и их применение. — М.: Сов. радио, 1978.

10. T. M. Smith and A. Korpel. Measurement of Light-Sound Interaction Efficiencies in Solids, IEEE J. of Quantum Electronics QE-1: 283–284 (Sept. 1965).

11. Электронная аппаратура ультразвуковых установок для исследования свойств твердого тела. - М.: Энергия, 1974.

12. Dixon R.W., Cohen M.C. A new Technique for Measuring Magnitudes of Fotoelastic Tensor and i Application to Lithium Niobate. Appl. Pphys. Lett., 1966, v. 8, № 8.

#### References

1. Skripal A.V. Automated research systems. Saratov: Publishing house of Saratov-sky University. 2004. -143 pp.
2. Muhamadiev A.A. Acousto-optic devices of information-measuring systems for environmental monitoring: scientific publication. / A.A. Muhammadiev, M.A. Uraskayev, R.G. Farrakhov. - Ufa: Ufa State Academy of Economics and Service, 2009. -119 p.
3. Truel R. Ultrasonic methods in solid state physics / Truel R., Elbaum C., Chick B. Per. from English - M.: Mir, 1972.
4. Pike A.A. Functional electronics: the formation of directions, the creation of productive processors, and high-capacity storage devices. Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences. 1999 year
5. Danilov V.V. Measurement of the speed and attenuation of ultrasound in solids / Danilov V.V., Saveliev, I.O., Bogdanova, AV, Shulga, V.G., Onopko, V.V. Physical Electronics. Republican scientific and technical collection. Lviv State University. - 1982. - №24. - p. 139-142.
6. Danilov V.V. Measurement of acousto-optic parameters of materials / Danilov V.V., Saveliev I.O., Bogdanova A.V., Shulga V.G. Physical electronics. Republican scientific and technical collection. Lviv State University. - 1982. - №24. - p. 142-145.
7. Sokolov S. Y. Absorption of ultrasonic vibrations by single crystals. - DAN USSR, 1949, 64, No. 6, pp. 344-349.
8. Kulakov S. V. Acoustic-optical devices for spectral and correlation analysis of signals - L. Nauka. 1978

9. Magdich L.N., Molchanov V.Ya. Acoustic-optical devices and their application. - М.: Sow. radio, 1978.

10. T. M. Smith and A. Korpel. Measurement of Light-Sound Interaction Efficiencies in Solids, IEEE J. of Quantum Electronics QE-1: 283–284 (Sept. 1965).

11. Electronic equipment of ultrasonic installations for the study of solid properties.

12. Dixon R.W., Cohen M.C. A new Technique for Measuring Magnitudes of Fotoelastic Tensor and i Application to Lithium Niobate. Appl. Pphys. Lett., 1966, v. 8, № 8.

**Belik T.V., Timchenko V.I., Danilov V.V.**

#### **ELEMENTS OF THE AUTOMATED SCIENTIFIC RESEARCH SYSTEM OF THE SPEED AND DROP OF ELASTIC VIBRATIONS**

*The structure of the automated system of scientific research in the field of acoustics, in particular, for measuring the velocity and attenuation of elastic waves in a solid, is proposed. The algorithm of its work and individual circuit solutions of its elements are given.*

*Keywords: electroacoustic transducer, probing radio pulses, echo signals, acousto-optic parameters, elastic wave velocity, damping of elastic oscillations.*

**Белик Татьяна Владимировна**, старший преподаватель кафедры радиофизики и инфокоммуникационных технологий ГУО ВПО Донецкий национальный университет.  
**E-mail:** tblom@mail.ru.

**Tatyana Belik**, Senior Lecturer, Department of Radiophysics and Information and Communication

Technologies, State Educational Institution of Higher Professional Education Donetsk National University.

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

**Тимченко Владимир Иванович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и инфокоммуникационных технологий ГУО ВПО Донецкий национальный университет.

**Timchenko Vladimir Ivanovich**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Information and Communication Technologies of the State Educational Institution of Higher Professional Education Donetsk National University.

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

**Данилов Владимир Васильевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры радиофизики и инфокоммуникационных технологий ГУО ВПО Донецкий национальный университет.

**Danilov Vladimir Vasilyevich**, doctor of technical sciences, professor, head of the department of Radiophysics and information and communication technologies of the State Educational Institution of Higher Professional Education Donetsk National University.

**E-mail:** ut5iv@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 541.67'142

## ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.

## STUDYING THE PARAMETERS OF CARBON NANOSTRUCTURES SYNTHESIS IN THE ARC DISCHARGE

Zaritovskiy A.N., Kotenko E.N.

*Изложены результаты экспериментов по влиянию силы разрядного тока дуги, природы плазмообразующего и закалочного газа, а также соотношения размеров графитовых электродов на протекание плазменно-дугового процесса и морфологию образующихся углеродных наноструктур. Показано, что рост силы тока дуги в изученных пределах (60 – 120 А) приводит к увеличению общего выхода углеродных продуктов синтеза. Установлено, что рост соотношения диаметров катод : анод в указанном дуговом процессе сопровождается увеличением выхода конечных веществ. Исследования, связанные с влиянием природы плазмообразующего газа (гелий и аргон) в дуговых процессах испарения графитового электрода на протекание процесса, не выявили значительных различий в выходах и характеристиках конечных продуктов.*

**Ключевые слова:** дуговой разряд, углеродные наноструктуры, сила тока, плазмообразующий газ.

**Введение.** Возросший интерес к синтезу углеродных наноматериалов обусловлен перспективой их широкого использования в различных областях науки и техники за счет необычных свойств характеризующих данные материалы.

Типичным представителем указанного класса наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой протяженные структуры, классифицированные как одномерные (1D) образования, состоящие из свернутых гексагональных графитовых сеток с sp<sup>2</sup>-гибризованными атомами углерода в узлах, которые следует рассматривать как новый класс физических объектов нанометровых размеров.

Фундаментальный интерес к нанотрубкам определяется главным образом их малыми размерами, крайне высокой химической, механической и термической стабильностью, а также уникальными электронными и химическими свойствами, что также является следствием необычной структуры.

К настоящему времени известны различные методы синтеза УНТ – лазерная абляция, химическое осаждение из паровой фазы, дуговой разряд, диспропорционирование монооксида углерода при высоком давлении, электрохимический синтез в ионных расплавах, аэрозольный синтез и др. [1 - 3]. Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки, однако все они не являются совершенными, что вместе с проблемами качественной очистки УНТ во многом препятствует эффективному и широкомасштабному использованию их на практике.

Метод высокотемпературного испарения графитовых электродов в плазме дугового разряда (электродуговой метод) с последующей конденсацией продуктов реакции на торцевой поверхности катода и в прикатодном пространстве до настоящего времени, по-видимому, из-за исторического приоритета, является наиболее распространенным и доступным, хотя и отличается от других известных методов большим количеством параметров, определяющих направление протекания процесса.

Ранее, на основании проведенных исследований, показано, что в процессе электродугового синтеза одним из значимых параметров, определяющих характер и морфологию образующихся углеродных наноструктур, является давление в реакционной зоне [4].

Целью данного исследования является получение детальной информации о приоритетности параметров, определяющих протекание процесса дугового синтеза углеродных наноструктур (УНС).

**Изложение основного материала.** В настоящем сообщении изложены результаты экспериментов по влиянию силы разрядного тока дуги и некоторых, менее существенных, на наш взгляд, факторов – природы плазмообразующего и закалочного газа, состава газовой фазы, соотношения размеров графитовых электродов на

протекание плазменно-дугового процесса и характер образующихся углеродных продуктов.

Исследования проводились на установке синтеза фуллереновой сажи, модифицированной для экспериментов по плазменно-дуговому синтезу углеродных нанотрубок путем испарения графитового электрода (анода) в низковольтной электрической дуге постоянного тока.

В опытах использовались графитовые электроды из графита спектральной чистоты марки С-3 диаметром 6 и 18 мм. При каталитическом дуговом синтезе углеродных наноструктур в аноде по центру сверлилось отверстие диаметром 3 мм и глубиной 35 – 40 мм, которое заполнялось смесью порошкообразного графита с катализатором (мелкодисперсными металлами – железом, никелем, кобальтом, медью; смесью перечисленных металлов или их солями – ацетатами, формиатами, оксалатами, хлоридами и пр., а также ферроценом). Содержание каталитических компонентов находилось в пределах 1 – 10 %. В отдельных случаях использовались незначительные добавки (до 1 %) соединений, содержащих серу или бор.

При проведении экспериментов давление в испарительной камере поддерживали в интервале 450 – 500 торр с непрерывной подачей плазмообразующего газа гелия со скоростью 100 мл/мин. Гелий одновременно являлся и закалывающим газом.

Для оценки параметров модифицированной установки проведена серия экспериментов по испарению графитовых электродов в режиме синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) при различной силе тока (60, 80, 100 и 120 А). Как известно, сила тока дуги является одним из основополагающих технологических показателей, определяющих протекание процесса синтеза и отвечающих за характер образующихся углеродных продуктов, т. к. обеспечивает стабильность горения дуги, температурный режим процесса синтеза и определяет скорость сублимации анода.

Межэлектродное расстояние регулировалось вручную и поддерживалось около 2 мм. В качестве анода использовали графитовый стержень диаметром 6 мм, в качестве расходующегося материала (катода) – графитовый электрод диаметром 6 или 18 мм.

Время синтеза лимитировалось испарением 40 мм графитового анода и находилось в пределах 10 – 12 мин. В результате получены продукты термического распыления, которые осаждались на торцевой поверхности катода (катодный депозит) в виде плотной серой спекшейся массы, трудно отделяемой от материала катода, и углеродный массив в виде рыхлого сыпучего порошка в прикатодном пространстве, а также на стенках и дне реакционной камеры. Выход углеродных продуктов находился в пределах 34 – 46 %. При этом максимальный выход наблюдался для силы тока 120 А.

Экстракция навесок образцов толуолом в аппарате Сокслета показала наличие во всех образцах полученного углеродного массива фуллереновых соединений в количестве 1,0 – 1,1 %.

Кипячение продуктов синтеза в избытке азотной кислоты ( $d = 1,35 \text{ г/см}^3$ ) в течение двух часов с последующим двухчасовым нагревом при 400 °С в токе воздуха демонстрирует незначительную потерю массы в пределах 1 – 3 %, т. е. в процессе синтеза образуются стабильные углеродные наноструктуры, устойчивые к окислению в выбранных условиях очистки.

**Результаты исследований.** Анализ состава синтезируемой сажи, проведенный методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной спектроскопии, показал, что полученные образцы представляют собой сложную смесь, состоящую из спутанных жгутов многостенных углеродных нанотрубок с преобладающим диаметром 50 – 60 нм. Микрофотографии образцов представлены на рис. 1. Отметим, что с увеличением тока дуги наблюдается уменьшение диаметра синтезированных многостенных углеродных нанотрубок с 87 – 89 до 47 – 60 нм.

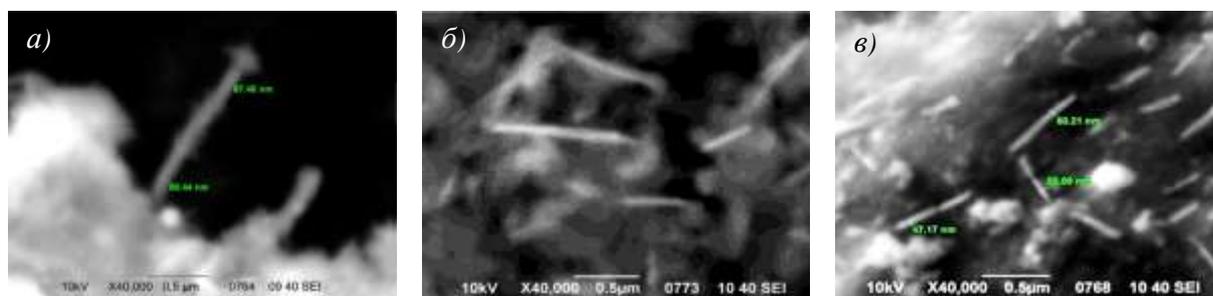


Рис. 1. СЭМ-микрофотографий МУНТ, полученных при силе тока дуги: а – 60 А, б – 80 А, в – 100 А

Кроме МУНТ, в смеси присутствуют аморфный углерод, слоистые структуры типа графенов, сфероидальные углеродные образования, напоминающие луковичные наноструктуры, и,

наконец, наноразмерный графит и пористые графитовые отложения с размером кристаллитов от нескольких микрон. Электронно-микроскопические изображения полученных углеродных наноструктур

при различной силе тока (60, 80, 100 и 120 А) приведены на рис. 2 – 5.

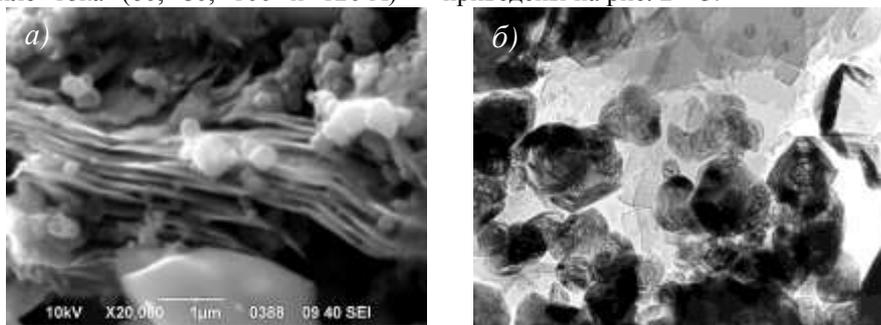


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (б) микрофотографии УНС (ток дуги 60 А)

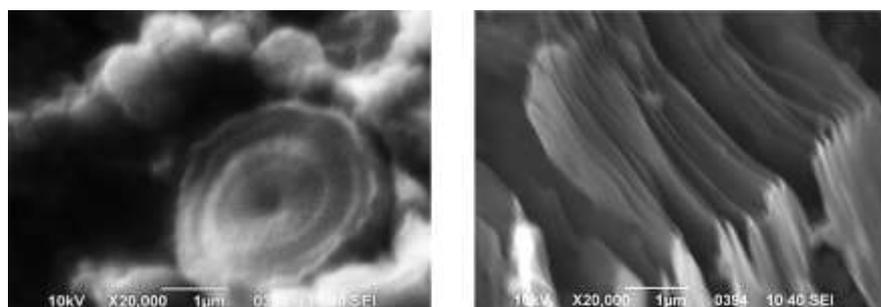


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии УНС (ток дуги 80 А)

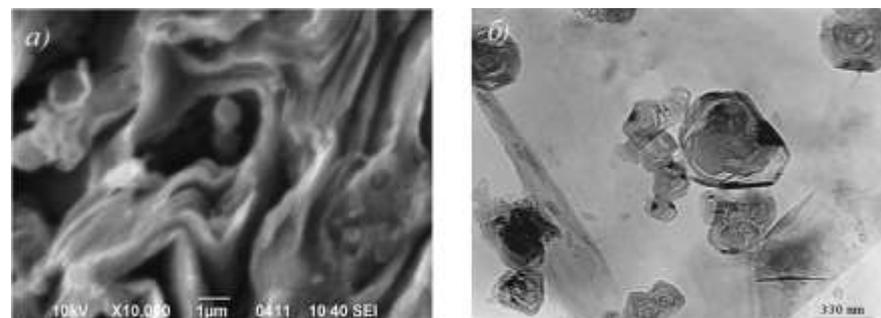


Рис. 4. СЭМ (а) и ПЭМ (б) микрофотографии УНС (ток дуги 100 А)

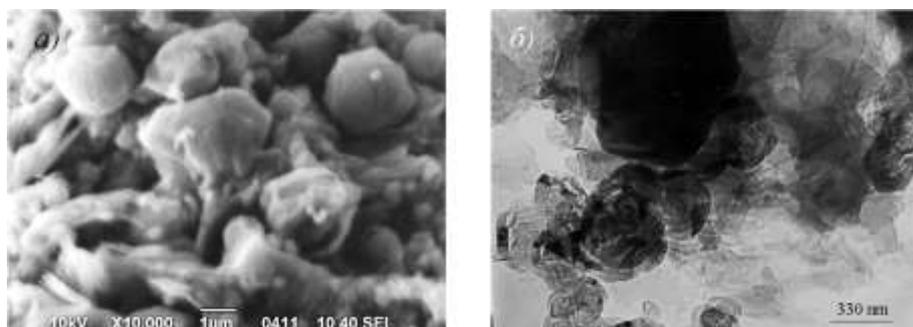


Рис. 5. СЭМ (а) и ПЭМ (б) микрофотографии УНС (ток дуги 120 А)

Рассматривая механизм образования нанотрубок и других углеродных наноструктур в изученных условиях, и принимая во внимание предположения высказанные в работе [5], авторы настоящего исследования допускают с высокой вероятностью, что образование многостенных

углеродных нанотрубок осуществляется вблизи катода за счет процессов термической перегруппировки массива наноуглеродных образований, поступающих на катод из плазменного потока при работе дугового разряда.

Подтверждением этому может служить факт возникновения на катоде в процессе горения дуги «выступа», состоящего, предположительно, из продуктов конденсирующегося катодного депозита, который в значительной степени уменьшается (возможно, за счет уплотнения) после прекращения горения дуги, что может быть связано с резким падением температуры в реакционной зоне и торможением всех проходящих перестроечных процессов.

Разнообразие полученных морфологических форм углеродных наноструктур связано, по мнению авторов, с попаданием углеродных образований из плазменной области в зоны с различными температурами на катоде и прикатодном пространстве, которые наиболее способствуют образованию тех или иных углеродных структур, наблюдаемых с использованием метода электронной микроскопии в конечных продуктах синтеза.

Учитывая, что в дуговом разряде на катоде реализуются очень большие градиенты температуры как вдоль катодного стержня, так и поперёк выращиваемого катодного депозита, можно предположить, что размер катодного стержня будет вносить свой вклад в образование углеродных наноструктур и изменение диаметра катода будет оказывать влияние на состав и характер образующихся продуктов.

В связи с этим проведена серия опытов по дуговому испарению графитового анода диаметром 6 мм с использованием катода диаметром 18 мм.

Оказалось, что использование в дуговом процессе пары «анод 6 мм – катод 18 мм» при прочих равных параметрах оказывает положительное влияние на производительность процесса, приводя к увеличению общего выхода углеродных продуктов более чем в два раза по сравнению с выходом при использовании электродов одинакового диаметра. Иными словами, рост отношения диаметров катод : анод приводит к увеличению выхода конечных продуктов. Обратное изменение отношения диаметров катода и анода в сторону роста диаметра анода с целью создания непрерывного дугового процесса не показало преимуществ в качественных и количественных характеристиках полученных углеродных структур и не сопровождается увеличением выхода УНТ.

Интересно отметить, что при всех значениях силы тока в экспериментах наблюдается квазинепрерывность дугового разряда при проведении реакции. Разряд зажигается между ближайшими друг к другу участками электродов и после испарения некоторого количества графита с анода, что удлиняет зону разряда, «перепрыгивает» на соседний участок, на котором зона разряда укорачивается. Как оказалось, данный факт не является необычным, а всегда сопровождает аналогичные дуговые процессы. Подобного рода явление, в конечном результате, должно сказываться на местах дислокации углеродных нанотрубок, распределяющихся по всей поверхности катодного депозита.

Известно, что формирование нанотрубок в дуговом процессе в значительной степени зависит от природы газовой среды в реакторе. При этом большинство исследователей склоняются к мнению, что выход УНТ выше при использовании атмосферы гелия по сравнению с использованием аргоновой среды.

Так, Амиров и соавторы в своей работе [6] отмечают, что природа плазмообразующего газа влияет на количество углеродных нанотрубок и их геометрию. В среде аргона образуется большое количество аморфного углерода, сферических и полиэдрических наночастиц, слоистых структур, предположительно, графенов и фуллереноподобных частиц. В целом же при использовании гелия выход УНТ существенно выше, чем при применении аргона.

Алексеев [7], рассматривая механизмы формирования фуллеренов и углеродных нанотрубок, делает вывод, что гелий является оптимальным буферным газом при дуговом синтезе фуллеренов в силу того, что при его использовании формируются параметры газоплазменной струи, обеспечивающие более высокую концентрацию углерода (более плотную струю углеродного пара) в областях, наиболее эффективных для сборки фуллеренов, по сравнению с более тяжелым аргоном. Аналогичные предположения автор переносит и на образование нанотрубок.

Однако существуют и другие, прямо противоположные рассмотренным, точки зрения на роль аргона или гелия в дуговом синтезе нанотрубок.

В сообщении [6] приводится информация о результатах сравнительных синтезов по получению углеродных нанотрубок методом углеродной дуги в атмосфере аргона и гелия при давлениях от 80 до 680 торр, на основании которой авторы пришли к выводу, что использование атмосферы аргона имеет преимущество по сравнению с использованием атмосферы гелия в аналогичных процессах.

Авторами данного исследования изучено влияние природы плазмообразующего газа (гелий и аргон) в дуговых процессах испарения графитового электрода на протекание процесса. Эксперименты осуществляли с использованием цельного и сверленного графитового анода при силе тока 100 А, зазоре дуги 2 мм, давлении 450 – 500 мм рт. ст. в атмосфере гелия и атмосфере аргона при одинаковой скорости подачи газа.

Результаты проведенных экспериментов не показали значительных различий в выходах и характеристиках конечных продуктов, что может быть связано с недостаточной экспериментальной изученностью данного параметра.

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных исследований:

– показано, что рост силы тока дуги в изученных пределах (60 – 120 А) приводит к увеличению общего выхода углеродных продуктов синтеза;

– установлено, что рост отношения диаметров катод: анод в дуговом процессе приводит к увеличению выхода конечных продуктов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Наноматериалы и нанотехнологии. / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк // Минск. Изд.: центр БГУ, 2008. – 375 с.

2. Елецкий А.В. / Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 899–924.

3. П. Харрис / Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. // Пер. с англ. под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

4. Изучение давления как параметра дугового синтеза углеродных наноструктур / А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, Я.В. Демко, Т.А. Заритовская // Материалы 4-й Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные перспективы Донбасса», Донецк, 22 – 25 мая 2018 г. – Т. 4: Перспективные направления развития экологии и химической технологии. – Донецк: ДонНТУ, 2018. – С. 16 – 19. – Режим доступа: <http://ipd.donntu.org>.

5. Панарин, В.Е. Механизмы формирования фуллереноподобных структур из плазмы при электродуговом распылении графита / В.Е. Панарин, Н.Е. Свавильный, А.И. Фаустова // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 331–343.

6. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов / Р.Х. Амиров, Э.Х. Исакаев, М.Б. Шавелкина, Т.Б. Шаталова // Усп. прикл. физики. – 2014. – Т. 2, № 3. – С. 217–223.

7. Получение углеродных нанотрубок в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.И. Алексеев, С.Г. Изотова, Ю.Г. Осипов, С.В. Половцев, К.Н. Семёнов, А.К. Сироткин, Н.А. Чарыков, С.А. Керножицкая // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, вып. 2. – С. 84–89.

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

1. Anishchik V.M., Borisenko V.E., Zhdanok S.A., Tolochko N.K. *Nanomaterialy i nanotekhnologii* [Nanomaterials and Nanotechnologies]. *Minsk. Izdatel'stvo: tsentr BGU* [Minsk: Publ. center of BSU], 2008. 375 p. (In Russian).

2. Eletsy A.V. Carbon nanotubes. *Phys. Usp.*, 1997, vol. 40, pp. 899–924.

doi: 10.1070/PU1997v040n09ABEH000282.

3. Harris P.J.F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the 21st century. Cambridge. New York: Cambridge, University Press. *Physical Description*, 1999. 336 p. doi.org/10.1002/1439-7641(20020517)3:5<463::AID-CPHC463>3.0.CO;2-C.

4. Zaritovskiy A.N., Kotenko E.N., Demko J.V., Zavitovskaja T.A. *Izuchenie davleniya kak parametra dugovogo sinteza uglerodnykh nanostruktur* [Study of pressure as a parameter of arc synthesis of carbon nanostructures]. *Materialy 4-y Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. "Innovatsionnye per-spektivy Donbassa"* [Materials 4th Intern. scientific-practical Conf. "Innovative Perspectives of Donbass"]. Donetsk: DonNTU, 2018, vol. 4, pp. 16–19.

5. Panarin V.E., Svavilny N.E., Faustova A.I. *Mekhanizmy formirovaniya fullerenovopodobnykh struktur iz*

*plazmy pri elektrodugovom raspylenii grafita* [Mechanisms of Fullerene-like Structures Formation from Plasma at Electric Arc Sputtering of Carbon]. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii* [Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies], 2009, vol. 7, no. 2, pp. 331–343. (In Russian).

6. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. *Sintez uglerodnykh nanotrubok v plazmostruynom reaktore v prisutstvii katalizatorov* [Synthesis of carbon nanotubes in the plasma jet reactor in presence of catalysts]. *Usp. prikl. fiziki* [Advances in applied Physics], 2014, vol. 2, no. 3, pp. 217–223. (In Russian).

7. Alekseev N.I., Izotova S.G., Osipov Yu.G., Polovtsev S.V., Semyonov K.N., Sirotkin A.K., Charykov N.A., Kernozhitskaya S.A. Production of carbon nanotubes by self-propagating high-temperature synthesis. *Tech. Phys.*, 2006, vol. 51, no. 2, pp. 231–235.

doi: 10.1134/S1063784206020137.

**Zaritovskiy A.N., Kotenko E.N.**

#### STUDYING THE PARAMETERS OF CARBON NANOSTRUCTURES SYNTHESIS IN THE ARC DISCHARGE

*The results of experiments on the effect of the discharge current of the arc, the nature of the plasma-forming and quenching gas, as well as the ratio of the sizes of graphite electrodes on the flow of the plasma-arc process and the morphology of the resulting carbon nanostructures are presented. It is shown that an increase in the arc current in the studied limits (60–120 A) leads to an increase in the total yield of carbon synthesis products; It is established that the increase in the ratio of the cathode: anode diameters in the specified arc process is accompanied by an increase in the yield of final substances. Studies related to the influence of the nature of the plasma gas (helium and argon) in the arc processes of evaporation of a graphite electrode on the course of the process did not reveal significant differences in the yields and characteristics of the final products.*

**Keywords:** arc discharge, carbon nanostructures, amperage, plasma-forming gas.

**Заритовский Александр Николаевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк.

**E-mail:** [zaritovski@list.ru](mailto:zaritovski@list.ru)

**Zaritovskiy Alexandr Nikolaevich**, candidate of chemical sciences, senior research fellow; State Institution “L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk.

**E-mail:** [zaritovski@list.ru](mailto:zaritovski@list.ru)

**Котенко Елена Николаевна**, младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк

**E-mail:** [likakat@yandex.ru](mailto:likakat@yandex.ru)

**Kotenko Elena Nikolaevna**, junior research fellow; State Institution “L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk.

**E-mail:** [likakat@yandex.ru](mailto:likakat@yandex.ru)

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

Статья подана 17.04.2019

УДК 699.887

**РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРОИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ****Калайдо А.В., Семенова М.Н.****RADIATION AND ECOLOGICAL ASPECTS OF CONSTRUCTION PHYSICS****Kalaydo A.V., Semenova M.N.**

*Человек большую часть годовой дозы облучения получает в помещениях от радона и его дочерних продуктов распада. Но величина этой дозы может быть существенно снижена методами и средствами современного строительства. В статье предложен подход к обеспечению радиационной безопасности проектируемых и существующих зданий с длительным пребыванием людей, основанный на использовании радонозащитных свойств подземных ограждающих конструкций.*

**Ключевые слова:** радон, поступление, ограждающая конструкция, здание, грунт

**Введение.** Строительная физика представляет собой комплексную междисциплинарную науку, рассматривающую физические явления и процессы в контексте возведения и эксплуатации зданий. Ее классическими и наиболее разработанными разделами являются теплофизика, строительная акустика и светотехника. В конце XX века в структуре строительной физики формируется новое направление – радиационная безопасность зданий.

Причиной произошедших изменений стало понимание реальных радиационных опасностей, основанное на исследованиях структуры годовой дозы облучения населения в различных странах. После ряда радиационных аварий (НПО «Маяк», Три-Майл-Айленд, Чернобыльская АЭС) в обществе сформировалось убеждение, что единственным источником радиационной угрозы являются предприятия ядерно-топливного цикла. Но последовавшее за Чернобыльской катастрофой ужесточение требований к надежности и безопасности атомных электростанций, наряду с выявлением в странах Скандинавии домов с аномально высокими уровнями радиоактивных газов, привело к изменению концепции обеспечения радиационной безопасности населения.

В настоящий момент окончательно установлено, что большую часть годовой дозы облучения человека формируют естественные радионуклиды. На облучение радоном и его дочерними продуктами распада (ДПР) в зданиях приходится от 50 до 90% суммарной годовой дозы,

тогда как вклад предприятий атомной энергетики составляет менее 1%.

Несмотря на то, что масштабные исследования уровней радона в зданиях выполнены во всех странах мира с умеренным климатом, проблема обеспечения радоновой безопасности объектов строительства до сих пор не решена. Виной тому – значительное число взаимосвязанных физических факторов, определяющих мгновенное состояние системы сред «грунт-атмосфера-здание» и, как следствие, объемную активность радона в воздухе помещений.

**Целью настоящей работы** является обоснование подхода к обеспечению радоновой безопасности как проектируемых сооружений, так и зданий, находящихся в эксплуатации. Для ее достижения должны быть определены доминирующие источники и механизмы поступления радона в воздух помещений, а также выявлены параметры, оказывающие наибольшее влияние на интенсивность этого поступления.

**Изложение основных материалов.** До середины XX века облучение радоном рассматривалось исключительно в контексте возникновения рака легких у работников урановых шахт. Моментом появления радоновой проблемы можно считать обнаружение в Швеции жилых домов с объемной активностью радона порядка 200 000 Бк/м<sup>3</sup>. В Норвегии была зарегистрирована среднегодовая концентрация радона в 56 000 Бк/м<sup>3</sup> в домах, расположенных на проницаемых ледниковых отложениях [1], позднее аномально высокие концентрации радона были обнаружены по всей Скандинавии и на Британских островах.

Расширение географии радоновых исследований показало, что высокие уровни радона встречаются и на территориях со средним содержанием радия в грунте (до 50 Бк/кг). А факт выявления близко расположенных зданий с отличающимися в десятки раз концентрациями радона утвердил точку зрения, что содержание радионуклидов в грунте является не единственным

фактором формирования радоновой ситуации в здании.

Изменения в понимании структуры дозы облучения населения привели к законодательному закреплению требований ограничения величины облучения радоном в зданиях. Все страны Европы и Северной Америки ввели контрольные уровни радона в зданиях, величина которых определяется геофизическими и климатическими особенностями территорий.

В РФ установлен двухуровневый гигиенический норматив: величина эквивалентной равновесной объемной активности дочерних продуктов распада радона (ЭРОА радона) не должна превышать  $200 \text{ Бк/м}^3$  в эксплуатируемых зданиях и  $100 \text{ Бк/м}^3$  в зданиях, строящихся и построенных по современным технологиям [2]. Аналогичные уровни в ЛНР составляют  $100$  и  $50 \text{ Бк/м}^3$ , соответственно.

Официальное признание радона главным источником облучения населения дало толчок исследованиям его уровней в жилых и общественных зданиях практически во всех регионах Российской Федерации. Накопленный экспериментальный материал показал высокую степень радоновой опасности территорий, расположенных в пределах зон активной геодинамики и сформированных богатыми ураном грунтами (Алтай и Северный Кавказ). Но в том или ином количестве здания со значительным превышением установленных контрольных уровней присутствуют и на равнинных территориях, традиционно относящихся к потенциально нерадоноопасным.

Несмотря на значительный интерес к радону в последние два десятилетия, сама проблема обеспечения радиационной безопасности зданий остается нерешенной. Подавляющее большинство исследований уровней радона в зданиях определенной территории ограничивается оценкой среднегодовой ЭРОА, выявлением процента зданий, не соответствующих гигиеническому нормативу, и рекомендацией применения простейших радонозащитных мероприятий: заделки щелей и стыков в фундаменте, нанесения полимерных составов на плиты основания, увеличения частоты проветриваний или установки системы вентиляции подвальных и жилых помещений [3].

Не отрицая полезности предлагаемых различными авторами мероприятий, следует отметить, что все они эффективны только в определенных условиях и имеют свой порядок применения. Радиационная безопасность должна обеспечиваться пассивными технологиями, то есть конструкциями здания, выполняющими несущие функции. Необходимость применения активных технологий защиты от радона говорит о низком качестве проектных работ, их использование оправдано только в пределах зон радиационных аномалий.

Герметизация стыков и щелей дает положительный эффект только в том случае, если доминирующим механизмом поступления радона из грунта является конвекция. Диффузионный перенос радона происходит по всей площади горизонтальной ограждающей конструкции, контактирующей с грунтом, поэтому для его уменьшения необходимо использовать материалы с малой длиной диффузии радона в них, наносящиеся на фундаментные плиты. Таким образом, перед реализацией радонозащитных технологий должен быть установлен доминирующий механизм поступления радона, что является достаточно непростой задачей.

Несмотря на все сложности, в вопросе обеспечения радоновой безопасности зданий в последние два десятилетия достигнут существенный прогресс. Заложенные Э.М. Крисюком в [4] подходы к оценке радиационного фона зданий получили развитие в трудах ученых московской лаборатории радиационной безопасности в строительстве НИИ Строительной физики РААСН (научная школа Л.А. Гулабянца) и Института промышленной экологии УрО РАН в Екатеринбурге (научная школа М.В. Жуковского). Большой вклад в математическое описание переноса радона в пористых средах внесли работы В.С. Яковлевой, Р.И. Паровика и других геофизиков [5-7]. Однако следует заметить, что системы сред «грунт-атмосфера» и «грунт-атмосфера-здание» не являются физически подобными, а потому полученные ими результаты не могут быть без изменений использованы для описания поступления радона в здания.

**Результаты исследований.** При проведении радиационного мониторинга застройки города Луганска районирование территории выполнялось по административному признаку. Число объектов исследования выбиралось пропорционально количеству проживающего в каждом районе населения: Жовтневый (около 42% населения), Артемовский (33%), Ленинский (17%), Каменнобродский (8%).

Измерения ЭРОА радона проводились в помещениях, закрытых не менее 12 часов до начала замеров. В них же производилось измерение мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения строительных материалов.

В результате исследования была установлена повышенная радоноопасность зданий на территории Каменнобродского района: средняя ЭРОА радона в частном жилье составила  $240,4 \pm 23,0 \text{ Бк/м}^3$  (в многоэтажных зданиях –  $44,0 \pm 7,0 \text{ Бк/м}^3$ ). Уровни радона в зданиях остальных районов соответствовали требованиям санитарного законодательства: Ленинский –  $40,9 \pm 5,6 \text{ Бк/м}^3$ , Артемовский –  $68,9 \pm 9,1 \text{ Бк/м}^3$ , Жовтневый –  $69,6 \pm 3,7 \text{ Бк/м}^3$ .

Столь высокие концентрации радона в домах Каменнобродского района могли быть вызваны как

геофизическими особенностями территории (повышенная радиоактивность грунтов), так и конструктивными особенностями зданий (более 90% зданий района – одноэтажные дома возрастом свыше 50 лет). Выяснение причины радоноопасности зданий Каменнобродского района потребовало проведения дополнительных исследований.

Дальнейшие измерения проводились в помещениях трех близко расположенных детских образовательных учреждений города Луганска. Исследуемые объекты были двухэтажными зданиями, детские сады имели ленточный фундамент с деревянными полами, в основании дома творчества находилась фундаментная железобетонная плита, опирающаяся на ростверк. В табл. 1 представлены результаты измерения уровней радона в данных образовательных учреждениях.

Таблица 1

Результаты измерения уровней радона

Объект исследования, адрес	Число помещ.	ЭРОА, Бк/м <sup>3</sup>	МЭД, мкЗв/ч
ДОУ «Ясли-садик № 57», ул. Рудя, 91	9	220,7	0,11
ДОУ «Детский сад № 10», ул. Рудя, 73 А	9	165,7	0,10
Дом детского и юношеского творчества «Радость», ул. Чапаева, 55 А	15	32,1	0,12

Выполненный в лаборатории радиационной безопасности в строительстве НИИ строительной физики РААСН гамма-спектрометрический анализ грунта (мергелевая глина), отобранного на территории исследуемых объектов, показал среднее содержание в нем радия-226

$$C_{Ra} = 35,0 \pm 6,8 \text{ Бк/кг.}$$

Поскольку радоновая нагрузка на все три объекта была одинакова, то результаты, приведенные в табл. 1, подтвердили определяющую роль конструкции пола в формировании радоновой ситуации в здании.

Также стоит отметить, что результаты измерения МЭД  $\gamma$ -излучения строительных материалов находились в интервале 0,10-0,16 мкЗв/ч, что не превышает естественный радиационный фон на открытой местности, и не обнаруживали корреляции с уровнями радона в этих помещениях.

Под радоновой нагрузкой на основание здания в строительной физике понимается максимально возможная объемная активность радона в почвенном воздухе, определяемая по формуле

$$P_{Rn} = C_{Ra} \cdot \rho_{gp} \cdot k_{эм}, \quad (1)$$

где  $\rho_{gp}$  – плотность грунта, кг/м<sup>3</sup>;  $k_{эм}$  – коэффициент эманирования радона грунтом.

Современные строительные технологии предусматривают герметичную конструкцию заглубленной части здания (фундаментная плита). В этом случае отсутствуют условия для возникновения конвективного переноса и можно принять гипотезу о диффузионном поступлении радона в воздух помещений нижнего этажа. Тогда плотность диффузионного потока  $q_n$  через фундаментную плиту

$$q_n = \frac{P_{Rn}}{R_{общ}}, \quad (2)$$

где  $R_{общ}$  – суммарное сопротивление радонопроницанию конструкции пола, с/м.

Величину  $q_n$  удобно выразить через планируемую величину ЭРОА радона в помещении проектируемого здания после его возведения

$$q_n = ЭРОА \cdot \frac{(\lambda + n) \cdot V}{F \cdot S}, \quad (3)$$

где  $\lambda = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  – постоянная распада радона;  $n$  – кратность воздухообмена в помещении, с<sup>-1</sup>;  $F$  – коэффициент сдвига радиоактивного равновесия;  $S$  – площадь конструкции пола, контактирующей с грунтовым основанием, м<sup>2</sup>;  $V$  – объем помещения, м<sup>3</sup>.

Таким образом, задача сводится к определению требуемого сопротивления радонопроницанию конструкции пола. Обычно это сопротивление оказывается одним-двумя слоями с наименьшей длиной диффузии радона в их материалах (железобетонная плита и слой гидрогазоизоляции). В общем случае для конструкции пола из  $n$  слоев справедливо выражение

$$R_{общ} = \sum_{i=1}^n R_i = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\lambda D_i}} \cdot sh \left( H_i \sqrt{\frac{\lambda}{D_i}} \right), \quad (4)$$

где  $D_i$  – коэффициенты диффузии радона в материалах слоев, м<sup>2</sup>/с.

Из выражения (4) может быть найдена минимальная толщина плиты основания, при которой обеспечивается требуемое значение ЭРОА радона.

**Выводы.** Проведенные нами исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Конструкция пола здания является фактором, наиболее сильно влияющим на концентрацию радона в помещениях нижнего этажа.

2. Превышение контрольных уровней радона в зданиях возможно и на участках со средним содержанием естественных радионуклидов в грунте (20-35 Бк/кг), если подземные ограждающие конструкции обладают недостаточным сопротивлением радонопроницанию.

3. Необходимым, но не достаточным условием обеспечения радоновой безопасности здания является герметичность его заглубленной части.

4. Предложенный подход позволяет на основании достаточно простых измерений и вычислений выполнить проектный расчет основания здания в плане обеспечения требуемой степени защиты от радона подземными ограждающими конструкциями.

#### Л и т е р а т у р а

1. Bjorn P.J. Development of a model for radon concentration in indoor air // Science of the Total Environment. (2012). No. 416. Pp. 343–350.

2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99): Гигиенические нормативы СП 2.6.1.758-99. – М. : Центр санитарно-эпидемиологического нормирования гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 1999. – 116 с.

3. Коваленко, Е.В. Радон и Красноярск / Е.В. Коваленко, Л.А. Герасимова // Актуальные проблемы авиации и космонавтики, 2012. – Т. 1. – № 8. – С. 223.

4. Крисюк, Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 119 с.

5. Яковлева, В.С. Методы измерения плотности потока радона и торона с поверхности пористых материалов: монография / В.С. Яковлева; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 174 с.

6. Паровик, Р.И. Задача Коши для нелокального уравнения диффузии-адвекции радона во фрактальной среде // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Физ.-мат. науки. – 2010. – № 1 (20). – С. 127-132.

7. Яковлева, В.С. Численное решение уравнения диффузии-адвекции радона в многослойных геологических средах / В.С. Яковлева, Р.И. Паровик // Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки, 2011. – № 1 (2). – С. 46-56.

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

1. Bjorn P.J. Development of a model for radon concentration in indoor air // Science of the Total Environment. (2012). No. 416. Pp. 343–350.

2. Normy` radiacionnoj bezopasnosti (NRB-99): Gi-gienicheskie normativy` SP 2.6.1.758-99. – M. : Centr sanitarno-e`pidemiologicheskogo normirovaniya gigienicheskoy sertifikacii i e`kspertizy` Minzdrava Rossii, 1999. – 116 s.

3. Kovalenko, E.V. Radon i Krasnoyarsk / E.V. Kovalenko, L.A. Gerasimova // Aktual`ny`e problemy` aviacii i kosmonavtiki, 2012. – T. 1. – № 8. – S. 223.

4. Krisyuk, E.M. Radiacionny`j fon pomeshhenij / E.M. Krisyuk. – M. : E`nergoatomizdat, 1989. – 119 s.

5. Yakovleva, V.S. Metody` izmereniya plotnosti potoka radona i torona s poverxnosti poristy`x materialov: monografiya / V.S. Yakovleva; Tomskij politexnicheskij

universitet. – Tomsk : Izd-vo Tomskogo politexnicheskogo universiteta, 2011. – 174 s.

6. Parovik, R.I. Zadacha Koshi dlya neloikal`nogo uravneniya diffuzii-advекcii radona vo fraktal`noj srede // Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo texniche-skogo universiteta. Ser. Fiz.-mat. nauki. – 2010. – № 1 (20). – S. 127-132.

7. Yakovleva, V.S. Chislennoe reshenie uravneniya diffuzii-advекcii radona v mnogoslójny`x geologiche-skix sredax / V.S. Yakovleva, R.I. Parovik // Vestnik KRAUNCz. Fiz.-mat. nauki, 2011. – № 1 (2). – С. 46-56.

**Kalaydo A.V., Semenova M.N.**

#### RADIATION AND ECOLOGICAL ASPECTS OF CONSTRUCTION PHYSICS

*A human receives the most part of the annual radiation dose in rooms from radon and its decay products. But the magnitude of this dose can be significantly reduced by modern construction methods and means. The paper proposes an approach to ensuring the radiation safety of projected and existing buildings with the residential and office rooms. This approach based on the use of underground walling radon-protective properties.*

**Keywords:** radon, entry, walling, construction, soil

**Калайдо Александр Витальевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологий производства и профессионального образования ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко», kalaydo18@mail.ru.

**Семенова Мария Николаевна**, научный сотрудник лаборатории радиационной безопасности в строительстве ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской Академии архитектуры и строительных наук» Минстроя России (г. Москва).

**E-mail:** lor267gg@yandex.ru.

**Kalaydo Alexander Vitalyevich**, candidate of technical sciences, associate professor of the production technology and vocational education department of Luhansk Taras Shevchenko national university.

**E-mail:** kalaydo18@mail.ru;

**Semenova Marya Nikolayevna**, researcher of radiation safety in construction laboratory of Research Institute of Building Physics of the Russian Academy Architecture and Construction Sciences (Moscow).

**E-mail:** lor267gg@yandex.ru.

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 537.527

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В РАМКАХ КАНАЛОВОЙ МОДЕЛИ

Калужный Г.С., Корсунов К.А., Лыштван Е.Ю., Чаленко А.В.

### STUDY OF ELECTRIC ARS CHARACTERISTICS WITHIN THE CHANNEL MODEL

Kaluzhny G., Korsunov K., Lyshtvan E., Chalenko A.

В работе приведены результаты расчета характеристики электрической дуги в рамках каналовой модели. Разработан метод численного расчета характеристик дуговой плазмы с применением системы компьютерной математики Mathematica. Показана эффективность применения систем компьютерной математики к расчету характеристик электрической дуги.

**Ключевые слова:** электрическая дуга, каналовая модель, характеристики, численный расчет, принцип минимума мощности

**Введение.** Исторически первой моделью электрической дуги является каналовая модель, предложенная Штеенбеком в 1932 г. [1]. В силу своей простоты и достаточно хорошего согласия результатов расчета с экспериментом она и сейчас не утратила своего значения и продолжает применяться в инженерной практике [2,3].

**Целью данной работы** является исследование характеристик электрической дуги в рамках каналовой модели методом вычислительного эксперимента.

**Математическая модель.** Рассмотрим длинный цилиндрический столб дуги в продольном поле  $E$ . Пусть дуга стационарно горит в неподвижном газе, заключенном в охлаждаемую трубку радиуса  $R$ . Подобные условия часто встречаются на практике, даже если дуга горит в свободной атмосфере или обдувается потоком. Применение каналовой модели в этом случае дает представление о состоянии в токопроводящем канале, ибо температура на оси разряда не очень чувствительна к внешним условиям. Будем интересоваться не слишком высокими давлениями, для определенности – атмосферным, и не слишком сильными токами, когда температура плазмы не превышает 11000-12000 К. Потери на излучение при этом в большинстве случаев заметно уступают теплопроводностному выносу энергии из столба дуги, поэтому и учитывать их не станем.

Баланс энергии плазмы описывается уравнением теплопроводности:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr}(rJ) + \sigma E^2 = 0, \quad J = -\lambda \frac{dT}{dr} \quad (1)$$

Граничные условия к нему:

при  $r = R$   $T = T_c$  (здесь  $T_c$  – температура стенки);

при  $r = 0$   $\frac{dT}{dr} = 0$  (вследствие симметрии).

Температура токопроводящей плазмы гораздо выше температуры стенок, так что, по существу, можно положить  $T_c = 0$ .

Разрядный ток равен

$$I = E \int_0^R 2\pi\sigma r dr. \quad (2)$$

Сила тока регулируется на опыте и потому является задаваемым параметром. Напряженность поля найдется в результате решения поставленной задачи, которая при известных характеристиках вещества  $\sigma(T)$ ,  $\lambda(T)$  вполне определена. Решение задачи позволяет получить вольт-амперную характеристику (ВАХ) столба дуги  $E = E(I)$ .

Введение потенциала потока тепла

$$\Theta = \int_0^R \lambda(T) dT$$

позволяет ограничиться одной материальной функцией  $\sigma(\Theta)$  вместо двух. Уравнение (1) называют уравнением Эленбааса-Геллера (1934) [3].

**Каналовая модель и принцип минимума мощности.** Нелинейный характер реальных функций  $\sigma(\Theta)$  не позволяет решить уравнение (1) в общем виде аналитически. Со времени 30-х годов, когда была сформулирована задача о столбе дуги, разрабатывались различные формальные методы ее решения, основанные на линеаризации функции  $\sigma(\Theta)$ , разбиении области интегрирования на отдельные зоны, численные методы [3, 4]. Обратимся к хорошо отвечающей существу дела каналовой модели дуги, предложенной Штеенбеком в 1932 г.

При не очень высоких температурах проводимость исчезающе мала. При  $T \approx 4000-6000$  К она становится заметной и быстро нарастает с увеличением  $T$ . Благодаря действию теплового потока, температура спадает от оси к стенкам более или менее равномерно. Ток же фактически протекает только в приосевой части трубки, где температура достаточно высока. Введем эффективный радиус токопроводящего канала  $r_0$  и положим приближенно, что вне канала (при  $r > r_0$ )  $\sigma = 0$  и тока нет. Внутри канала (при  $0 < r < r_0$ ) проводимость высока и близка к величине  $\sigma_K = \sigma(T_K)$ , соответствующей температуре на оси  $T_K = T(0)$ . Каналовая модель сводится к приближенной замене истинного распределения  $\sigma(r)$  ступенчатым.

В этом приближении выражение (2) для силы тока приобретает вид

$$I = \sigma_K E \pi r_0^2, \quad (3)$$

а уравнение (1) в бестоковой зоне ( $r_0 < r < R$ ) легко интегрируется. В результате получим

$$\Theta(T_0) = \frac{W}{2\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (4)$$

Величину  $W$  можно найти с помощью уравнения (3)

$$W = I E = \frac{I^2}{\pi r_0^2 \sigma_K}. \quad (5)$$

Два уравнения (4), (5) содержат три неизвестные величины  $T_K$ ,  $r_0$  и  $E$ , поскольку сила тока  $I$  является задаваемым параметром, как и радиус трубки  $R$ . Для получения недостающего соотношения Штеенбек предложил использовать принцип минимума мощности [1]: при заданных  $I$

и  $R$  в трубке должно установиться такое распределение температуры, а в рамках каналовой модели – такие температура плазмы  $T_K$  и радиус канала  $r_0$ , чтобы мощность  $W$  и напряженность поля  $E = \frac{W}{I}$  оказались минимальными.

Ниже приведены результаты расчета характеристик электрической дуги в воздухе на основе принципа минимума мощности, выполненные с помощью системы компьютерной математики Mathematica с широким привлечением численных методов.

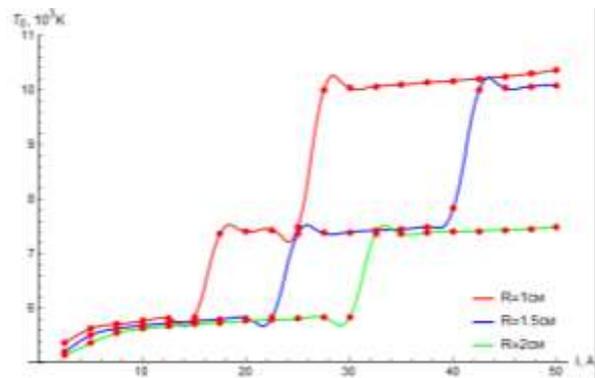


Рис. 1. Зависимость температуры электродуговой плазмы на границе токопроводящего канала от силы тока

Зависимости  $\sigma(T)$  и  $\lambda(T)$  воздушной плазмы от температуры и давления были взяты из [4,5]. Точками показаны результаты вычислительного эксперимента, сплошными линиями – интерполяция сплайнами.

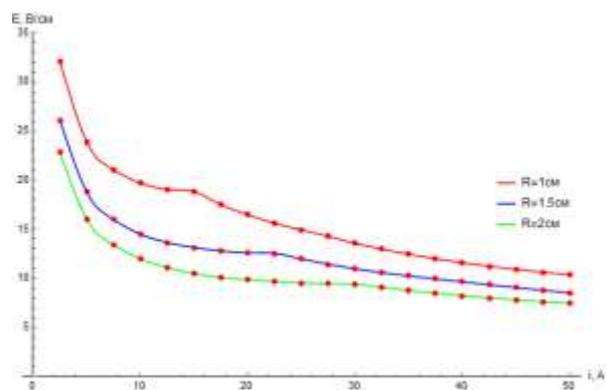


Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля от силы тока

Обсуждение полученных результатов. Прежде всего, отметим хорошее в целом качественное согласие полученных результатов с ожидаемыми из общих теоретических соображений – возрастание температуры и выделяемой мощности при увеличении тока и падающий характер вольт-амперной характеристики.

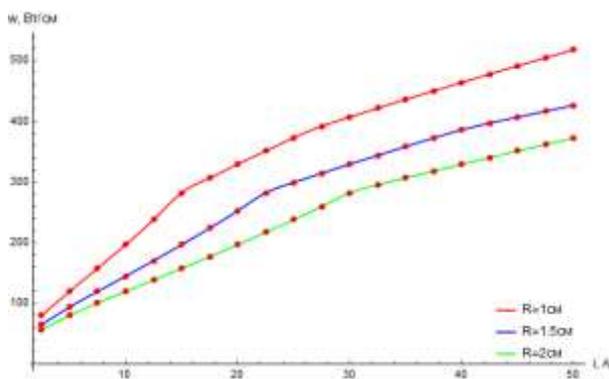


Рис. 3. Зависимость выделяемой мощности на единицу длины канала от силы тока

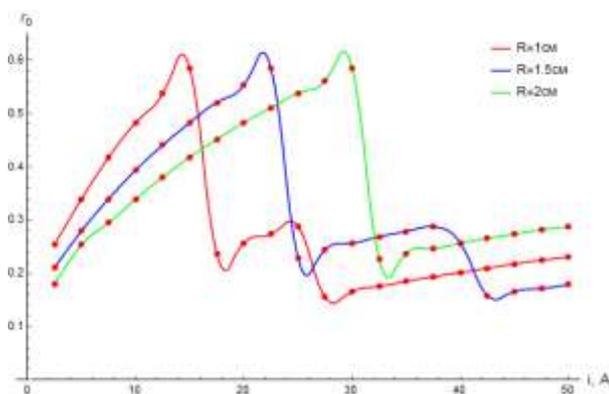


Рис. 4. Зависимость безразмерного радиуса токопроводящего канала от силы тока

Сдвиг вольт-амперной характеристики вверх при уменьшении радиуса разрядной трубки также имеет понятный характер. При уменьшении радиуса разрядной трубки улучшается теплоотвод от зоны канала и повышается выделяемая мощность. Это подтверждает и данные рис. 3, на котором показана зависимость мощности от тока при различных радиусах трубки. Повышение мощности при фиксированном токе происходит за счет роста напряженности поля, что и приводит к подъему вольт-амперной характеристики при уменьшении радиуса трубки.

Неожиданную особенность имеет зависимость безразмерного радиуса канала от силы тока. При возрастании тока радиус канала возрастает почти линейно, затем резко падает и далее возрастает уже более медленно, затем снова падает. Таким образом, имеется некоторая цикличность в зависимости радиуса канала от силы тока. Теория такого эффекта не предсказывает. Интересно отметить, что области падения величины радиуса совпадают с областями резкого повышения температуры, как это следует из данных рис. 4. Это может быть объяснено следующим образом. На кривых зависимости выделяемой мощности от силы тока, приведенных на рис. 3 никаких особенностей типа резких

выбросов нет. Это значит, что при резком уменьшении радиуса канала происходит возрастание плотности тока, что и приводит к повышению температуры канала.

Наконец, проверим выполнение закона подобия, согласно которому все зависимости должны являться функциями отношения  $\frac{I}{R}$  (будем называть его приведенным током). На графиках это выразится в том, что кривые при больших значениях  $R$  получаются растяжением кривых при меньшем значении  $R$ . Из общего вида полученных графических зависимостей можно сделать вывод, что этот эффект в целом имеет место. Для более точной проверки рассмотрим графики температуры на границе канала, построенные в приведенных единицах тока, т.е. в  $\frac{I}{R}$ , которые приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, закон подобия для этой зависимости в целом выполняется, за исключением небольших отклонений в средней области.

На рис. 6 приведена зависимость безразмерного радиуса канала от приведенной величины тока для различных значений радиуса разрядной трубки. Как и в предыдущем случае, можно сделать вывод, что закон подобия в целом выполняется.

Рассмотрим вопрос о границах применимости каналовой модели. В первом приближении условие применимости модели можно оценить с помощью соотношения

$$\frac{\Delta T}{T} < 0,2,$$

где  $\Delta T$  – разность температур на оси и границе канала [6]. Как видно из данных, представленных на рис. 6, в местах аномального поведения радиуса токопроводящего канала это отношение равно 0,18, т.е. находится на грани допустимого. Учитывая крайне грубый характер используемого критерия, представляется возможным предположить, что каналовая модель в этих областях неприменима. В этом случае, верхняя граница приведенного тока, до которой каналовая модель адекватна, составляет  $I/R \approx 15$  А/см. Тогда все аномалии полученных характеристик лежат за этой границей и физического смысла не имеют.

Отметим, что более строго вопрос о применимости каналовой модели может быть решен только на основе рассмотрения радиальной зависимости электропроводности плазмы и сравнения ее со ступенчатой, используемой в каналовой модели. Для ее получения необходимо использовать более строгую модель столба

электрической дуги, например, модель на основе уравнения Геллера-Эленбааса.

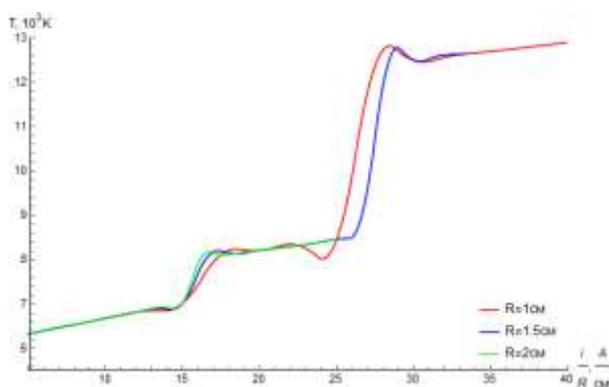


Рис. 5. Зависимость температуры на оси канала от приведенной величины тока

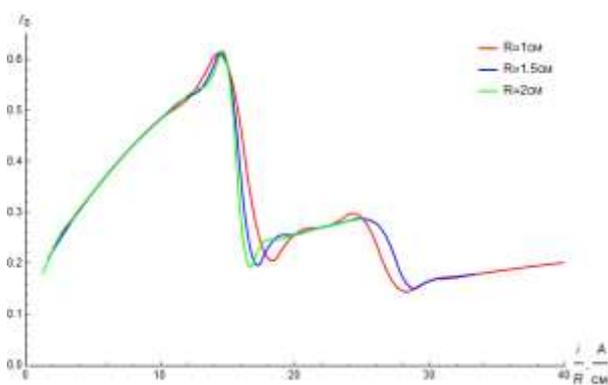


Рис. 6. Зависимость безразмерного радиуса канала от приведенной величины тока

**Выводы.** Методом вычислительного эксперимента проведено исследование характеристик электрической дуги в рамках каналовой модели.

Получены зависимости температуры, радиуса токопроводящего канала, линейной плотности выделяемой мощности и напряженности электрического поля от тока дуги при различных радиусах разрядной трубки.

Показана справедливость закона подобия для столба электрической дуги – характеристики дуги являются функциями приведенного тока  $I/R$ .

Сделан предварительный вывод о границах применимости каналовой модели: верхняя граница приведенного тока, до которой каналовая модель адекватна, составляет  $I/R \approx 15 \text{ A/cm}$ .

#### Литература

1. Энгель, А. Физика и техника электрического разряда в газах. Т. 2 / А. Энгель, М. Штенбек. – М.: ОНТИ, 1935. – 381 с.
2. Дзюба, В.Л. Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы / В.Л. Дзюба, К.А. Корсунов. – Луганск: Изд-во ВЛУ им. В.Даля, 2007. – 447с.

3. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – М.: Наука, 1987. – 591 с.

4. Энгельшт, В.С. Теория столба электрической дуги (Низкотемпературная плазма. Т.1) / В.С. Энгельшт, В. Ц. Гурович. – Новосибирск: Наука, 1990. – 376 с.

5. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – М.: Физматгиз, 1963. – 708 с.

6. Корсунов, К.А. Условие применимости каналовой модели электрической дуги / К.А. Корсунов, Г.С. Калужный, Е.Ю. Лыштван // Тезисы докл. Международной научно-практической конференции «Открытые физические чтения». Луганск, 20 мая 2016 г. – Луганск: «Альма матер», 2016. – С.54.

#### References

1. Jengel', A. Fizika i tehnika jelektricheskogo razrjada v gazah. T.2 / A. Jengel', M. Shtenbek. – М.: ОНТИ, 1935. – 381 s.
2. Dzjuba, V.L. Fizika, tehnika i primenenie nizkotemperaturnoj plazmy / V.L. Dzjuba, K.A. Korsunov. – Lugansk: Izd-vo VNU im.V.Dalja, 2007. – 447s.
3. Rajzer, Ju. P. Fizika gazovogo razrjada / Ju. P. Rajzer. – М.: Nauka, 1987. – 591 s.
4. Jengel'sht, V.S. Teorija stolba jelektricheskoy dugi (Nizkotemperaturnaja plazma. T.1) / V.S. Jengel'sht, V.C. Gurovich. – Novosibirsk: Nauka, 1990. – 376 s.
5. Vargaftik, N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svojstvam gazov i zhidkostej / N. B. Vargaftik. – М.: Fizmatgiz, 1963. – 708 s.
6. Korsunov, K.A. Uslovie primenimosti kanalovoj modeli jelektricheskoy dugi / K.A. Korsunov, G.S. Kaljuzhnyj, E.Ju. Lyshtvan // Tezisy dokl. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Otkrytye fizicheskie chtenija». Lugansk, 20 maja 2016 g. – Lugansk: «Al'ma mater», 2016. – S. 54.

#### Kaluzhniy G., Korsunov K., Lyshtvan E., Chalenko A. STUDY OF ELECTRIC ARC CHARACTERISTICS WITHIN THE CHANNEL MODEL

*The paper presents the results of calculating the characteristics of an electric arc within the channel model. A method for the numerical calculation of the characteristics of arc plasma using the computer mathematics system Mathematica was developed. The efficiency of application of computer mathematics systems to the calculation of the characteristics of an electric arc is shown.*

**Keywords:** electric arc, channel model, characteristics, numerical calculation, minimum power principle.

**Калужный Геннадий Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».  
**E-mail:** kaluzhgs@gmail.com

**Корсунов Константин Анатольевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».  
**E-mail:** korsunof@mail.ru

**Лыштван Елена Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** lustva\_lena@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валерьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Kalyuzhny Gennady** – candidate of physical and mathematical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

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

**Korsunov Konstantin** – doctor of technical sciences, professor, head of department of physics of State Educational

Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

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

**Lyshtvan Elena** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** lustva\_lena@mail.ru

**Chalenko Anzhelika** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 551.521.2

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И СЕЗОННЫЙ ХОД ПОЛЛЮТАНТОВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА

Кашаева Е.А., Бураева Е.А., Пронина Е.В.

## STATISTICAL ANALYSIS OF ELEMENTAL COMPOSITION AND SEASONAL COURSE OF POLYUTANTS IN A GROUNDLY LAYER OF AIR

Kaschaeva, E.A., Buraeva, E.A., Pronina, E.V.

*В данной статье представлены результаты исследования содержания и сезонного поведения поллютантов в приземном слое атмосферы на территории крупного промышленного города Ростова-на-Дону в условиях умеренно-континентального климата. В результате рентгенофлуоресцененного анализа обнаружены S, K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn. Для сезонного хода литогенной группы элементов (Mn, Cu, K, Ca и Fe) характерно наличие летнего и дополнительного весеннего максимумов. Для элементов антропогенной группы (S, Zn, Pb и Mn) сезонное поведение характеризуется ярко выраженным зимним максимумом и резким спадом концентрации в начале весеннего периода.*

**Ключевые слова:** атмосферные аэрозоли, химический состав, поллютанты, атмосфера

**Введение.** Атмосферная пыль является одной из важных частей глобального биогеохимического цикла. Сбор, транспортировка и осаждение пыли в основном происходят из природных источников, после чего антропогенные выбросы выделяются в атмосферу и смешиваются с природными источниками. В промышленных районах атмосферная пыль легко загрязняется антропогенными источниками, которые обычно представляют собой тяжелые металлы, образующиеся в результате ряда видов деятельности человека. Исследование процессов поступления и переноса поллютантов в атмосферных аэрозолях и в системе почва-атмосфера необходимо для изучения в таких областях наук, как физика атмосферы, метеорология и климатология.

Целью работы является исследование сезонных изменений элементного состава атмосферных аэрозолей в условиях крупного промышленного города на примере Ростова-на-Дону в условиях сухих степей и умеренно-континентального климата.

Из природных и техногенных источников в атмосферу выбрасываются различные химические вещества. Их количество могут варьироваться от сотен до миллионов тон в год. Природное

загрязнение связано с различными биотическими и абиотическими источниками. Это приводит к существованию естественной фоновой концентрации элементов в атмосфере, которая варьируется в зависимости от местных источников или конкретных погодных условий местности. Выброс токсичных веществ в окружающую среду достаточно велик в промышленно развитых странах. Исследования показали, что в городских почвах и городской дорожной пыли присутствуют тяжелые металлы, полученные в результате антропогенной деятельности [1]; в основном это происходит из-за атмосферного осаждения загрязняющих веществ на поверхность.

На основе ранее полученных данных элементы условно разделяют на две основные группы по их происхождению: природные(литосферные) и антропогенные. Первые, в большинстве случаев, поступают в атмосферу с поверхностей почвы и водоемов благодаря ветровому подъему и испарению. К ним относят Al, Fe, Mg, Ti, Mn, Ca, Na, Si. Вторые образуются в ходе работы различных производящих и перерабатывающих предприятий) и различного транспорта [2]. К ним относят As, Cd, Zn, Mn, Pb, Cu V, Ni, Sn.. Некоторые элементы, особенно железо и марганец, могут иметь несколько источников в обеих из указанных групп [3]. Cu, Zn и Pb чаще являются результатами именно работы транспорта, Zn и Ni также выделяются при сжигании ископаемого топлива, Cr, Cu и Ni также относят к продуктам коррозии материалов транспорта и процессов создания их покрытий [4].

**Основные материалы.** Данное исследование проводилось на территории административного центра Южного федерального округа и Ростовской области - г. Ростова-на-Дону. Ростовская область расположена в степной зоне и климат, преобладающий в ней умеренно-континентальный, степной [5]. Зима в г. Ростове-на-Дону наступает в середине декабря и не отличается большим количеством снега. Средняя температура воздуха за

многолетний период около 10 °С. Лето в Ростове-на-Дону начинается в начале мая, когда температура превышает 17 °С. В июне, июле, августе и сентябре лето характеризуется жаркой солнечной погодой, температура воздуха превышает 25 °С. Средняя температура июля — 23,4 °С., температура на улице может достигать до +40°С. В конце сентября температура опускается ниже 20 °С. Осень наступает обычно в конце сентября, когда среднесуточная температура опускается на уровень 15 °С [6].

Для отбора проб атмосферных аэрозолей использовали фильтровентиляционную установку (ФВУ), на цилиндр из металлической сетки которой устанавливается фильтр из ткани Петрянова. Для определения химического состава поллютантов в пробах атмосферных аэрозолей использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр на основе полного внешнего отражения РФС-001. По результатам анализа элементного состава приземного слоя воздуха показали наличие в пробах щелочных и щелочноземельных элементов металлов, а также большое количество железа.

Вариации концентраций литогенных (естественных) элементов определяются их содержанием в почве исследуемой территории. Поэтому полученные в результате измерений элементы можно условно разделить на две группы, отличающиеся происхождением: литогенные (К, Са, Мп, S и Fe) и антропогенные (Cu, Zn, Sr, Co, Ni, Sc и Pb). Также были зафиксированы Al, U, As, Br, Ti, P, Rb и Sr, которые носили характер единичных выбросов, поэтому их содержание мало для статистической обработки.

**Результаты.** На таблице 1 представлены результаты статистической обработки данных элементного состав атмосферных аэрозолей за 2004 и 2008 г.

Таблица 1

Статистика химического состава поллютантов

	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Pb	Cu	Zn
Среднее	1.42	0.71	4.60	0.01	0.06	2.54	0.01	0.09	0.04	0.13
Стандартная ошибка	0.12	0.05	0.20	0.00	0.00	0.12	0.00	0.01	0.01	0.01
Медиана	1.17	0.60	4.57	0.00	0.05	2.26	0.00	0.08	0.03	0.12
Станд. отклонение	1.11	0.46	1.94	0.03	0.05	1.18	0.02	0.10	0.11	0.08
Дисперсия выбранных	1.24	0.22	3.76	0.00	0.00	1.39	0.00	0.01	0.01	0.01
Экспесс	4.07	3.22	2.72	29.42	1.84	5.23	-0.60	1.46	82.25	9.12
Асимметричность	1.67	1.53	1.06	4.98	0.71	1.94	0.76	1.23	8.90	2.10
Интервал	6.28	2.39	11.71	0.23	0.17	6.26	0.05	0.43	1.09	0.56
Минимум	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Максимум	6.28	2.39	12.96	0.23	0.17	7.27	0.05	0.43	1.09	0.56
Сумма	127.79	63.86	414.21	0.93	4.97	228.64	1.16	7.81	3.60	11.77
Счет	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Уровень надежности(95%)	0.23	0.10	0.41	0.01	0.01	0.25	0.00	0.02	0.02	0.02

Эти года были выбраны из-за существенных различий в метеорологических условиях. В 2004 году скорость ветра была равна 2 м/с, а количество осадков 932 мм. В 2008 году скорость ветра увеличилась до 4 м/с, а количество осадков уменьшилось до 435 мм. Так же сменилось периферийное направление ветра с северного на северо-восточное. Для оценки источников поступления различных элементов в атмосферу, а

также для нахождения общих закономерностей среди некоторых из них были посчитаны коэффициенты корреляции Пирсона (Таблица 2), критическое значение которого равно 0,14.

Таблица 2

**Коэффициенты корреляции Пирсона**

Элемент	K	Ca	Mn	Fe	Sr	Pb	Cu	Zn	S
K	1,00								
Ca	0,62	1,00							
Mn	0,70	0,66	1,00						
Fe	0,63	0,77	0,76	1,00					
Sr	0,07	0,26	0,11	0,05	1,00				
Pb	0,37	0,31	0,44	0,34	0,10	1,00			
Cu	0,02	0,30	-0,04	0,39	-0,08	-0,02	1,00		
Zn	0,59	0,46	0,67	0,53	0,11	0,63	-0,06	1,00	
S	0,29	0,13	0,16	0,15	-0,07	0,23	-0,08	0,45	1,00

Эти данные подтверждают наличие схожего источника поступления в воздух у K, Ca, Mn и Fe, которые являются элементами литогенной группы. Однако помимо высоких коэффициентов корреляции между элементами этой группы также можно проследить наличие связи с элементами антропогенной группы- Pb, Cu, Zn, которые в подавляющем большинстве исследований относят к продуктам работы и коррозии различных видов транспорта. Наличие зависимости этих двух групп говорит о том, что в условиях данного исследования нельзя говорить о группе элементов чисто литогенного происхождения. Из чего можно сделать вывод о том, что в концентрацию K, Ca, Mn и Fe в воздухе также вносят вклад антропогенные источники. В нашем случае можно сказать о преобладании антропогенных источников для марганца и о естественных источников – для железа. Калий в основном поступает в атмосферу в результате горения биомассы и испарений с поверхности водоемов, но второй фактор на территории Ростова-на-Дону не столь существенен, что и ведет к таким результатам. Са довольно уверенно выделяется в отдельную от антропогенных группу, так как его источники преимущественно геологические, но также его много в конструкционных материалах, например, в цементе.

Для наглядности представления концентрации полученных элементов разбит на две группы: макроэлементы (K, Ca, Fe, Mn) и микроэлементы (Zn, S, Pb, Cu). Сезонный ход этих групп представлен на рисунке 1 и рисунке 2.

Почти для всех элементов наблюдаются максимумы концентраций в июле-июне. Пик, приходящийся на лето связан с климатическими и метеорологическими особенностями г. Ростов-на-Дону. Как видно из графика концентрация элементов в исследуемых аэрозолях уменьшилась в 2008 году, что связано с изменением метеорологических условий, описанных выше.

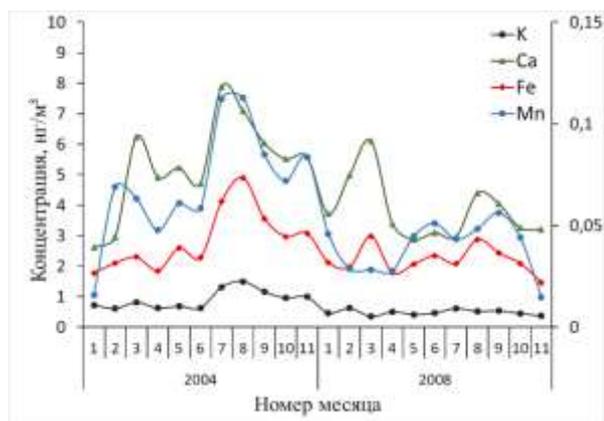


Рис. 1. Сезонный ход концентрации макроэлементов

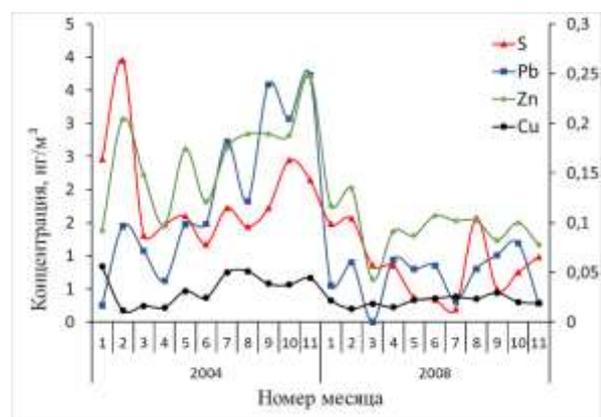


Рис. 2. Сезонный ход концентрации микроэлементов

Для сезонного поведения S присущи небольшие пики концентрации в летнее время и большие в зимнее. В этом данный элемент довольно похож на свинец, из чего может следовать, что у них весьма схожие источники, однако наверняка утверждать это нельзя с учетом незначительной корреляцией концентрации этих элементов. У кальция и марганца, помимо, общих с остальными элементами максимумов в августе-сентябре, имеются максимумы и в феврале-марте. Это подтверждает ранее упомянутую смешанность источников данных элементов. Zn ведет себя весьма своеобразно. В частности, у него отсутствует выраженный максимум концентрации в июле-августе, имеющийся у всех остальных элементов, а максимум наблюдается как раз зимой. Определенной спецификой обладает и сезонное поведение концентрации свинца. Она может даже быть минимальной в летние месяцы, а максимум иметь в зимние. Для группы микроэлементов характерно наличие ярко выраженных зимних максимумов и резкого спада концентрации в начале весеннего периода. Спад концентрации в начале весеннего периода очевидно связан с увеличением активности работы ТЭС и количества выхлопных газов. Помимо этого, в зимние периоды увеличивается количество осадков, с которыми элементы выпадают на

поверхность из верхних воздушных слоев. Ti, Sr в концентрациях, достаточных для обнаружения присутствовали не во всех образцах, поэтому анализировать сезонные изменения этих данных не представлены на графиках. Однако можно все же сказать о довольно выразительно пике концентраций этих элементов в феврале-марте, что подтверждает их преимущественно антропогенное происхождение.

**Выводы.** В результате рентгенофлуоресцененного анализа обнаружены S, K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn, концентрации которых варьируются в пределах [0,25...6,38]; [1,17...2,39]; [1,04...12,96]; [0,02...0,17]; [1,01...7,27]; [0,01...0,17]; [0,04...0,31]  $\text{нг}/\text{м}^3$  соответственно. Также были зафиксированы и другие элементы, которые носили характер единичных выбросов и их содержание было мало для статистической обработки. Обнаруженные в результате РФА элементы были условно разделены на две группы: антропогенного и литогенного происхождения. Первая группа включает в себя Mn, Cu, K, Ca и Fe. Для сезонного хода этих элементов характерно наличие летнего и дополнительного весеннего максимумов. Для элементов антропогенной группы (S, Zn, Pb и Mn) сезонное поведение характеризуется ярко выраженным зимним максимумом и резким спадом концентрации в начале весеннего периода. Можно сказать, что содержание и поведение загрязнителей в приземном слое атмосферы характерно для промышленных центров с умеренно-континентальным климатом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (проект №3.6439.2017/8.9, 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. Christoforidis, A., Stamatis, N., 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151(3-4): 257-263
2. Quiterio S. L. Metals in Airborne Particulate Matter in Downtown Rio de Janeiro, Brazil / S. L. Quiterio, V. Escalera, C. R. S. Sousa, L. F. P. G. Maia, G. Arbilla // *Environmental Contamination and Toxicology*. – 2004 – Vol. 72 – P. 916 – 922.
3. Baker A. R. Atmospheric deposition of soluble trace elements along the Atlantic Meridional Transect (AMT) / A. R. Baker, T. D. Jickells // *Progress in Oceanography*. – In Press.
4. Ahmadi Doabi S. Multivariate statistical analysis of heavy metals contamination in atmospheric dust of Kermanshah province, western Iran, during the spring and summer 2013 / S. Ahmadi Doabi, M. Afyuni, M. Karami // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018 – In Press.
5. Tang Yang Characteristics of major elements and heavy metals in atmospheric dust in Beijing, China/ Yang

Tang, Guilin Han. // Journal of Geochemical Exploration. – 2017 – Vol.176 – P.114–119.

6. [pogodaiklimat.ru](http://pogodaiklimat.ru): Погода в Ростове-на-Дону [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pogodaiklimat.ru/monitor.php?id=34730>, свободный. – Загл. с экрана.

#### References

1. Christoforidis, A., Stamatis, N., 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151(3-4): 257-263

2. Quiteiro S. L. Metals in Airborne Particulate Matter in Downtown Rio de Janeiro, Brazil / S. L. Quiteiro, V. Escaleira, C. R. S. Sousa, L. F. P. G. Maia, G. Arbillá // *Environmental Contamination and Toxicology*. – 2004 – Vol. 72 – P. 916 – 922.

3. Baker A. R. Atmospheric deposition of soluble trace elements along the Atlantic Meridional Transect (AMT) / A. R. Baker, T. D. Jickells // *Progress in Oceanography*. – In Press.

4. Ahmadi Doabi S. Multivariate statistical analysis of heavy metals contamination in atmospheric dust of Kermanshah province, western Iran, during the spring and summer 2013 / S. Ahmadi Doabi, M. Afyuni, M. Karami // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018 – In Press.

5. Tang Yang Characteristics of major elements and heavy metals in atmospheric dust in Beijing, China/ Yang Tang, Guilin Han. // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017 – Vol.176 – P.114–119.

6. [rp5.ru](http://rp5.ru): Pogoda v Rostove-na-Donu [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: [https://rp5.ru/Pogoda\\_v\\_Rostove-na-Donu](https://rp5.ru/Pogoda_v_Rostove-na-Donu), svobodnyj. – Zagl. s jekrana.

**Kaschaeva, E.A., Buraeva, E.A., Pronina, E.V.**

#### STATISTICAL ANALYSIS OF ELEMENTAL COMPOSITION AND SEASONAL COURSE OF POLYLUANTANTS IN A GROUNDLY LAYER OF AIR

*As a result of X-ray fluorescence analysis, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu and Zn were detected. On the territory of Rostov-on-Don, atmospheric aerosols can be divided into three groups: anthropogenic, natural, and mixed origin. Purely anthropogenic are Zn, Cu, Pb, Sr, Ti. Closest to natural Ca and Fe. K and S are not quite unambiguous origin. But Fe, Ca and Mn are still of mixed origin. Seasonal concentrations of elements behave in approximately the same way having maxima in summer (July-August) and in some cases in winter (February-March) due to interseasonal restructuring of the*

*atmosphere, anthropogenic and man-made factors and, probably, increased wind speed. In general, seasonal changes in the concentrations of elements and their origin are very similar to the data published by scientists in different parts of the world, except for exotic climatic features.*

**Key words:** atmospheric aerosols, chemical warehouse, pollutants, atmosphere

**Кашаева Елизавета Александровна**, лаборант кафедры технической физики, студент 1 курса магистратуры физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** [lizakashaeva1997@gmail.com](mailto:lizakashaeva1997@gmail.com)

**Буряева Елена Анатольевна** к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник НИИ Физики Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** [buraeva\\_elena@mail.ru](mailto:buraeva_elena@mail.ru)

**Пронина Екатерина Вячеславовна**. Студент 1 курса магистратуры физического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону  
**E-mail:** [ev\\_pronina\\_105@mail.ru](mailto:ev_pronina_105@mail.ru)

**Kashchaeva Elizaveta Alexandrovna**, Laboratory Assistant, Department of Technical Physics, first year graduate student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** [lizakashaeva1997@gmail.com](mailto:lizakashaeva1997@gmail.com)

**Buraeva Elena Anatolievna**, PhD in Chemistry, associate professor, leading researcher of the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** [buraeva\\_elena@mail.ru](mailto:buraeva_elena@mail.ru)

**Pronina Ekaterina Vyacheslavovna**, first year graduate student of Faculty of Physics of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** [ev\\_pronina\\_105@mail.ru](mailto:ev_pronina_105@mail.ru)

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 53.082.7

## ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Изотов А.И., Кильман Г.В., Шалаев Р.В.

## MEASURING FACILITY FOR INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF METALS AND SEMICONDUCTORS

Izotov A.I., Kilman G.V., Shalaev R.V.

*Разработана многофункциональная измерительная установка, предназначенная для исследования электрических и магнитных свойств металлов и полупроводников. Установка позволяет получать температурную и магнитную зависимости электропроводности исследуемого материала, с помощью эффекта Холла определять концентрацию и знак носителей тока в полупроводниках, а также устанавливать их принадлежность к p- или n-типу. Измерение электропроводности осуществляется двухзондовым и четырехзондовым методами. В рамках тестирования установки получена температурная зависимость сопротивления кремниевой пластины, графическим методом определена ширина запрещенной зоны кремния. Полученное значение находится в пределах допустимого для данного вещества интервала. Представленная установка позволяет работать как с пленочными, так и с объемными образцами широкого класса материалов.*

**Ключевые слова:** измерительная установка, электропроводность, сопротивление, ВАХ, эффект Холла

**Введение.** Углеродные материалы благодаря уникальности своих свойств давно рассматриваются как потенциальный заменитель кремния в микро- и нанoeлектронике [1, 2]. Также эти материалы считаются довольно перспективными в солнечной энергетике [3]. Оптические и электрические характеристики углеродных структур могут значительно меняться в зависимости от условий получения, фазового состава, присутствия допирующих элементов. Очевидно, что корректное определение основных электрических параметров полученного материала является важным фактором исследований.

Вид температурной зависимости электропроводности позволяет установить характер проводимости вещества. Эффект Холла несет информацию о таких важнейших характеристиках полупроводников, как концентрация и знак носителей тока. Также он позволяет установить принадлежность полупроводника к p- или n-типу,

благодаря чему является одним из наиболее информативных методов исследования данного класса веществ.

Представленная нами в настоящей работе термокамера позволяет измерять температурные и магнитные зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) как пленочных, так и объемных образцов металлов и полупроводников и, таким образом, получать основную информацию об электрических свойствах данных материалов. Измерение электропроводности в представленной установке осуществляется с помощью двухзондового и четырехзондового методов.

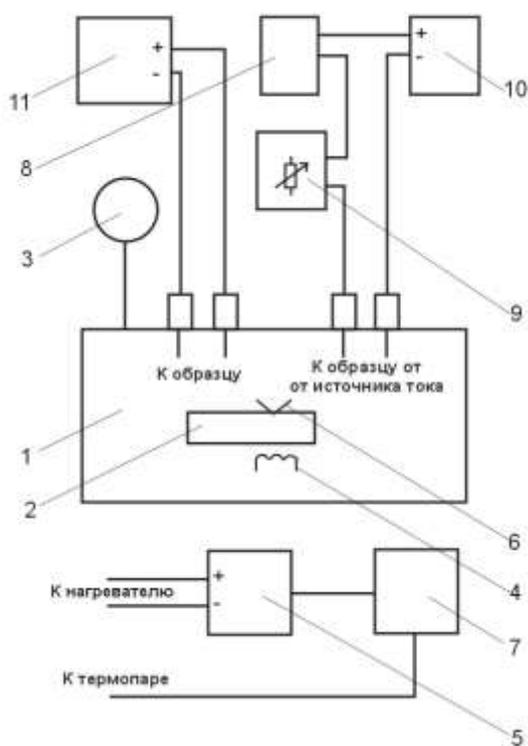
**Описание установки.** Общий вид измерительной установки показан на рисунке 1, блок-схема – на рисунке 2.



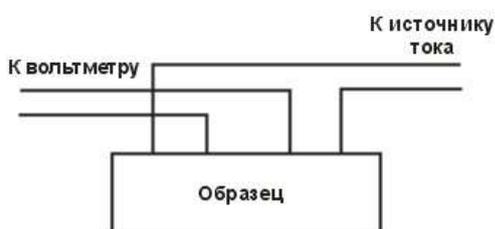
Рис. 1. Общий вид измерительной установки

В вакуумной камере 1 (рис.2), которая является основным узлом разработанной установки, располагается исследуемый образец 2. Корпус и внутренние конструктивные элементы камеры изготовлены из немагнитных материалов. С одного ее торца находится уплотняемый фланец с вакуумным разъемом для ввода и вывода электрических сигналов. Со второго торца установлена запорная арматура: вентиль, а также система соединения с вакуумным насосом (НВР-5Д) и манометром 3. С помощью этой же системы

можно осуществить заполнение камеры инертными газами.



а



б



в

Рис. 2. а) блок-схема установки, б) схема измерения сопротивления, в) схема измерения ЭДС Холла.  
 1 – вакуумная камера, 2 – исследуемый образец, 3 – манометр, 4 – нагреватель, 5 – источник питания нагревателя (Б5-47), 6 – хромель-алюмелевая термопара, 7 – контроллер температуры (Termotest-04/2), 8 – аккумулятор, 9 – магазин сопротивлений (Р-33), 10 – амперметр (Щ300), 11 – вольтметр (В7-34А)

В камере находится рабочий столик с системой прижимных контактов. В столик помещен нагреватель 4, запитанный от источника 5 (Б5-47), и хромель-алюмелевая термопара 6, которая служит для контроля температуры. Регулировка и стабилизация температуры осуществляется контроллером 7 (Termotest-04/2) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

При измерении сопротивления тонких пленок используются образцы, напыленные на стеклянные подложки магнетронным методом в виде прямоугольника. Предусмотрена возможность использования как двухзондового, так и четырехзондового методов. Ток к образцу подводится от аккумулятора 8 через магазин сопротивлений 9 и измеряется прибором 10 (Щ300), находящимся в режиме измерения тока. Разность потенциалов измеряется вольтметром 11 (В7-34А).

В этой же термокамере осуществляется исследование температурной зависимости ЭДС Холла. В этом случае контакты для ввода тока и измерения ЭДС напыляются непосредственно на образец. Ток к образцу подводится также от аккумулятора 8 через магазин сопротивлений 9 и измеряется прибором 10. ЭДС Холла измеряется с помощью прибора 11. При измерении ЭДС Холла термокамера помещается между полюсными наконечниками электромагнита.

Фото рабочего столика с системой прижимных контактов показано на рисунке 3. Схема напыления контактов для измерения ЭДС Холла – на рисунке 4. Термокамера между полюсными наконечниками электромагнита – на рисунке 5.

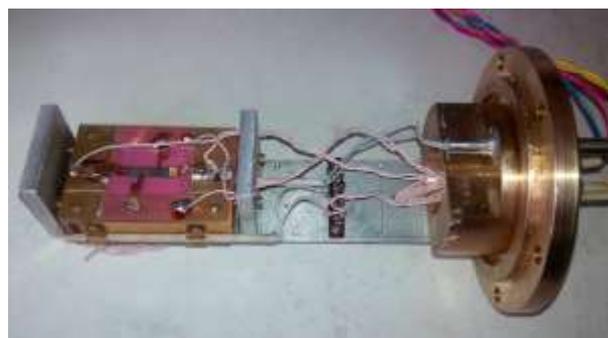


Рис. 3. Рабочий столик

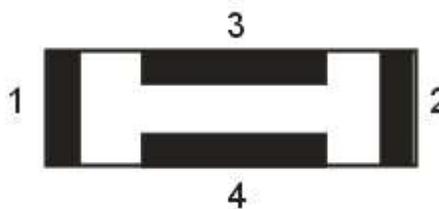


Рис. 4. Схема напыления контактов для измерения ЭДС Холла. 1, 2 – токовые контакты, 3, 4 – потенциальные контакты



Рис. 5. Термокамера между полюсными наконечниками электромагнита

Основные характеристики установки: диапазон измерения сопротивления до  $10^{12}$  Ом, диапазон измерения и стабилизации температуры – от комнатной до  $150^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , остаточное давление после откачки  $10^{-3}$  мм рт. ст., избыточное давление до 2 бар. Величина магнитного поля определяется используемым электромагнитом.

**Основные результаты и их обсуждение.** В рамках тестирования описанной установки нами была получена температурная зависимость электропроводности кремниевой пластины. Результаты этих измерений представлены в виде графика  $\ln R$  ( $1/T$ ), который показан на рисунке 6.

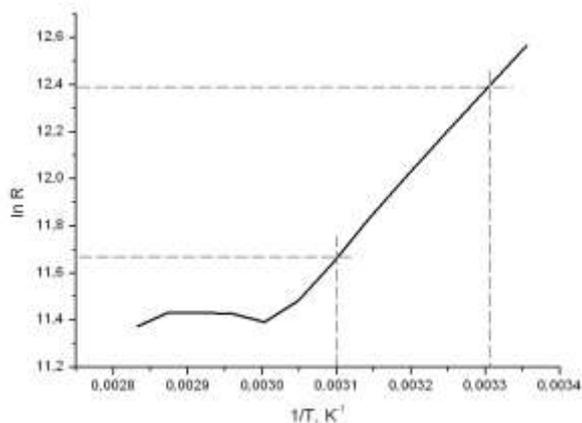


Рис. 6. Зависимость натурального логарифма сопротивления кремния от обратной температуры

Температурная зависимость сопротивления представлена именно в таком виде не случайно. Известно, что сопротивление полупроводников в широком температурном интервале экспоненциально убывает с ростом температуры:

$$R = R_0 \cdot e^{\Delta E/2kT},$$

где  $R_0$  - сопротивление полупроводника при  $T \rightarrow \infty$ ,  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны,  $k$  - постоянная Больцмана. Прологарифмировав это выражение и учтя, что при температуре  $T_1$  сопротивление полупроводника  $R_1$ , а при  $T_2$  -  $R_2$ , получим:

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Тогда ширину запрещенной зоны полупроводника можно получить с помощью формулы:

$$\Delta E = 2k \cdot \frac{\Delta \ln R}{\Delta(1/T)}.$$

Воспользовавшись экспериментальным графиком (рис. 3) и проведя расчет, мы получили ширину запрещенной зоны кремниевой пластины:

$$\Delta E_{\text{кр}} \approx 0,6 \text{ эВ}$$

Поскольку табличное значение ширины запрещенной зоны кремния при комнатной температуре составляет  $\sim 1,12$  эВ и может значительно колебаться в зависимости не только от температурных условий, но и от наличия в веществе даже небольшого количества примесей, можно считать, что полученное нами значение не выходит за рамки допустимого интервала.

**Выводы.** Таким образом, можно заключить, что разработанная нами установка позволяет изучать наиболее существенные электрические и магнитные характеристики широкого класса материалов. С помощью данной установки можно получить температурную и магнитную зависимости сопротивления металлов и полупроводников, установить принадлежность полупроводника к р- или п-типу, графическим методом вычислить ширину запрещенной зоны.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.С. Вавилов. Успехи физических наук. Т.167, №1, 17 (1997).
2. И.А. Косско, А.А. Оноприенко, Т.Г. Косско. Наука та інновації. Т.9, №6, 75 (2013).
3. M. Sibinsski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, V. Guzowski. Optica Applicata. XLI, 375 (2011).

### References

1. V.S. Vavilov. Uspekhi fizicheskikh nauk. T.167, №1, 17 (1997).
2. I. A. Kossko, A.A. Onoprienko, T.G. Kossko. Nauka ta innovatsii. T.9, №6, 75 (2013).
3. M. Sibirski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowski. Optica Applicata. XLI, 375 (2011).

**Izotov A. I., Kilman G. V., Shalaev R. V.**

#### MEASURING FACILITY FOR INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF METALS AND SEMICONDUCTORS

*A multifunctional measuring facility has been developed for the detailed study of the electrical and magnetic properties of metals and semiconductors. This equipment allows to obtain not only the current-voltage characteristics of the material under study, but also the dependence of its resistance on temperature and the magnitude of the external magnetic field. Measurement of electrical conductivity is carried out by two methods - two-probe and four-probe. As part of testing the installation, the temperature dependence of the resistance of the silicon wafer was obtained, and the band gap of silicon was determined graphically. The resulting value is within the acceptable range for a given substance. In addition to measuring electrical conductivity, in the presented installation, it is possible to determine the concentration and sign of carriers in semiconductors using the Hall effect, as well as to establish their belonging to the p or n type. If necessary, it is possible to fill the chamber in which the sample under study is inert gases. The presented installation allows you to work with both film and bulk samples of a wide class of materials.*

**Key words:** *measuring facility, electrical conductivity, resistance, Hall effect*

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

**Izotov Anatoliy**, Lead Engineer Public Institution «Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin»

**Кильман Галина Владимировна**, ведущий инженер «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»

**E-mail:** galyna.k.2015@gmail.com

**Kilman Galyna**, lead Engineer, Public Institution «Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin»

**E-mail:** galyna.k.2015@gmail.com

**Шалаев Ростислав Валериевич**, с.н.с., к. ф.-м. н. Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»

**E-mail:** sharos@donfti.ru

**Shalaev Rostyslav**, PhD, senior research Public Institution «Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin»

**E-mail:** sharos@donfti.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 538.956+504.064.36

## ПОДБОР ДАТЧИКОВ В СИСТЕМЕ ОНЛАЙН БИОМОНИТОРИНГА ВОДНОЙ СРЕДЫ

Комарова Е.П., Гудимов А.В., Бурдыгин А.И.

### SENSORS SELECTION IN THE SYSTEM ONLINE BIOMONITORING OF AQUATIC MEDIA

Komarova E.P., Gudimov A.V., Burdygin A.I.

*Применение современной техники в биологических исследованиях, прежде всего, за пределами лабораторий составляет отдельную проблему, которой все еще уделяется крайне мало внимания. Внедрение новых материалов и технологий в биологию создает прорывные направления, но пока они касались лишь лабораторных исследований. Разработанный нами экологический зонд позволяет получать оперативную информацию о качестве водной среды в режиме реального времени с передачей данных через Интернет. Подбор и разработка датчиков для онлайн биомониторинга является главным объектом нашего исследования.*

**Ключевые слова:** онлайн биомониторинг, магнитные и тензо- датчики, сегнетокерамика

**Введение.** Опережающее развитие техники и электроники традиционно мало соотносится с разработкой современных инструментов и технологий для биологических и экологических исследований.

В то же время, наиболее значительные достижения биологии и экологии возникают именно при соприкосновении с другими науками и умелом применении в исследованиях новейших технических разработок.

Применение современной техники в биологических исследованиях, прежде всего, за пределами лабораторий составляет отдельную проблему, которой все еще уделяется крайне мало внимания

Образовавшийся разрыв между техникой и биологией, между инструментами исследования неживой и живой природы во многом закономерен, и обусловлен большей сложностью феноменов жизни относительно физических процессов и материалов. Внедрение новых материалов и технологий в биологию создает прорывные направления, но пока они касались лишь лабораторных исследований.

Технические средства непрерывного и автоматического мониторинга параметров водной

среды – разнообразные гидрологические зонды давно стали привычным инструментом океанологических работ, в то время как разрабатываемый нами приборно-аппаратный комплекс в системе непрерывного и оперативного (он-лайн) биомониторинга - фактически, первый экологический зонд. Экологический зонд позволяет получать оперативную информацию о качестве водной среды в режиме реального времени с передачей данных через Интернет.

**Объект, материалы и методы.** Начальные исследования по подбору датчиков движения створок моллюсков-биосенсоров сводятся к оценке возможностей и параметров серийных или известных датчиков деформации на основе пьезоэлектрических, сегнетокерамических материалов, а также тензо – и магниторезистивных.

**Результаты и обсуждение.** В процессе разработки системы нами в разное время были выполнены научно-технические исследования (1996–2017 гг.), которые стали теоретической и прикладной основой новой технологии биомониторинга и биоиндикации. Технология онлайн биомониторинга (ОБМ) на основе непрерывной регистрации поведенческих реакций двустворчатых моллюсков-биосенсоров получила экспериментальное подтверждение в лабораторных и полевых условиях [1, 2].

Наша установка (комплекс) оперативного биомониторинга разрабатывалась, начиная с 2004 г. и была изготовлена в 4 последовательных модификациях, - от механической к аналоговой, и затем к цифровой системе записи сигнала. Комплекс 4 поколения (рис. 1), разработанный и изготовленный в 2013-2016 гг, в настоящее время третий год успешно проходит круглогодичные технические испытания в прибрежье Баренцева моря.

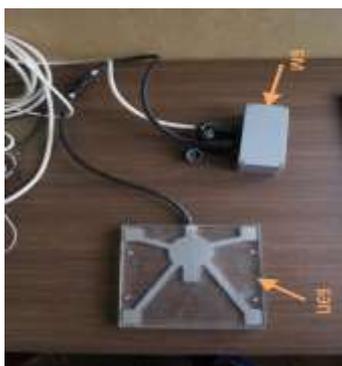


Рис. 1. Основные компоненты комплекса онлайн биомониторинга: подводный (погружной) блок регистрирующей электроники (БЭП) и бортовой модуль (БМ), соединенные подводным кабелем

На данном этапе наши исследования сфокусированы на совершенствовании техники измерительно-регистрирующего блока (ИРБ) комплекса ОБМ и технологии получения и передачи оперативной информации от объекта - биосенсора на сервер: от ИРБ на аналитический блок (рис. 2).

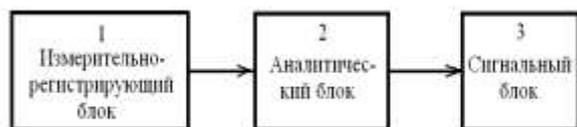


Рис. 2. Базовые структурные блоки системы ОБМ

Полевые испытания показали, что одной из уязвимых частей ИРБ являются датчики регистрации активности животных. Надежность их изоляции и/или прикрепления к моллюскам, точность и линейность измерений, достаточная амплитуда и мощность сигнала, малое энергопотребление, простота и репликация калибровки и настройки, миниатюрность и относительная дешевизна, - все это, в сочетании с высокой чувствительностью и неинвазивностью, представляет перечень обязательных требований к применяемым датчикам и их программному обеспечению.

Поэтому правильный выбор датчика движения представляет собой специальную задачу, от решения которой напрямую зависит эффективность работы системы биосенсорного онлайн мониторинга.

Установлено, что магниторезистивные датчики, применяемые в наших установках и в некоторых аналогах, надежны и достаточно чувствительны, но имеют ряд технических недостатков, осложняющих настройку и эксплуатацию системы и установки в целом, что особенно важно при использовании комплекса в реальных природных условиях. Кроме того, применение магнитных датчиков для мелких

организмов, моллюсков, в частности, крайне затруднительно или невозможно.

Проведенные нами поисковые исследования показали, что сегнетоэлектрические упругие пленки остаются потенциально перспективным материалом в структуре подводных датчиков для регистрации слабых колебаний/движений [3, 4]. Однако, малая сила тока, быстро затухающий импульс полезного сигнала (от воздействия/движения), часто сопоставимый с шумовыми токами, и, главное, неспособность пьезоэлектрики к улавливанию непрерывных медленных колебаний/движений, свойственных моллюскам, делают применение сегнетоэлектрических пленок непригодным в современных условиях. Кроме того, сигнал-отклик сегнетодатчика на паразитные-шумовые сотрясения и вибрации извне, например, от движений воды или троса, на котором прикреплена установка и т.п., могут быть значительно выше, чем сигнал от реакции моллюсков.

Тестирование тензорезисторов и тензодатчиков показало их хорошую чувствительность к малейшим движениям створок моллюсков, как к очень медленным колебаниям, так и к резким, пиковым. При этом стало ясно, что движения створок, колебания уровня из раскрытия организмов фрактально (рис. 3).

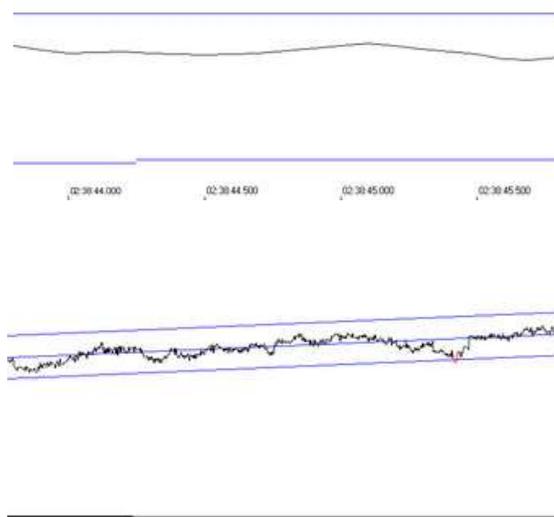


Рис.3. Примеры записи медленных движений створок моллюсков (мидий) - изменения напряжения в зависимости от деформации при нагрузке/разгрузке тензодатчика: за 1 минуту (вверху); за несколько часов (внизу)

В лабораторных испытаниях, когда тензорезистор на гибком рычаге (подложке) находился над водой, работа тензодатчика удовлетворяла всем требованиям. Основной проблемой подводного применения тензодатчиков

стало прикрепление тензорезисторов к подложке, которое должно быть абсолютно герметичным и, вместе с тем, позволяет сохранять гибкость датчика, соответствующую его калибровке. Очевидно, наилучшим способом такого прикрепления на тонкую гибкую подложку является напыление чувствительного элемента, в том числе, выполненного в виде сети нанотрубок [5]. Следовательно, для наших целей такой тензодатчик может быть изготовлен при наличии соответствующего оборудования и условий, хотя его подводное применение потребует специального исследования.

В итоге, магниторезистивные датчики являются сегодня наиболее приемлемыми для подводной неинвазивной регистрации движений створок моллюсков. Перспективными для применения в ОБМ выглядят по ряду параметров магниточувствительные датчики компании Murata, которые обычно используются для распознавания информации, нанесенной посредством тонкого слоя магнитного вещества. Благодаря хорошей динамике, стабильности параметров и высокому уровню выходного сигнала датчики реагируют как на магнитные, так и на ферромагнитные материалы. Серии датчиков BS05C и BS05N относятся к стандартному компактному типу [6]. Они характеризуются высокой чувствительностью и стабильностью характеристик, независимостью от внешних магнитных полей (трансформаторы и электродвигатели). Небольшие размеры и малая масса позволяют использовать датчики в миниатюрных устройствах.

Новые датчики серий AS-M и AS-V - это миниатюрные, высокочувствительные датчики, предназначенные для работы со слабыми магнитными полями. Они имеют небольшие габариты (1,2×1,2×0,37 мм) и определяют магнитное поле по вертикали или горизонтали. По сравнению с герконами или датчиками Холла новые датчики Murata имеют высокие чувствительность, надежность, низкое энергопотребление и широкую область измерений. На первый взгляд такие магнитные датчики полностью подходят под наши требования, но более подробный анализ показывает, что у них довольно маленький диапазон измерений движения (от 3 до 10 мм) при довольно плохом разрешении 0,75 мм. Нелинейность, присущая всем магнитным датчикам, сохраняется, ее компенсирование у новых датчиков отдельная задача. К тому же эти датчики выводные, - присоединение проводов и последующая их герметизация (компаундом) создает дополнительные проблемы использования, ведет к увеличению их объема и масса и снижает надежность.

**Вывод.** Таким образом, необходимость разработки специального датчика для выполнения онлайн биомониторинга на основе подводной регистрации активности водных беспозвоночных

очевидна и является задачей наших дальнейших исследований.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ и ЦКП ЮНЦ РАН №501994, а так же в рамках проекта «УМНИК» 2017-2019, грант № 0040449.

*Авторы благодарны за научную поддержку и квалифицированные консультации к.т.н. П.С. Пляка, к.т.н. Ю.И. Юрасову*

#### Л и т е р а т у р а

1. Гудимов, А.В. Оперативный биологический мониторинг – современный подход к контролю экологической безопасности // Нефть и газ арктического шельфа – 2008: материалы Международной конференции. Мурманск, 12 – 14 ноября. – Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2008. – С. 99-105.
2. Massabuau, J.-C., Gudimov A. and Blanc P. Environmental Monitoring of Arctic Waters with Unmanned Bivalve Biosensor Technology: One Year of Background Data Acquisition in the Barents Sea // Proc. SPE Russian Petroleum Technology Conference, - [Электронный ресурс]: (October 26, 2015, Moscow). – Paper SPE-176681-MS: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE176681MS?id=conferencepaper%2FSPE-176681-MS>
3. Baryshnikov S. Dielectric properties of the ferroelectric composite (NaNO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>/(BaTiO<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> / S. Baryshnikov, E. Stukova, E. Koroleva // Composites: Part B. – 2014. – V. 66. – P. 190-193.
4. Воротилов К.А. Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Монография / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. — Москва : Энергоатомиздат, 2011. — 175 с.
5. Трухманов Д.С. Экспериментальные исследования характеристик тензорезисторных датчиков на гибкой подложке с чувствительным элементом в виде сети из углеродных нанотрубок / Д.С. Трухманов // Труды VII Междунар. научно-практ. конф. «Инновации в машиностроении», секция Технологическое оборудование машиностроительных производств: новые конструкции, методы расчета, опыт эксплуатации (Кемерово, 22-25 сентября, 2015). – 2016. - С. 530-534.
6. Романова И. Магнитные датчики компаний NXP, HONEYWELL и MURATA на российском рынке / И. Романова // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2012. - № 5 - С. 56-65.

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

1. Gudimov, A.V. Operativnyy biologicheskiy monitoring – sovremennyy podkhod k kontrolyu ekologicheskoy bezopasnosti // Neft' i gaz arkticheskogo shel'fa – 2008: materialy Mezhdunarodnoy konferentsii. Murmansk, 12 – 14 noyabrya. – Murmansk: MMBI KNTS RAN, 2008. – S. 99-105.
2. Massabuau, J.-C., Gudimov A. and Blanc P. Environmental Monitoring of Arctic Waters with Unmanned Bivalve Biosensor Technology: One Year of Background Data

Acquisition in the Barents Sea // Proc. SPE Russian Petroleum Technology Conference, - [Электронный ресурс]: (October 26, 2015, Moscow).—Paper SPE-176681-MS: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE176681MS?id=conferencepaper%2FSPE-176681-MS>

3. Baryshnikov S. Dielectric properties of the ferroelectric composite (NaNO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>/(BaTiO<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> / S. Baryshnikov, E. Stukova, E. Koroleva // Composites: Part B. – 2014. – V. 66. – P. 190-193.

4. Vorotilov K.A. Mukhortov V.M., Sigov A.S. Integrirovannyye segnetoelektricheskiye ustroystva. Monografiya / Pod red. chl.-korr. RAN A.S. Sigova. — Moskva : Energoatomizdat, 2011. — 175 c.

5. Trukhmanov D.S. Eksperimental'nyye issledovaniya kharakteristik tenzorezistornykh datchikov na gibkoy podlozhke s chuvstvitel'nyim elementom v vide seti iz uglerodnykh nanotrubok / D.S. Trukhmanov // Trudy VII Mezhdunar.nauchno-prakt. konf. «Innovatsii v mashinostroyenii», sektsiya Tekhnologicheskoye oborudovaniye mashinostroitel'nykh proizvodstv: novyye konstruksii, metody rascheta, opyt ekspluatatsii (Kemerovo, 22-25 sentyabrya, 2015). – 2016. - S. 530-534.

6. Romanova I. Magnitnyye datchiki kompaniy NXP, HONEYWELL i MURATA na rossiyskom rynke / I. Romanova // Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes. – 2012. - № 5 - S. 56-65.

**Komarova E.P., Gudimov A.V. Burdygin A.I. SENSORS SELECTION IN THE SYSTEM ONLINE BIOMONITORING OF AQUATIC MEDIA**

*The use of modern technology in biological research, primarily outside the laboratories, is a specific problem, which still receives very little attention. The introduction of new materials and technologies in biology creates breakthrough directions, but so far they have concerned only laboratory research. The environmental probe we developed allows us to obtain real-time information about the quality of the aquatic environment, with data transmission via the Internet. The selection and development of sensors for online biomonitoring is the main object of our research. Choice of the sensor affects the quality of the biosensor online*

*monitoring system. Testing of strain gauges showed their good sensitivity to the slightest movements of the clams. It has been established that magneto-resistive sensors successfully used in our system and in some analogues are reliable and sensitive enough, but have a number of technical flaws.*

**Keywords:** online biomonitoring, magnetic and strain sensors, ferroelectric composites

**Комарова Екатерина Павловна**, магистрант, НИИ Физики Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону,

**E-mail:** katya\_kep1990@mail.ru

**Гудимов Александр Владимирович**, к.б.н., в.н.с., Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, Мурманск.

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

**Бурдыгин Антон Игоревич**, ведущий инженер-программист, Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И.М Сеченова РАН, г. Санкт-Петербург.

**E-mail:** buranihe@ya.ru

**Komarova Ekaterina Pavlovna**, undergraduate, Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University, Rostov on Don.

**E-mail:** katya\_kep1990@mail.ru

**Gudimov Alexander Vladimirovich**, Ph.D, Senior Researcher, Murmansk Marine Biological Institute KSC RAS, Murmansk

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

**Burdygin Anton Igorevich**, leading Software Engineer, Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Biochemistry of RAS, Saint-Petersburg.

**E-mail:** buranihe@ya.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 544.478.01: 544.478.02

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Вербенко И.А., Митченко С.А.

## THE IMPACT OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF BISMUTE FERRITES ON THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY: MINIREVIEW

Krasnyakova T.V., Yurchylo S.A., Morenko V.V., Verbenko I.A., Mitchenko S.A.

*Обсуждается влияние условий синтеза феррита висмута на его фазовый состав и морфологию микрочастиц. Показана зависимость фотокаталитической активности материалов в реакциях деградации модельных органических соединений от структурных и геометрических факторов. Описаны подходы к модификации порошков, использованные для улучшения активности фотокатализаторов.*

**Ключевые слова:** феррит висмута, фазовый состав, морфология поверхности, микроструктура, гетеропереход, фотокатализ.

В последнее время возобновился интерес к сложным оксидам со структурой перовскита благодаря исключительному сочетанию физико-химических свойств, обуславливающему потенциал их широкого практического применения [1-8]. Феррит висмута является одним из самых изучаемых представителей такого типа соединений, сочетая в себе сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства [9-11]. Дополнительно к свойствам мультиферроика, у феррита висмута выявлено наличие диодного [12], фотоэлектрического [12-14], пирокаталитического [15] и фотокаталитического [16, 17] эффектов, что делает многообещающим его потенциальное применение в области преобразования солнечной энергии [18, 19].

Множество полупроводниковых материалов проявляют фотокаталитическую активность, однако лишь некоторые демонстрируют достаточно высокую квантовую эффективность – для хорошего поглощения солнечного излучения, преимущественно в видимой области спектра материал должен иметь небольшую ширину запрещенной зоны. Феррит висмута обладает малой шириной запрещенной зоны [20-22] и в сочетании с отсутствием токсичности, низкой стоимостью и химической устойчивостью [23-25] рассматривается как перспективный дружественный к окружающей среде гетерогенный катализатор фотодegradации

различных органических соединений. Активность гетерогенных катализаторов определяется свойствами их поверхности: площадью, пористостью, поверхностной концентрацией активных центров. Для фотокатализаторов этот ряд дополняют способность к фотопоглощению и разделению/транспортировка фотогенерированных носителей заряда. Быстрое и необратимое разделение фотогенерированных электронов и дырок осуществляется на контакте двух полупроводниковых фаз за счет возникновения гетероперехода [26], что открывает дополнительные возможности для эффективного протекания фотокаталитических процессов. Наличие нескольких сложных оксидов разной стехиометрии, содержащих железо и висмут, позволяет обеспечить такие гетеропереходы и существенно изменить фотокаталитические характеристики композитных материалов на основе ферритов висмута. Однако, эффективность ферритов висмута как фотокатализаторов не достаточно высока из-за их низкой проводимости и высокой скорости рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Исследования [27] показали, что перенос фотогенерированных зарядов к различным граням кристалла тесно связан с геометрическими и электронными свойствами, следовательно, регулирование фазового состава и эффект пространственной геометрии – контроль формы и размера наночастиц – играют важную роль в определении магнитных, электрических, оптических и каталитических свойств феррита висмута [28, 29]. В настоящей работе обобщены результаты исследований зависимости фотокаталитической активности феррита висмута от его структурных параметров – фазового состава, морфологии поверхности и размеров микрочастиц. В качестве модельных соединений органических загрязнителей рассматривались метиловый оранжевый (МО), родамин Б (RhB), бисфенол А (BPA), метиленовый

синий (MB), конго красный (CR), индигокармин (IC).

Как правило, процесс фотокатализа включает четыре стадии: генерирование электронно-дырочных пар, возбуждаемых поглощаемым излучением, перенос фотоиндуцированных носителей на поверхность фотокатализатора, рекомбинацию электронно-дырочных пар внутри или на поверхности фотокатализатора, и последующее восстановление/окисление адсорбированных реагентов непосредственно электронами/дырками или возникшими активными формами кислорода. В случае малых размеров микрочастиц расстояние, которое фотоиндуцированные электрон или дырка проходят до поверхности фотокатализатора, существенно меньше, чем в объемных микрочастицах, что уменьшает возможность рекомбинации фотоиндуцированных носителей в малых структурах. В крупных частицах фотокатализатора электронно-дырочным парам требуется больше времени для диффузии к поверхности, и значительное количество фотогенерированных носителей рекомбинирует до участия в каталитической реакции.

Образцы  $\text{BiFeO}_3$ , полученные [30] в результате микроволнового гидротермального синтеза, проявляют фотокаталитическую активность в разложении ВРА. Микрочастицы, образованные кластеризацией наночастиц, имеют кубическую форму, которая сохраняется после 6 каталитических циклов. Фазовый состав в процессе реакции также остается неизменным, а каталитическая активность снижается незначительно – с 94 % до 87.4 %. Это коррелирует с уменьшением примерно на 15 % удельной поверхности и объема пор.

Полученные [31] при разной кислотности смеси прекурсоров образцы феррита висмута демонстрируют существенное различие в морфологии и форме частиц получаемой керамики. При  $\text{pH} = 3$  частицы представляют собой нерегулярные керамические фрагменты средней длиной 3 мкм. Образцы, синтезированные при  $\text{pH} = 7$ , имеют четко определенную структуру двумерных слоистых цилиндров со средним расстоянием между слоями менее 3 мкм. Многослойные цилиндры имеют довольно шероховатую поверхность, открывая различные пористые структуры. Это обуславливает наличие большой удельной поверхности и хорошее светопоглощение. Кроме того, малая толщина чешуек многослойных цилиндров за счет значительной поверхностной деформации приводит к искажению элементарной ячейки, что может способствовать миграции фотогенерированных носителей. Увеличение  $\text{pH}$  смеси прекурсоров до 12 приводит к формированию образцов  $\text{BiFeO}_3$ , состоящих из нерегулярных агломерированных частиц.

Изучение фотокаталитической активности катализаторов, приготовленных при различном значении  $\text{pH}$ , в разрушении RhB под действием излучения видимого диапазона в течение 3 ч показало, что образцы, приготовленные при  $\text{pH} = 7$ , обладают максимальной фотокаталитической активностью за счет высокой удельной поверхности и хорошего светопоглощения. Кроме того, уникальная морфология структуры облегчает миграцию и рекомбинацию фотогенерированных электронов и дырок.

Методом электроспиннингования синтезированы [32] нанотрубки 100-300 нм в поперечнике и длиной от 1 до 2 мкм. После пошаговой термической обработки порошка нанотрубок и завершающего отжига были получены нановолокна длиной несколько микрометров и средним диаметром 100 нм. Объемные частицы  $\text{BiFeO}_3$  и нановолокна активны в деградации MB и разлагают краситель за 4 ч реакции на 55 % и 70 %, соответственно, тогда как нанотрубки – примерно на 82 %. Повышенная фотокаталитическая активность нанотрубок по сравнению с объемными частицами и нановолокнами связана [32] с увеличением числа индуцированных светом каталитически активных состояний как на внутренней, так и на внешней поверхностях нанотрубок. Большая активность нанотрубок и нановолокон по сравнению с объемным  $\text{BiFeO}_3$  объясняется малыми поперечными размерами этих структур, обеспечивающими уменьшение степени рекомбинации пар электрон-дырка. В этом случае поверхность материала достигает больше электронов, тем самым содействуя протеканию реакции разложения молекул красителя.

Сольвотермальным методом были получены [33] ферриты висмута  $\text{BiFeO}_3$  с морфологией в виде микросфер, причем частицы синтезированные в присутствии лимонной кислоты однородны в размерах (~1.5 мкм) полые с оболочкой толщиной 0.2 мкм, а в отсутствие кислоты – агломерированные с широким распределением по размерам. Фотокатализаторы проявляют разную активность в деградации MB: полученные твердофазным синтезом за 4 ч облучения разлагают краситель на 12 %, сольвотермальным методом – на 48 %, а при добавках кислоты – от 55 до 86 % в зависимости от термических условий и длительности синтеза. При этом образец с площадью поверхности  $28.1 \text{ м}^2/\text{г}$  демонстрирует степень деградации 56 %, а с  $15.3 \text{ м}^2/\text{г}$  – 86 %. Более высокая фотокаталитическая активность обусловлена геометрией материала – полый структурой, площадью поверхности и размерами кристаллов. Отметим, что удельная поверхность и размер кристаллитов для образцов, приготовленных в результате твердофазного и сольвотермального синтеза, составляет  $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$ , 78.5 нм и  $4.2 \text{ м}^2/\text{г}$ , 37.4 нм соответственно. Меньшие размеры кристаллитов и большая поверхность приводят к

эффективному разделению фотоиндуцированных носителей заряда и увеличению поверхностной концентрации реакционных центров. Полая структура обеспечивает эффективное фотопоглощение и доступ молекул реагента во внутреннюю часть катализаторов, что также способствует росту фотокаталитической активности.

Морфология и степень кристалличности образцов  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированных [34] сонохимическим методом, меняется при варьировании температуры прокаливания керамических порошков. Так, при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  кристалличность низкая,  $\text{BiFeO}_3$  фиксируется главным образом в аморфном состоянии. Кроме того, образец неоднородный – наблюдаются крупные частицы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  размером около 10 мкм. С ростом температуры прокаливания фаза  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  вытеснялась, аморфный  $\text{BiFeO}_3$  становился кристаллическим и при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  были зафиксированы однородные сферические частицы  $\text{BiFeO}_3$  размером порядка 300 нм. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания до  $700$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  частицы укрупняются и становятся неоднородными по составу – появляются вторичные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Для оценки фотокаталитической активности порошков  $\text{BiFeO}_3$  была исследована фотокаталитическая деградация водного раствора RhB. После 0.5 ч облучения краситель разлагался на 93, 93, 80 и 87 % в присутствии катализаторов, прокаленных при 500, 600, 700 и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Константы скорости разложения RhB составляли  $6.7 \cdot 10^{-2}$ ,  $8.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $8.8 \cdot 10^{-2}$ ,  $5.3 \cdot 10^{-2}$  и  $6.8 \cdot 10^{-2}\text{ мин}^{-1}$  в присутствии катализаторов, прокаленных при температурах от  $400$  до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Максимальную активность демонстрирует образец, синтезированный при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , близкую к нему – полученный при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Последний факт авторы [34] объясняют образованием гетеропереходов  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  в этом образце, улучшающих поглощение света. Уменьшение фотокаталитической активности катализаторов, сформированных при  $700$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  объясняется низкой степенью кристаллизации образцов.

Степень полной минерализации красителя, оцененная [34] после 2 ч облучения, в присутствии порошка, синтезированного при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , было ниже, чем для порошка, полученного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , что связано с эффектами гетероструктуры в композите и незначительной аморфизацией  $\text{BiFeO}_3$ . Для образца, прокаленного при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  степень минерализации меньше, чем у  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , на 60 и 90 %. Этот результат показывает, что уменьшение фазы  $\text{BiFeO}_3$  в образцах снижает эффективность минерализации, т.е. фотокаталитическая активность растет при увеличении вклада фазы  $\text{BiFeO}_3$  в порошок.

Путем электроспиннингования смеси прекурсоров были получены [35] нановолокна

смешанного состава  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{BiFeO}_3$  диаметром 100-400 нм, состоящие из компактно упакованных агломерированных наночастиц обеих фаз. Фотокаталитическая активность в деградации RhB таких нановолокон примерно в 5 раз выше, чем однофазных образцов  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  или  $\text{BiFeO}_3$ . Активность гибридного фотокатализатора связывают [35] с присутствием на поверхности обеих фаз, обуславливающим наличие гетероперехода. Скорость фотодеградации RhB в зависимости от доли муллита носит экстремальный характер и достигает максимума при 12.3 мас.%  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Постепенное уменьшение фотокаталитической активности с дальнейшим ростом содержания муллита в нанокompозитах обусловлено увеличением количества наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  на поверхности нановолокон и связанного с этим уменьшения экспонированных гетеропереходов  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Отметим, что для образцов с разным процентным содержанием  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в составе катализатора морфология и площадь поверхности существенным образом не меняются, следовательно, эти характеристики не оказывают значительного влияния на фотокаталитические свойства материала. Рассматриваемые нановолокна активны также в фотокаталитическом разложении воды. Скорость выделения водорода аналогично скорости разложения RhB сначала растет при увеличении доли муллита до 12.3 мас.%, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении содержания  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в гетеропереходах  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Роль гетероперехода заключается в улучшении эффективности переноса заряда и меньшей рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. Для образца с 12.3 мас.% муллита плотность фототока выше, чем для чистых фаз  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , и неспаренные электроны и дырки, генерированные на поверхности под действием света, легко захватываются адсорбированными  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя больше  $\cdot\text{OH}$ -радикалов, участвующих в фотокаталитическом выделении  $\text{H}_2$ , что приводит к более высокой активности фотокатализатора.

В зависимости от условий синтеза и соотношения прекурсоров висмута и железа, в керамических образцах варьируется наличие и процентное содержание нескольких фаз –  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{BiFeO}_3$  [36]; фазовый состав определяет морфологию катализатора. Так, гибридный образец  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  кристаллизуется в виде пластинчатой структуры размерами 3–4 мкм с незначительными включениями посторонних фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  или  $\text{BiFeO}_3$ . Однофазный образец  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  также имеет пластинчатую морфологию, но несколько большие размеры листа – 5-6 мкм и толщину примерно 0.5-1.0 мкм. Однофазная керамика  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с преимущественной экспозицией грани (001) образует микрорекристаллы тетрагональной формы с длиной ребра около 9 мкм и толщиной 5 мкм. Такие

частицы образуются за счет быстрого роста кристалла вдоль указанной грани.

Степень деградации RhB растет в ряду однофазный катализатор – гибридный – с экспонированной гранью (001) как 29.4 % – 41.3 % – 68.2 %. Увеличение скорости разложения органических соединений при участии гибридного катализатора по сравнению с однофазным авторами [36] объясняют наличием более мелких частиц. Частицы малого размера увеличивают поверхность катализатора, доступную для адсорбции субстрата. Еще одним преимуществом малоразмерных частиц является более эффективный и быстрый перенос фотогенерированных носителей заряда из объема катализатора на поверхность. Кроме того, образец имеет смешанный фазовый состав, что улучшает фотокаталитические свойства гибридной или гетеропереходной структуры за счет высокой эффективности разделения заряда и наличия межфазного электрического поля.

Несмотря на то, что микрочастицы керамики с преимущественной экспозицией грани (001) сравнительно крупные и сам образец обладает минимальной удельной поверхностью, степень деградации RhB при его участии максимальна. Это означает, что ориентация роста кристалла играет значительную роль для фотокатализа: полученные кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеют три основные грани (001), (110) и  $(\bar{1}10)$ , и только грани с высокой поверхностной энергией (110) и  $(\bar{1}10)$  могут быть активированы для адсорбции органического загрязнителя при облучении видимым светом. Чем больше (001) граней экспонировано, тем больше будет соответствующая (110) и  $(\bar{1}10)$  площадь поверхности. Следовательно, по данным [36] факторами, влияющими на фотокаталитическую эффективность феррита висмута, будут размер частиц, площадь поверхности и ориентация роста, которые контролируются фазовым составом и морфологией поверхности керамики.

Соотношение Bi/Fe в смеси прекурсоров определяет [37] структуру и морфологию материала. Образец, приготовленный при соотношении Bi/Fe 1.5 : 1, содержит две фазы –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , и представляет собой нерегулярные частицы размером от нескольких микрометров до десятков микрон. При эквимолярном соотношении Bi/Fe получается  $\text{BiFeO}_3$  типа перовскита, линейные размеры частиц которого составляют около 40–50 мкм. Микрочастицы поликристаллически и состоят из более мелких плотно соприкасающихся кристаллитов. Когда содержание Fe превышает содержание Bi, появляется вторая фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , и формируются пластинчатые микрокристаллы, а при соотношении Bi/Fe = 1 : 2, которое является стехиометрическим для образования муллита, образец  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  полностью состоит из пластинчатых агломерированных микрокристаллов толщиной менее 100 нм. За счет наличия достаточно

крупных микрочастиц в  $\text{BiFeO}_3$  его поверхность минимальна. Пластинчатая структура однофазного  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  обеспечивает большую площадь поверхности, а при сочетании двух фаз  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  поверхность увеличивается значительно – появление  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в составе композитного материала подавляет агрегацию нанопластинок в двухфазном образце. Очевидно, что большая площадь поверхности обеспечивает более высокую концентрацию активных центров, обеспечивающих протекание реакции деградации органических молекул и/или генерирования активных форм кислорода.

Действительно, представленные образцы [37] демонстрируют разную активность в разложении CR. Кинетика деградации красителя отвечает уравнению псевдопервого порядка, а константа скорости реакции максимальна для образца  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и составляет  $1.97 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Чистый  $\text{BiFeO}_3$  демонстрирует весьма низкую каталитическую активность – всего 2 % CR разлагается за 1.5 ч реакции. Добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  к  $\text{BiFeO}_3$  приводят к росту конверсии до 14.31 %, при появлении фазы муллита конверсия резко возрастает до 61.54 % для однофазного образца. Максимальной активностью в 72.06 % обладает композитный образец  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

При пластинчатой морфологии проходимость фотоиндуцированными электроном и дыркой до поверхности катализатора расстояние, меньше, чем в поликристаллических микрочастицах  $\text{BiFeO}_3$ , следовательно, рекомбинация возникших носителей заряда низка. Для крупных частиц  $\text{BiFeO}_3$  значительное количество фотогенерированных носителей рекомбинирует до участия в каталитической реакции, что является еще одной причиной низкой фотокаталитической активности однофазного  $\text{BiFeO}_3$ .

Для образцов, приготовленных [38] золь-гель методом, фазовый состав и каталитическая активность, так же, как в [37], определяются соотношением Fe/Bi в смеси прекурсоров. Однофазный образец  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированный при Fe/Bi = 1 : 1, состоит из сферических наночастиц размером 50–100 нм, часть из которых контактирует друг с другом. При уменьшении соотношения Fe/Bi получают композитные образцы  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$  с микроструктурой из нанопластинок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  толщиной 40–65 нм, окруженных множеством наночастиц  $\text{BiFeO}_3$ .

Композитный материал  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$  демонстрирует [38] более высокую фотокаталитическую активность в разложении ВРА по сравнению с однофазными образцами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ : после 5 ч облучения эффективность разложения органического соединения в присутствии композита  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$  способна достигать практически 100 %, тогда как для однофазных  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$  она составляла 49.2 и 69.9 % соответственно. Такой результат свидетельствует, что комбинирование фаз  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и

$\text{BiFeO}_3$  способствует ингибированию рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Эффективность разложения ВРА на композитах  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$  при уменьшении молярного соотношения  $\text{Fe}/\text{Bi}$  с 1 : 1 до 1 : 3 увеличивается от 69.9 до 86.5 % после 5 ч облучения. При дальнейшем снижении исходного молярного отношения  $\text{Fe}/\text{Bi}$  с 1 : 3 до 1 : 4 деградация ВРА снизилась до 70.6 %. Максимальная эффективность разложения была достигнута при содержании 63.9 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в композите  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ . Величина константы скорости разложения органического соединения на композитном катализаторе существенно превышает значения, оцененные для «чистых» фаз, и составляет  $8.7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

Фазоконтролируемый синтез ферритов висмута может быть реализован [39] посредством изменения концентрации КОН в растворе прекурсоров. При относительно небольшой концентрации КОН (1.5 М) в приготовленных порошках доминирует ромбическая фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , содержание  $\text{BiFeO}_3$  ромбоэдрической фазы незначительно. С увеличением концентрации КОН до 2.5 М преобладающей фазой становится  $\text{BiFeO}_3$ , и по достижению концентрации 5 М синтезированные порошки становятся однофазными  $\text{BiFeO}_3$ . Частицы порошков, приготовленных при низкой концентрации КОН, представляют собой хлопья размером 100 нм – 1.5 мкм. При смене преобладающей фазы на  $\text{BiFeO}_3$  хлопья самоорганизуются в микрочастицы диаметром 15-20 мкм. Морфология однофазных порошков  $\text{BiFeO}_3$ , полученных при высокой концентрации КОН, представлена нерегулярными частицами с линейными размерами в пределах 15-20 мкм. Все синтезированные ферриты висмута демонстрируют фотокаталитическую активность в разложении RhB – через 4 ч после начала реакции краситель разлагается практически полностью. Максимальной активностью обладают композитные порошки, в которых преобладает фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Несмотря на большую ширину запрещенной зоны у таких порошков (~2.02 эВ) по сравнению с однофазным  $\text{BiFeO}_3$  (~1.8 эВ), наноразмерные хлопья обеспечивают существенно большую удельную поверхность ( $5.74 \text{ м}^2/\text{г}$  против  $0.33 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что обуславливает их высокую фотокаталитическую активность.

При гидротермальном синтезе количество щелочи оказывает существенное влияние на фазовый состав и морфологию феррита висмута [40]. Наличие в растворе прекурсоров NaOH с концентрацией 0.5 М дает  $\text{BiFeO}_3$  с небольшой примесью фазы силенита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . С увеличением концентрации NaOH примесная фаза исчезает и в области концентраций от 1 М до 3 М морфология меняется с альвеолата, состоящего из множества частиц неправильной формы с шероховатой поверхностью, до микроструктуры с частицами кубической формы. Размеры частиц альвеолата и

микрокубов примерно одинаковы и лежат в диапазоне от 15 до 30 мкм. При концентрации NaOH 5 М фаза  $\text{BiFeO}_3$  исчезает и доминирующей фазой становится муллит  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Микрочастицы альвеолата и кубической микроструктуры демонстрируют [40] каталитическую активность в реакции фотодеградации MB. С альвеолатом в качестве катализатора степень разложения красителя за 2 ч составляет 60 %, тогда как с кубическими микрочастицами – около 50 %. Оцененная константа скорости псевдопервого порядка деградации MB составляет  $7.03 \cdot 10^{-3}$  и  $5.84 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  соответственно. Таким образом, нерегулярная структура альвеолата проявляет более высокую фотокаталитическую активность в разложении MB по сравнению с регулярной кубической структурой. Однако, нельзя однозначно утверждать, что именно морфология частиц здесь является определяющим фактором, поскольку удельная поверхность указанных структур отличается больше, чем в 3 раза –  $0.5234 \text{ м}^2/\text{г}$  (альвеолат) против  $0.1488 \text{ м}^2/\text{г}$  (микрокубическая структура).

Влияние концентрации КОН на морфологию и микроструктуру  $\text{BiFeO}_3$  показано в [41]: при концентрации 1 М КОН формируются нанодиски, при 2 М – наностержни, а при 15 М – нанокубическая структура. Нанодискам с гладкими поверхностями поперечными размерами 0.5-1 мкм и толщиной 100-200 нм присуще аксиальное направление  $[111]_c$  беспримесной перовскитовой структуры с ромбоэдрической решеткой. Наностержни длиной 1-2 мкм и диаметром 0.5-1 мкм имеют направление роста  $[111]_c$ , т.е. стержни «удлиняются» из дисков в этом направлении. Для нанокубов характерны длины ребер 5-10 мкм и шероховатые поверхности, которым могут быть приписаны граням  $\{100\}_c$ . Синтезированные диски и стержни с экспонированными гранями  $\{111\}_c$  демонстрируют лучший фотоотклик, чем кубическая структура с доминирующими гранями  $\{100\}_c$ .

Аналогично рассмотренному в [41], различная концентрация щелочи при синтезе приводит к разной морфологии микрочастиц. Влияние концентрации КОН на морфологию и микроструктуру  $\text{BiFeO}_3$  показано в [42]. Когда концентрация КОН составляет 8 М, полученные образцы демонстрируют сферическую микроструктуру с диаметром около 20 мкм. При большем увеличении оказывается, что микросферы сверхструктурированы. При концентрации КОН 12 М образец  $\text{BiFeO}_3$  имеет регулярную морфологию кубической формы и однородное распределение по размеру. Когда дополнительно при синтезе был введен полиэтиленгликоль (ПЭГ-2000), то фиксировалась субструктура в виде субмикрокубов с длиной ребра 500 нм. Микросферы  $\text{BiFeO}_3$  не проявляли заметной фотокаталитической активности в деградации CR – всего 2 % красителя

разложилось за 3 ч облучения. В присутствии микрокубов  $\text{BiFeO}_3$  в тех же условиях было израсходовано около 10 % CR. Субмикрокубы  $\text{BiFeO}_3$  в качестве катализаторов демонстрируют лучшую фотокаталитическую активность, чем другие два образца – до 40 % CR обесцвечивалось в течение 3 ч. Также, как и [39] авторы [42] не связывают различие в фотокаталитической активности образцов с разной шириной запрещенной зоны, а объясняют его изменением поверхности порошков, обусловленным их разной морфологией – микросферы за счет больших размеров не активны в разложении красителя, микрокубы проявляют слабую активность, тогда как наноразмерные субмикрокубы – максимальную.

Присутствие поверхностно-активных веществ в исходной смеси прекурсоров оказывает влияние на размеры и морфологию формирующихся наночастиц. Так [43], увеличение концентрации поливинилпироллидона (ПВП) приводит к уменьшению частиц  $\text{BiFeO}_3$ . При 0.5 г ПВП и 0.5 М NaOH хорошо идентифицируются веретеноподобные наноструктуры, средняя длина которых 200 нм, а диаметр – 100 нм. Поверхность частиц неоднородна и содержит более мелкие частицы (~50 нм). Количество щелочи определяет морфологические изменения и размерные эффекты: увеличение концентрации NaOH в рассматриваемой системе до 2 М приводит к образованию наночастиц  $\text{BiFeO}_3$  в виде кубов с длиной ребер 100-200 нм; в соответствии с симметрией перовскита все поверхности кубов отвечают граням  $\{100\}$ . В присутствии 4 М NaOH формируются разориентированные пластины гексагональной формы размерами 200-500 нм и толщиной менее 50 нм. Степень кристалличности образцов высокая, а интенсивность дифракционного рефлекса от плоскости (104) выше стандартной, т.е. грани пластин представлены преимущественно плоскостью (104).

Степень деградации MO после 3 ч облучения под действием излучения видимого диапазона в присутствии микрочастиц, структурированных в виде кубов, веретен и пластин, составляет 38.7 %, 49.8 % и 69.1 % соответственно [43]. Увеличение удельной поверхности не является решающим для изменения конверсии – величина поверхности для указанных микроструктур составляет  $0.874 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0.526 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.766 \text{ м}^2/\text{г}$ , т.е. максимальная конверсия отвечает промежуточному значению удельной поверхности материала. Следовательно, каталитические свойства феррита висмута, так же, как и оптические, определяются в значительной мере формой его микрочастиц. Достижение высокой каталитической активности пластинчатыми микроструктурами дополнительно обусловлено выходом на поверхность кристалла граней (104), содержащих каталитически активные состояния.

При синтезе золь-гель методом с использованием ПЭГ в качестве модификатора

формы и NaOH в качестве ионного ингибитора были получены [44] однофазный и композитные ферриты висмута. Добавление ПЭГ вместе с NaOH ингибирует образование промежуточных примесных фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , в результате чего получается однофазный  $\text{BiFeO}_3$ . В присутствии только ПЭГ был синтезирован образец с преобладанием  $\text{BiFeO}_3$  (90 %) в смеси и небольшого количества  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (6 %) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (4 %) (BFO-F). В отсутствие добавок был получен композитный образец  $\text{BiFeO}_3$  (14 %)/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (8 %)/ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (78 %) (BFO-BF). Морфология образцов существенно различается: BFO-BF представлен большими пористыми нерегулярно упорядоченными микропластинами различной длины и ширины; BFO-F сформирован из более мелких и тонких микропластин  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , взаимосвязанных случайным образом мелкими и квазиуглыми кристаллами  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; однофазный  $\text{BiFeO}_3$  состоит из упорядоченных нанокубов. Отметим, что подобная BFO-BF морфология описана [35-36, 39-40] для  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , что согласуется с высокой долей  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в этом образце. Удельная поверхность катализаторов падает в ряду BFO : BFO-BF : BFO-F.

Активность фотокатализаторов сравнивалась [44] в реакции фотокаталитического разложения воды и деградации IC. Для BFO-F она оказалась выше, чем для BFO-BF и BFO. Так, константы скорости расходования красителя составляли  $1.0 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.0 \cdot 10^{-3}$  и  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для BFO-F, BFO и BFO-BF соответственно. В BFO-F кристаллы  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  находятся в тесном контакте с пластинами  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , образуя межфазный гетероструктурный интерфейс, который облегчает перенос заряда, уменьшая тем самым рекомбинацию фотогенерированных пар электрон-дырка. Эффективное разделение зарядов возможно благодаря наличию тонкой пластинчатой структуры. Таким образом, высокая активность фотокатализатора BFO-F обусловлена сочетанием таких факторов, как хорошо развитая поверхность, наличие гетероперехода, малая толщина пластин микроструктуры и достаточно низкая ширина запрещенной зоны (1.97 эВ), обусловленная оптимальным соотношением фаз композитного материала.

Авторы [45] приготовили порошки  $\text{BiFeO}_3$  различной морфологии методом микроволновой гидротермальной обработки при 200 °C без поверхностно-активных веществ (ПАВ) и при их участии. В отсутствие ПАВ полученный  $\text{BiFeO}_3$  состоял из шаровидных частиц диаметром 10 мкм, содержащих множество мелких нерегулярных частиц. Кроме того, такие же мелкие нерегулярные частицы были рассеяны около шаров. Морфология катализатора, синтезированного в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), представляла цветоподобные частицы размером 10 мкм. Каждый «цветок» состоял из множества листов по 1 мкм – такая пластинчатая структура

обусловлена ориентацией роста вдоль кристаллографической плоскости (110). Образец, приготовленный с участием ПВП, демонстрировал нерегулярную структуру в виде сот, размеры которых также 10 мкм. Удельная поверхность шаро-, цвето- и сотоподобных структур изменяется в ряду 7.48, 3.48 и 12.38 м<sup>2</sup>/г. Степень деградации RhB за 4 ч составила 49, 61 и 87 % для катализатора, синтезированного без ПАВ, и в присутствии ЭДТА и ПВП, соответственно. Ширина запрещенной зоны для фотокатализатора, демонстрирующего максимальную активность, минимальна 1.93 эВ, тогда как для синтезированного без ПАВ – 2.08 эВ и в присутствии ЭДТА – 2.06 эВ. Следовательно, на увеличение фотокаталитической активности существенное влияние оказывает рост удельной поверхности и различия в морфологии порошков, а не электронная структура материала.

Изложенные результаты свидетельствуют о зависимости фотокаталитической активности материалов на основе феррита висмута от ряда факторов:

- наличие в составе фотокатализаторов ферритов висмута разной стехиометрии способствует образованию гетероперехода, уменьшающего ширину запрещенной зоны;

- геометрия и малые размеры микрочастиц катализаторов обеспечивают помимо высокой удельной поверхности лучшее светопоглощение и уменьшение вероятности рекомбинации фотогенерированных носителей заряда;

- направленный рост кристалла содействует экспонированию граней катализатора, активных для протекания фотокаталитических реакций.

Контроль условий синтеза позволяет добиться оптимального сочетания этих факторов в отдельных образцах с целью создания материалов, обладающих высокой фотокаталитической активностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36), с использованием оборудования Центров 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. Solvothermal Synthesis of Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Fine Particles and Their High Activity for Photocatalytic Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under UV Light Irradiation / A. Nakamura, O. Tomita, M. Higashi, S. Hosokawa, T. Tanaka, R. Abe // Chem. Lett. – 2015. – V. 44, I. 7. – P. 1001-1003.

2. Wang, Y. Synthesis and photoluminescence properties of Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>=Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)-doped Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors / Y. Wang J. Xian, S. Yin, Y. Deng, L. Zhang, X. Hu // Physica B. – 2016. – V. 483. – P. 19-25.

3. Velikokhatnyia, O.I. Exploring calcium tantalates and niobates as prospective catalyst supports for water

electrolysis / O.I. Velikokhatnyia, P.N. Kumta // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 202. – P. 190-199.

4. Gao, X. 2D laminated cylinder-like BiFeO<sub>3</sub> composites: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties / X. Gao, Y. Dai, F. Fu, X. Hua // Solid State Sciences. – 2016. – V. 62. – P. 6-12.

5. The photocatalysis of BiFeO<sub>3</sub> disks under visible light irradiation / T. Tong, H. Zhang, J. Chen, D. Jin, J. Cheng // Catalysis Communications. – 2016. – V. 87. – P. 23-26.

6. Artificial chemical and magnetic structure at the domain walls of an epitaxial oxide / S. Farokhipoor, C. Magen, S. Venkatesan, J. Iniguez, C.J.M. Daumont, D. Rubi, E. Snoeck, M. Mostovoy, C. de Graaf, A. Müller, M. Doblinger, C. Scheu, B. Noheda // Nature. – 2014. – V. 515, I. 7527. – P. 379-383.

7. Enhancement of the anisotropic photocurrent in ferroelectric oxides by strain gradients / K. Chu, B.K. Jang, J.H. Sung, Y.A. Shin, E.S. Lee, K. Song, J.H. Lee, C.S. Woo, S.J. Kim, S.Y. Choi, T.Y. Koo, Y.H. Kim, S.H. Oh, M.H. Jo, C.H. Yang // Nat. Nanotech. – 2015. – V. 10, I. 11. – P. 972-979.

8. The transport properties in BiFeO<sub>3</sub>/YBCO heterostructures / Q.Q. Yang, H. Zhang, K.H. Linghu, X.G. Chen, J.B. Zhang, R.J. Nie, F.R. Wang, J.X. Deng, J.Y. Wang // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 646. – P. 1133-1138.

9. Vijayasundaram, S.V. Substitution-driven enhanced magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles / S.V. Vijayasundaram, G. Suresh, R.A. Mondal, R. Kanagadurai // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 658. – P. 726-731.

10. Direct observation of ferroelectric field effect and vacancy-controlled screening at the BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> interface / Y.M. Kim, A. Morozovska, E. Eliseev, M.P. Oxley, R. Mishra, S.M. Selbach, T. Grande, S.T. Pantelides, S.V. Kalinin, A.Y. Borisevich // Nat. Mater. – 2014. – V. 13, I. 11. – P. 1019-1025.

11. Effect of Ln (Ln = La, Pr) and Co co-doped on the magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles / W.W. Mao, X.F. Wang, Y.M. Han, X.A. Li, Y.T. Li, Y.F. Wang, Y.W. Ma, X.M. Feng, T. Yang, J.P. Yang, W. Huang // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 584. – P. 520-523.

12. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub> / T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.W. Cheong // Science. – 2009. – V. 324, I. 5923. – P. 63-66.

13. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices / S.Y. Yang, J. Seidel, S.J. Byrnes, P. Shafer, C.H. Yang, M.D. Rossell, P. Yu, Y.H. Chu, J.F. Scott, J.W. Ager III, L.W. Martin, R. Ramesh // Nat. Nanotechnol. – 2010. – V. 5, I. 2. – P. 143-147.

14. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub> / A. Bhatnagar, A.R. Chaudhuri, Y.H. Kim, D. Hesse, M. Alexe // Nat. Commun. – 2013. – V. 4. – P. 2835.

15. Strong pyro-catalysis of pyroelectric BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles under a room-temperature cold-hot alternation / J. Wu, W. Mao, Z. Wu, X. Xu, H. You, A. Xue, Y. Jia // Nanoscale. – 2016. – V. 8, I. 13. – P. 7343-7350.

16. Joshi, J.S. Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications / U.A. Joshi, J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92, I. 24. – P. 242106.

17. Aerosol-spraying preparation of amorphous hollow spherical BiFeO<sub>3</sub> visible photocatalyst with enhanced

- activity and durability / Y. Hou, M. Miao, Y. Zhang, J. Zhu, H. Li // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, I. 7. – P. 2089-2091.
18. Single-crystalline thin films for studying intrinsic properties of BiFeO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> solid solution photoelectrodes in solar energy conversion / S. Cho, J.W. Jang, W. Zhang, A. Suwardi, H. Wang, D. Wang, J.L. MacManus-Driscoll // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27, I. 19. – P. 6635-6641.
19. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles / F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, J.M. Liu // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19, I. 19. – P. 2889-2892.
20. Fan, T. Hydrothermal synthesis of novel BiFeO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation / T. Fan, C.C. Chen, Z.H. Tang // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, I. 12. – P. 9994-10000.
21. Electrospun nanofibers of p-type BiFeO<sub>3</sub>/n-type TiO<sub>2</sub> hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity / Y.C. Yang, Y. Liu, J.H. Wei, C.X. Pan, R. Xiong, J. Shi // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, I. 60. – P. 31941-31947.
22. Activation of peroxymonosulfate by BiFeO<sub>3</sub> microspheres under visible light irradiation for decomposition of organic pollutants / F.L. Chi, B. Song, B. Yang, Y.H. Lv, S.L. Ran, Q.S. Huo // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, I. 83. – P. 67412-76741.
23. Mesoporous bismuth ferrite with amplified magnetoelectric coupling and electric field-induced ferrimagnetism / T.E. Quickel, L.T. Schelhas, R.A. Farrell, N. Petkov, V.H. Le, S.H. Tolbert // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 6562.
24. Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene-BiFeO<sub>3</sub> nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light / Z.X. Li, Y. Shen, Y.H. Guan, Y.H. Hu, Y.H. Lin, C.W. Nan // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 1967-1973.
25. Visible- Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles / F. Gao, X.Y. Chen, K.B. Yin, S. Dong, Z.F. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z.G. Zou, J.M. Liu // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19, I. 19. – P. 2889-2892.
26. Facile Synthesis of Highly Efficient p-n Heterojunction CuO/BiFeO<sub>3</sub> Composite Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity / F. Niu, D. Chen, L.S. Qin, N. Zhang, J.Y. Wang, Z. Chen, Y.X. Huang // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7, I. 20. – P. 3279-3289.
27. Crystal-facet-dependent hot-electron transfer in plasmonic-Au/semiconductor heterostructures for efficient solar photocatalysis / G.G. Liu, T. Wang, W. Zhou, X.G. Meng, H.B. Zhang, H.M. Liu, T. Kako, J.H. Ye // *J. Mater. Chem.* – 2015. – V. 3, I. 29. – P. 7538-7542.
28. Godara, S. Effect of Ba/Nb co-doping on the structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles / S. Godara, B. Kumar // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41, I. 5. – P. 6912-6919.
29. Papadas, I. T. Templated assembly of BiFeO<sub>3</sub> nanocrystals into 3D mesoporous networks for catalytic applications / I.T. Papadas, K.S. Subrahmanyam, M.G. Kanatzidis, G.S. Armatas // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7, I. 13. – P. 5737-5743.
30. Stability of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles via microwave-assisted hydrothermal synthesis in Fenton-like process / S. Li, G. Zhang, H. Zheng, Y. Zheng, P. Wang // [Environmental Science and Pollution Research](#). – 2017. – V. 24, I. 31. – P. 24400-24408.
31. Gao, X. 2D laminated cylinder-like BiFeO<sub>3</sub> composites: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties / X. Gao, Y. Dai, F. Fu, X. Hua // *Solid State Sciences.* – 2016. – V. 62. – P. 6-12.
32. Mohan, S. A strategy to fabricate bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) nanotubes from electrospun nanofibers and their solar light-driven photocatalytic properties / S. Mohan, B. Subramanian // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3, I. 45. – P. 23737-23744.
33. Huo, Y.N. Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub> microspheres with high visible-light photocatalytic activity / Y.N. Huo, Y. Jin, Y. Zhang // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 331, I. 1-2. – P. 15-20.
34. Effect of heat treatment on ultrasonic synthesized bismuth ferrites: an effective visible light-driven photocatalyst / H.P. Nguyen, G. Gyawali, Y.H. Jo, T.H. Kim, S.W. Lee // *Research on Chemical Intermediates.* – 2017. – V. 43, I. 9. – P. 5113-5122.
35. Facial Synthesis and Photoreaction Mechanism of BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Heterojunction Nanofibers / T. Zhang, Y. Shen, Y. Qiu, Y. Liu, R. Xiong, J. Shi, J. Wei // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering.* – 2017. – V. 5, I. 6. – P. 4630-4636.
36. Hydrothermal synthesis of bismuth ferrite with controllable phase structure, morphology and visible light photocatalytic activities / G. Wang, C. Lin, S. Liu, Q. Deng, Y. Mao, S. Wang // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2018. – V. 29, I. 6. – P. 4926-4932.
37. Visible Light Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrites Tuned by Bi/Fe Ratio / H. Wang, H. Xu, C. Zeng, Y. Shen, Y.-H. Lin, C.-W. Nan // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 99, I. 4. – P. 1133-1136.
38. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterostructure: preparation, characterization, and photocatalytic activity / Y. Shi, M. Xiao, L. Luo, Y. Zhang, S. Wang, Y. Chen, Y. Long, L. Li, F. Jiang // *Chemical Papers Chemical Papers.* – 2018. – V. 72, I. 6. – P. 1327-1337.
39. Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route / X. Yang, Y. Zhang, G. Xu, X. Wei, Z. Ren, G. Shen, G. Han // *Materials Research Bulletin.* – 2013. – V. 48, I. 4. – P. 1694-1699.
40. Synthesis and characterization of morphology-controllable BiFeO<sub>3</sub> particles with efficient photocatalytic activity / Q. Duana, F. Konga, X. Hanb, Y. Jianga, T. Liua, Y. Changc, L. Zhoud, G. Qina, X. Zhang // *Materials Research Bulletin.* – 2019. – V. 112. – P. 104-108.
41. Visible light responsive perovskite BiFeO<sub>3</sub> pills and rods with dominant {111}c facets / L.F. Fei, J.K. Yuan, Y.M. Hu, C.Z. Wu, J.L. Wang, Y. Wang // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, I. 4. – P. 1049-1053.
42. Controlled Fabrication of BiFeO<sub>3</sub> Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors / S. Li, Y.H. Lin, B.P. Zhang, Y. Wang, C.W. Nan // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, I. 7. – P. 2903-2908.
43. PVP assisted hydrothermal fabrication and morphology-controllable fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform nanostructures with enhanced photocatalytic activities / X. Wang, W. Mao, Q. Zhang, Q. Wang, Y. Zhu, J. Zhang, T. Yang, J. Yang, X. Li, W. Huang // *Journal of Alloys and Compounds.* – V. 677. – P. 288-293.
44. Single BiFeO<sub>3</sub> and mixed BiFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ferromagnetic photocatalysts for solar light driven water oxidation and dye pollutants degradation / T. A. Gadhi, S. Hernandez, M. Castellino, A. Chiodoni, T. Husak, G. Barrera, P. Allia, N. Russo, A. Tagliaferro // *Journal of*

Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – V. 63. – P. 437-448.

45. Microwave hydrothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub>: Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties / J. Huang, G.Q. Tan, W. Yang, L.L. Zhang, H.J. Ren, A. Xia // Mater. Sci. Semicon. Proc. – 2014. – V. 25. – P. 84-88.

### References

- Nakamura A., Tomita O., Higashi M., Hosokawa S., Tanaka T., Abe R. Solvothermal Synthesis of Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Fine Particles and Their High Activity for Photocatalytic Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under UV Light Irradiation. *Chem. Lett.*, 2015, V. 44, I. 7, pp. 1001-1003.
- Wang Y., Xian J., Yin S., Deng Y., Zhang L., Hu X. Synthesis and photoluminescence properties of Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>=Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)-doped Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *Physica B*, 2016, V. 483, pp. 19-25.
- Velikokhatnyia O.L., Kumta P.N. Exploring calcium tantalates and niobates as prospective catalyst supports for water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2012, V. 202, pp. 190-199.
- Gao X., Dai Y., Fu F., Hua X. 2D laminated cylinder-like BiFeO<sub>3</sub> composites: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties. *Solid State Sciences*, 2016, V. 62, pp. 6-12.
- Tong T., Zhang H., Chen J., Jin D., Cheng J. The photocatalysis of BiFeO<sub>3</sub> disks under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 2016, V. 87, pp. 23-26.
- Farokhipoor S., Mag en C., Venkatesan S., Iniguez J., Daumont C.J.M., Rubi D., Snoeck E., Mostovoy M., de Graaf C., Müller A., Doblinger M., Scheu C., Noheda B. Artificial chemical and magnetic structure at the domain walls of an epitaxial oxide. *Nature*, 2014, V. 515, I. 7527, pp. 379-383.
- Chu K., Jang B.K., Sung J.H., Shin Y.A., Lee E.S., Song K., Lee J.H., Woo C.S., Kim S.J., Choi S.Y., Koo T.Y., Kim Y.H., Oh S.H., Jo M.H., Yang C.H. Enhancement of the anisotropic photocurrent in ferroelectric oxides by strain gradients. *Nat. Nanotech.*, 2015, V. 10, I. 11, pp. 972-979.
- Yang Q.Q., Zhang H., Linghu K.H., Chen X.G., Zhang J.B., Nie R.J., Wang F.R., Deng J.X., Wang J.Y. The transport properties in BiFeO<sub>3</sub>/YBCO heterostructures. *J. Alloys Compd.*, 2015, V. 646, pp. 1133-1138.
- Vijayasundaram S.V., Suresh G., Mondal R.A., Kanagadurai R. Substitution-driven enhanced magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2016, V. 658, pp. 726-731.
- Kim Y.M., Morozovska A., Eliseev E., Oxley M.P., Mishra R., Selbach S.M., Grande T., Pantelides S.T., Kalinin S.V., Borisevich A.Y. Direct observation of ferroelectric field effect and vacancy-controlled screening at the BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> interface. *Nat. Mater.*, 2014, V. 13, I. 11, pp. 1019-1025.
- Mao W.W., Wang X.F., Han Y.M., Li X.A., Li Y.T., Wang Y.F., Ma Y.W., Feng X.M., Yang T., Yang J.P., Huang W. Effect of Ln (Ln = La, Pr) and Co co-doped on the magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2014, V. 584, pp. 520-523.
- Choi T., Lee S., Choi Y.J., Kiryukhin V., Cheong S.W. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub>. *Science*, 2009, V. 324, I. 5923, pp. 63-66.
- Yang S.Y., Seidel J., Byrnes S.J., Shafer P., Yang C.H., Rossell M.D., Yu P., Chu Y.H., Scott J.F., Ager III J.W., Martin L.W., Ramesh R. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, V. 5, I. 2, pp. 143-147.
- Bhatnagar A., Chaudhuri A.R., Kim Y.H., Hesse D., Alexe M. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub>. *Nat. Commun.*, 2013, V. 4, pp. 2835.
- Wu J., Mao W., Wu Z., Xu X., You H., Xue A., Jia Y. Strong pyro-catalysis of pyroelectric BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles under a room-temperature cold-hot alternation. *Nanoscale*, 2016, V. 8, I. 13, pp. 7343-7350.
- Joshi U.A., Jang J.S., Borse P.H., Lee J.S. Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, V. 92, I. 24, pp. 242106.
- Hou Y., Miao M., Zhang Y., Zhu J., Li H. Aerosol-spraying preparation of mesoporous hollow spherical BiFeO<sub>3</sub> visible photocatalyst with enhanced activity and durability. *Chem. Commun.*, 2011, V. 47, I. 7, pp. 2089-2091.
- Cho S., Jang J.W., Zhang W., Swardi A., Wang H., Wang D., MacManus-Driscoll J.L. Single-crystalline thin films for studying intrinsic properties of BiFeO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> solid solution photoelectrodes in solar energy conversion. *Chem. Mater.*, 2015, V. 27, I. 19, pp. 6635-6641.
- Gao F., Chen X., Yin K., Dong S., Ren Z., Yuan F., Yu T., Zou Z., Liu J.M. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Adv. Mater.*, 2007, V. 19, I. 19, pp. 2889-2892.
- Fan T., Chen C.C., Tang Z.H. Hydrothermal synthesis of novel BiFeO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation. *RSC Adv.*, 2016, V. 6, I. 12, pp. 9994-10000.
- Yang Y.C., Liu Y., Wei J.H., Pan C.X., Xiong R., Shi J. Electrospun nanofibers of p-type BiFeO<sub>3</sub>/n-type TiO<sub>2</sub> hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 2014, V. 4, I. 60, pp. 31941-31947.
- Chi F.L., Song B., Yang B., Lv Y.H., Ran S.L., Huo Q.S. Activation of peroxydisulfate by BiFeO<sub>3</sub> microspheres under visible light irradiation for decomposition of organic pollutants. *RSC Adv.*, 2015, V. 5, I. 83, pp. 67412-6741.
- Quickel T.E., Schelhas L.T., Farrell R.A., Petkov N., Le V.H., Tolbert S.H. Mesoporous bismuth ferrite with amplified magnetoelectric coupling and electric field-induced ferrimagnetism. *Nat. Commun.*, 2015, V. 6, pp. 6562.
- Li Z.X., Shen Y., Guan Y.H., Hu Y.H., Lin Y.H., Nan C.W. Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene-BiFeO<sub>3</sub> nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light. *J. Mater. Chem. A*, 2014, V. 2, pp. 1967-1973.
- Gao F., Chen X.Y., Yin K.B., Dong S., Ren Z.F., Yuan F., Yu T., Zou Z.G., Liu J.M. Visible- Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles. *Adv. Mater.*, 2007, V. 19, I. 19, pp. 2889-2892.
- Niu F., Chen D., Qin L.S., Zhang N., Wang J.Y., Chen Z., Huang Y.X. Facile Synthesis of Highly Efficient p-n Heterojunction CuO/BiFeO<sub>3</sub> Composite Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *ChemCatChem*, 2015, V. 7, I. 20, pp. 3279-3289.
- Liu G.G., Wang T., Zhou W., Meng X.G., Zhang H.B., Liu H.M., Kako T., Ye J.H. Crystal-facet-dependent hot-electron transfer in plasmonic-Au/semiconductor heterostructures for efficient solar photocatalysis. *J. Mater. Chem.*, 2015, V. 3, I. 29, pp. 7538-7542.
- Godara S., Kumar B. Effect of Ba/Nb co-doping on the structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties

of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Ceram. Int.*, 2015, V. 41, I. 5, pp. 6912-6919.

29. Papadas I.T., Subrahmanyam K.S., Kanatzidis M.G., Armatas G.S. Templated assembly of BiFeO<sub>3</sub> nanocrystals into 3D mesoporous networks for catalytic applications. *Nanoscale*, 2015, V. 7, I. 13, pp. 5737-5743.

30. Li S., Zhang G., Zheng H., Zheng Y., Wang P. Stability of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles via microwave-assisted hydrothermal synthesis in Fenton-like process. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, V. 24, I. 31, pp. 24400-24408.

31. Gao X., Dai Y., Fu F., Hua X. 2D laminated cylinder-like BiFeO<sub>3</sub> composites: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties. *Solid State Sciences*, 2016, V. 62, pp. 6-12.

32. Mohan S., Subramanian B. A strategy to fabricate bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) nanotubes from electrospun nanofibers and their solar light-driven photocatalytic properties. *RSC Adv.*, 2013, V. 3, I. 45, pp. 23737-23744.

33. Huo Y.N., Jin Y., Zhang Y. Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub> microspheres with high visible-light photocatalytic activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, V. 331, I. 1-2, pp. 15-20.

34. Nguyen H.P., Gyawali G., Jo Y.H., Kim T.H., Lee S.W. Effect of heat treatment on ultrasonic synthesized bismuth ferrites: an effective visible light-driven photocatalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, V. 43, I. 9, pp. 5113-5122.

35. Zhang T., Shen Y., Qiu Y., Liu Y., Xiong R., Shi J., Wei J. Facial Synthesis and Photoreaction Mechanism of BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Heterojunction Nanofibers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, V. 5, I. 6, pp. 4630-4636.

36. Wang G., Lin C., Liu S., Deng Q., Mao Y., Wang S. Hydrothermal synthesis of bismuth ferrite with controllable phase structure, morphology and visible light photocatalytic activities. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, V. 29, I. 6, pp. 4926-4932.

37. Wang H., Xu H., Zeng C., Shen Y., Lin Y.-H., Nan C.-W. Visible Light Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrites Tuned by Bi/Fe Ratio. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, V. 99, I. 4, pp. 1133-1136.

38. Shi Y., Xiao M., Luo L., Zhang Y., Wang S., Chen Y., Long Y., Li L., Jiang F. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterostructure: preparation, characterization, and photocatalytic activity. *Chemical Papers Chemical Papers*, 2018, V. 72, I. 6, pp. 1327-1337.

39. Yang X., Zhang Y., Xu G., Wei X., Ren Z., Shen G., Han G. Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route. *Materials Research Bulletin*, 2013, V. 48, I. 4, pp. 1694-1699.

40. Duana Q., Konga F., Hanb X., Jianga Y., Liua T., Changc Y., Zhou L., Qina G., Zhang X. Synthesis and characterization of morphology-controllable BiFeO<sub>3</sub> particles with efficient photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 2019, V. 112, pp. 104-108.

41. Fei L.F., Yuan J.K., Hu Y.M., Wu C.Z., Wang J.L., Wang Y. Visible light responsive perovskite BiFeO<sub>3</sub> pills and rods with dominant {111}c facets. *Cryst. Growth Des.*, 2011, V. 11, I. 4, pp. 1049-1053.

42. Li S., Lin Y.H., Zhang B.P., Wang Y., Nan C.W. Controlled Fabrication of BiFeO<sub>3</sub> Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors. *J. Phys. Chem. C*, 2010, V. 114, I. 7, pp. 2903-2908.

43. Wang X., Mao W., Zhang Q., Wang Q., Zhu Y., Zhang J., Yang T., Yang J., Li X., Huang W. PVP assisted hydrothermal fabrication and morphology-controllable

fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform nanostructures with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, V. 677, pp. 288-293.

44. Gadhi T.A., Hern'andez S., Castellino M., Chiodoni A., Husak T., Barrera G., Allia P., Russo N., Tagliaferro A. Single BiFeO<sub>3</sub> and mixed BiFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ferromagnetic photocatalysts for solar light driven water oxidation and dye pollutants degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, V. 63, pp. 437-448.

45. Huang J., Tan G.Q., Yang W., Zhang L.L., Ren H.J., Xia A. Microwave hydrothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub>: Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties. *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, V. 25, pp. 84-88.

**Krasnyakova T.V., Yurchylo S.A., Morenko V.V., Verbenko I.A., Mitchenko S.A.**

#### THE IMPACT OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF BISMUTE FERRITES ON THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY: MINIREVIEW

*The influence of the conditions for the synthesis of bismuth ferrite on its phase composition and microparticle morphology is the focus of the review. The dependence of the photocatalytic activity of these materials on the structural and geometric factors is shown. The photocatalytic activity of catalysts based on bismuth ferrite in the degradation of model organic compounds is determined by the following factors:*

*The presence of bismuth ferrites of different stoichiometry in the composition of photocatalysts contributes to the formation of a heterojunction, thereby reducing the bangap.*

*The geometry and small size of the microparticles of the catalysts provide, in addition to the high specific surface area, the better light absorption and a decrease in the probability of recombination of photogenerated charge carriers.*

*Directional crystal growth contributes to the exposure of catalyst faces that are active for photocatalytic reactions.*

*Control of synthesis conditions allows to achieve the optimal combination of these factors in the particular samples and to form materials with high photocatalytic activity.*

**Key words:** bismuth ferrite, phase composition, surface morphology, microstructure, heterojunction, photocatalysis.

**Краснякова Татьяна Вадимовна** к.х.н., с.н.с. отдела исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко; доцент кафедры физики и нанотехнологий Луганского национального университета имени Тараса Шевченко  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Юрчило Светлана Алексеевна** м.н.с. отдела исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко  
**E-mail:** iurchilo2010@ya.ru

**Моренко Владислав Владиславович** к.х.н., н.с. отдела исследований электрофильных реакций Института физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко  
**E-mail:** mvlvl@yandex.ua

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

**Krasnyakova Tatyana V.** PhD. Docent, Senior Researcher of Laboratory of Electrophilic Reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry; Associate Professor of Department of Physics and Nanotechnology of Taras Shevchenko Lugansk National University  
**E-mail:** ktv\_@list.ru

**Yurchylo Svetlana A.** Research Assistant of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
**E-mail:** iurchilo2010@ya.ru

**Morenko Vladislav V.** PhD, Researcher of Laboratory of Electrophilic reaction of L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
**E-mail:** mvlvl@yandex.ua

**Verbenko Pya A.** Doctor of sciences, Director of the Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
**E-mail:** ilich001@yandex.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 669.187.2 : 537.84

## ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА В МНОГОЭЛЕКТРОДНОЙ ДУГОВОЙ ПЕЧИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОВИХРЕВОЙ И ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

Кухарев А.Л.

### MELT FLOWS IN A MULTI-ELECTRODE ARC FURNACE IN THE CONDITIONS OF ELECTRIC VORTEX AND NATURAL CONVECTION

Kukharev A.L.

*Приведены результаты моделирования течений в ванне расплава усовершенствованной шестизлектродной дуговой печи емкостью 180 т, которая имеет три сводовых и три подовых электрода, причем угол между смежными осями сводовых и подовых электродов составляет 60°. Установлено, что гидродинамическое поле в ванне печи определяется наложением электровихревой и естественной конвекции, причем в центральной части печи доминирует электровихревая конвекция, а вблизи боковых стенок развивается естественно-конвективное течение. Показано отрицательное влияние естественной конвекции на теплоперенос в ванне печи, заключающееся в уменьшении скорости нисходящего течения на 15-25 % в областях электрических дуг*

**Ключевые слова:** дуговая печь, магнитная гидродинамика, течения.

**Введение.** В сильноточных металлургических установках при взаимодействии электрического тока, протекающего по расплаву, с собственным магнитным полем возникают так называемые электровихревые течения (ЭВТ), которые за счет способа создания электромагнитной силы рассматриваются как отдельное направление в магнитной гидродинамике [1-6].

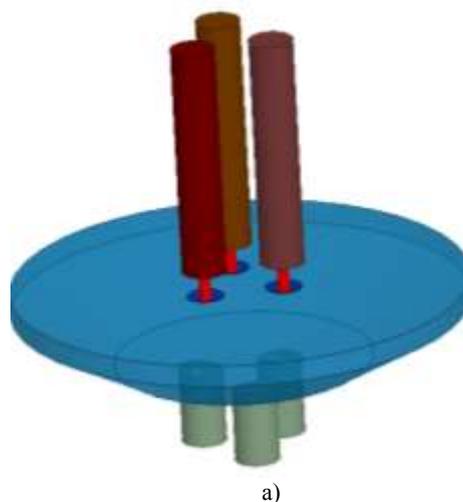
До настоящего времени большинство известных работ в области ЭВТ и тепломассообмена в расплаве печей было направлено на изучение процессов, протекающих в двух- и трехэлектродных печах [1, 2, 5, 6], в то же время процессы, протекающие в шестизлектродных печах с различным расположением сводовых и подовых электродов все еще являются малоизученными [2, 3]. Также при исследовании ЭВТ актуальными являются вопросы влияния на структуру течений естественной (термогравитационной) конвекции, формируемой под действием разности температур в поле [гравитации](#), из-за [силы Архимеда](#).

**Целью** данной работы является разработка математической модели и численное исследование

течений расплава в шестизлектродной дуговой печи при ее питании постоянным током.

**Изложение основных материалов.** В работах [3, 4] нами предлагается усовершенствованная конструкция дуговой печи, которая отличается от обычных трехэлектродных печей тем, что дополнительно содержит три подовых электрода, причем угол между смежными осями сводовых и подовых электродов составляет 60°. Такая компоновка электродов в ванне, как показано в [7], при питании постоянным током или током низкой частоты (0,01-1 Гц) обеспечивает подавление скин-эффекта и улучшение равномерности распределения электромагнитных сил (сил Лоренца) в расплаве.

В качестве объекта моделирования была принята дуговая сталеплавильная печь с ванной цилиндросфероконической формы емкостью 180 т. Геометрическая модель и профиль ванны представлены на рис. 1. Там же указаны основные геометрические размеры ванны.



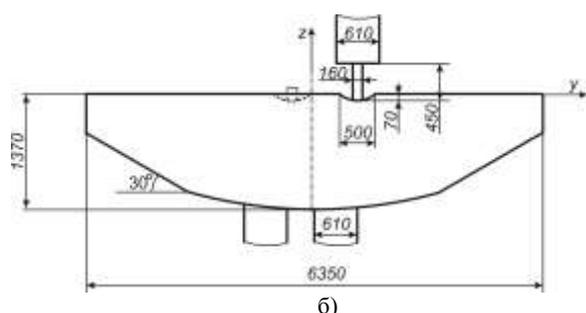


Рис. 1. Геометрическая модель ванны печи: а)– общий вид; б)– профиль ванны в направлении оси  $Y$

При построении модели считалось, что весь металл находится в расплавленном состоянии (заклещивательный период плавки), поэтому влияние футеровки на теплоперенос не учитывалось. Электрические дуги представлялись в модели однородными цилиндрическими проводниками, располагаемыми в центрах поперечного сечения соответствующих сводовых электродов. Также предполагалось наличие вогнутых менисков в области расплава под электрическими дугами. Шлаковый слой в модели не учитывался, электроды и дуги учитывались только при расчете электромагнитного поля [7]. В гидродинамических и тепловых расчетах влияние электрических дуг учитывалось посредством введения соответствующих граничных условий в области менисков. Расчет проводился в пакете Ansys, расчетная сетка для ванны печи состояла из 1,5 млн. тетрагональных элементов, причем дополнительное сгущение сетки было выполнено в области сводовых и подовых электродов.

При разработке математической модели в качестве основного допущения принято безындукционное магнитогидродинамическое приближение, при котором рассматриваемые процессы описываются системой уравнений магнитной гидродинамики [2, 5, 6], при этом не учитываются химические реакции, а среды в пределах выделенных зон считаются однородными, изотропными и немагнитными. Так же не учитывается перенос магнитного поля потоком электропроводной жидкости, что позволяет электромагнитные и гидродинамические расчеты производить раздельно [2, 5]. Ввиду различных особенностей ведения технологического процесса в печах на данном этапе не учитывался теплообмен между шлаком и расплавом, а также влияние топливно-кислородных горелок. Так как при предварительных оценках для режима электровихревого течения расплава критерий Рейнольдса составляет величину порядка  $10^4$ - $10^5$ , для описания турбулентности используем  $k-\varepsilon$  модель, которая при ее относительной простоте обеспечивает наиболее близкие к экспериментальным данным распределения скоростей [2, 5, 6]. При принятых допущениях базовые уравнения модели имеют вид:

уравнение энергии:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = -\rho C_p (\vec{v} \cdot \nabla T) + \lambda_3 \nabla^2 T + Q, \quad (1)$$

уравнение Навье – Стокса:

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \eta_3 \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} + \vec{F}, \quad (2)$$

уравнение неразрывности потока:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (3)$$

уравнения  $k-\varepsilon$  модели турбулентности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} k) = \nabla \cdot \left[ \left( \eta + \frac{\eta_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \\ + G_k + G_b - \rho \varepsilon, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[ \left( \eta + \frac{\eta_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \\ + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}, \end{aligned} \quad (5)$$

уравнение Колмогорова–Прандтля:

$$\eta_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (6)$$

уравнение для турбулентной теплопроводности:

$$\lambda_T = \frac{C_p \eta_T}{Pr_T}, \quad (7)$$

уравнение состояния для описания зависимости плотности от температуры:

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta(T - T_0)), \quad (8)$$

где переменные модели:  $\vec{v}$  – скорость движения расплава, м/с;  $p$  – давление, Па;  $T$  – температура, К;  $\eta_3 = \eta + \eta_T$  – эффективный коэффициент динамической вязкости, Па·с;  $\lambda_3 = \lambda + \lambda_T$  – эффективный коэффициент теплопроводности расплава, Вт/(м·К);  $k$  – турбулентная кинетическая

энергия,  $m^2c^2$ ;  $\varepsilon$  – диссипация кинетической энергии турбулентности,  $m^2/c^3$ ;  $G_k$  – специфическая генерация турбулентности от средних градиентов скорости;  $G_b$  – специфическая генерация турбулентности от силы Архимеда;  $C_{3\varepsilon}$  – коэффициент, зависящий от направлений потока и гравитационной силы. Силы Лоренца в расплаве  $\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$  и плотность джоулева нагрева  $Q = |\vec{J}|^2 / \sigma$  определялись нами на основании расчета электромагнитного поля при силе тока в электродах 80 кА [7]. Характеристики электрических дуг определялись нами на основании численного решения уравнения Эленбааса – Геллера [8].

Постоянные параметры модели, определяемые свойствами расплава жидкой стали и постоянными модели турбулентности, приведены в табл. 1.

При учете электровихревой и естественной конвекции моделирование гидродинамических и тепловых процессов проводилось совместно, при этом использовались граничные условия (ГУ), приведенные в таблице 2. Отметим, что в мощных дуговых печах в ходе плавки формируют шлаковый слой, покрывающий верхнюю поверхность расплава, таким образом, на этой поверхности применялось условие теплоизоляции.

Таблица 1

**Постоянные параметры модели**

Параметр	Обозначение	Единица измерения	Значение
Плотность	$\rho_0$	кг/м <sup>3</sup>	6900
Характерная температура	$T_0$	К	1900
Коэффициент динамической вязкости	$\eta$	Па·С	0,007
Коэффициент молекулярной теплопроводности	$\lambda$	Вт/(м·К)	35
Теплоемкость	$C_p$	Дж/(кг·К)	792
<u>Коэффициент объёмного расширения</u>	$\beta$	К <sup>-1</sup>	0,00014
Турбулентное число Прандтля	$Pr_T$		0,85
Постоянные модели турбулентности	$C_{1\varepsilon}$		1,44
	$C_{2\varepsilon}$		1,92
	$C_\mu$		0,09
	$\sigma_\varepsilon$		1,0
	$\sigma_k$		1,44

Таблица 2

**Граничные условия**

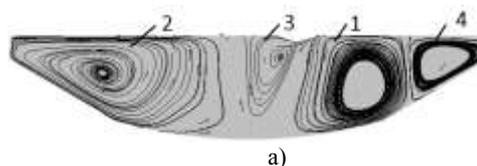
Наименование поверхности	Накладываемые ГУ	
	Гидродинамические	Тепловые
Нижняя и боковая стенки ванны	Условие прилипания: $v=0$	Условие первого рода $T_z=1900$ К
Области менисков электрических дуг	Условие прилипания: $v=0$	Условие второго рода $q_s=6,43 \cdot 10^7$ Вт/м <sup>2</sup> [8]
Верхняя поверхность расплава	Условие прилипания: $v=0$	Условие теплоизоляции: $q_s=0$

Следует отметить, что по сравнению с имеющимися моделями [2, 5, 6] предложенная модель за счет наложения соответствующих граничных условий и учета гравитационных сил более точно описывает течения в расплаве дуговых печей. Верификация данной модели выполнена путем сопоставления результатов расчета с данными экспериментов, полученных на разработанной нами многоэлектродной установке [9], а также на экспериментальной установке, установленной в Объединенном институте высоких температур РАН [5]. Отмечено удовлетворительное качественное и количественное совпадение результатов расчета скорости течения и температуры, при чем среднее

отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышает 9 %.

**Результаты исследований.**

Результаты моделирования конвективных течений в отдельных сечениях ванны приведены на рис. 2. Черными сплошными линиями на рисунках показаны линии циркуляции (линии тока), а стрелками – векторы скорости.



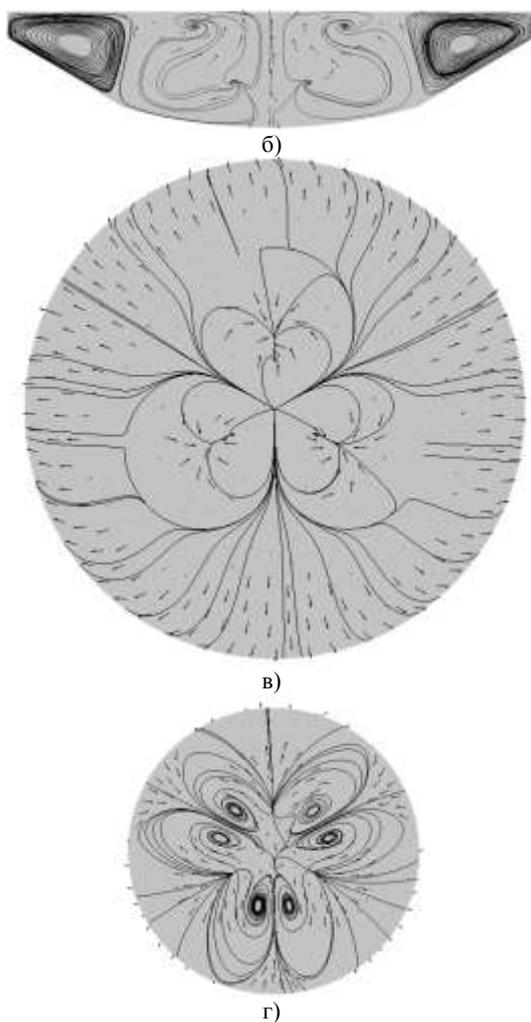
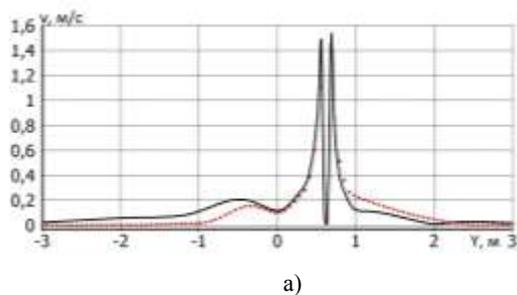
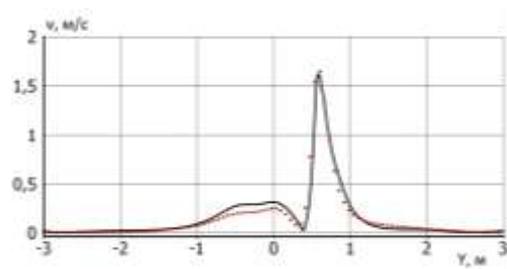


Рис. 2. Графики линий скорости: а) – в вертикальном сечении вдоль оси  $Y$ ; б) – в вертикальном сечении вдоль оси  $X$ ; в) – горизонтальном сечении при  $Z = -70$  мм; в) – в горизонтальном сечении при  $Z = -1120$  мм

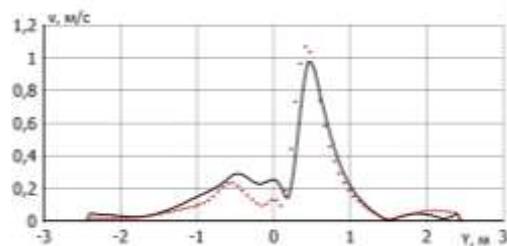
Графики распределения скорости вдоль оси  $Y$  и вдоль оси  $Z$  приведены соответственно на рис. 3 и на рис. 4. На этих графиках сплошными линиями показаны профили скорости с учетом естественной конвекции, а точечным пунктиром - без учета естественной конвекции.



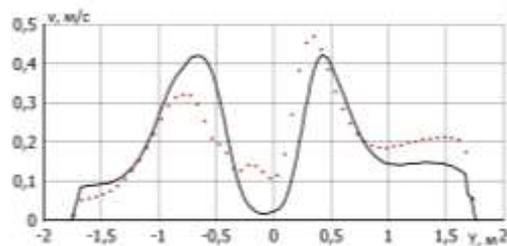
а)



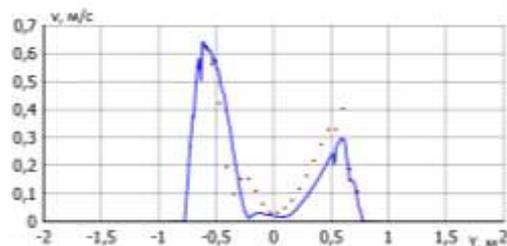
б)



в)

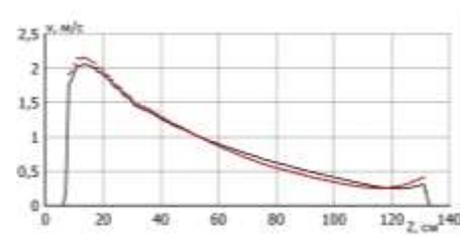


г)

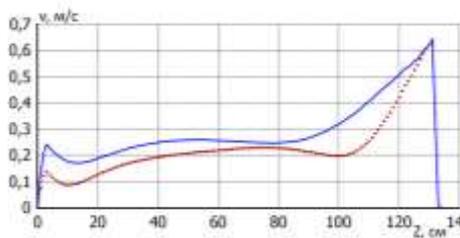


д)

Рис. 3. Графики распределения скорости вдоль оси  $Y$ : а) – при  $Z = -70$  мм; б) – при  $Z = -310$  мм; в) – при  $Z = -715$  мм; г) – при  $Z = -1120$  мм; д) – при  $Z = -1320$  мм



а)



б)

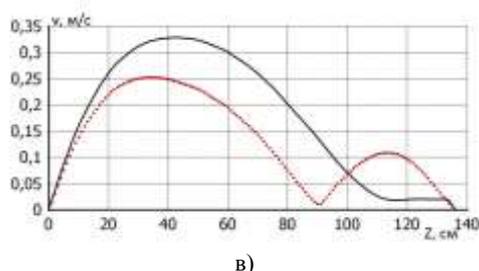


Рис. 4. Графики распределения скорости вдоль оси Z: а) –при Y=625 мм; б) –при Y=-625 мм; в) –при Y=0 мм;

Как видно из рисунков, структура течений расплава - многовихревая. В зоне под электрическими дугами формируются мощные струи расплава, направленные под углом приблизительно 20° (относительно осей электрических дуг) к подине печи (рис. 2 а). Ширина этих струй в средней по глубине части ванны составляет около 800 мм. Максимальная скорость в струе расплава достигает 2,1 м/с. В нижней части ванны расплав растекается к периферии со скоростями 0,2-0,5 м/с. Далее расплав медленно ( $V < 0,2$  м/с) поднимается на поверхность на участке приблизительно 1900 мм от оси ванны и направляется к соответствующей области дуги, где вновь вовлекается электромагнитными силами вглубь ванны. На рис. 2 а это течение обозначено как первый контур циркуляции расплава.

В областях между электрическими дугами (рис. 2 а, б) формируются восходящие вихревые потоки с максимальной скоростью вблизи подовых электродов (0,5-0,7 м/с). Ширина струи восходящего течения в средней части ванны составляет около 1200 мм. Отчетливо наблюдается второй контур циркуляции, в котором расплав вблизи оси ванны движется вверх, а на поверхности медленно движется к периферии.

Кроме того, в районе пятна дуги между первым и вторым контуром имеется малый вихрь, движущийся в противоположную сторону относительно первого контура циркуляции. Под электрической дугой течение в этом контуре направлено вниз, но уже примерно в середине глубины ванны оно разворачивается вверх под действием течения второго вихря. На поверхности расплава его движение направлено от электрических дуг к центру ванны с максимальной скоростью около 0,5-1 м/с непосредственно под мениском дуги.

Вблизи боковой стенки печи (рис. 2 а, справа) также имеется четвертый контур циркуляции расплава, движущийся в противоположную сторону относительно первого контура, в котором скорости циркуляции  $V < 0,2$  м/с. Аналогичные течения наблюдаются вблизи стенок в другом вертикальном сечении (рис. 2 б).

Кроме вихревых структур, циркулирующих в вертикальных сечениях, обнаружено три пары горизонтальных вихрей, циркулирующих в областях над подовыми электродами (рис. 2 г). Причем, эти

пары горизонтальных вихрей вытянуты вдоль линий, соединяющих центр ванны и оси подовых электродов.

Таким образом, первый, второй и третий контур циркуляции обусловлены электровихревой конвекцией, а четвертый контур – естественной конвекцией. Причем в зоне четвертого контура перепад температур составлял около 50 К.

Основными критериями подобия, используемыми при оценке смешанной конвекции, являются числа Грасгофа  $Gr$ , Рейнольдса  $Re$  и Ричардсона  $Ri$ , которые могут быть найдены по следующим выражениям:

$$Gr = \frac{L_0^3 g \rho^2 \beta \Delta T}{\eta^2}, \quad Re = \frac{\rho L_0 v_0}{\eta}, \quad Ri = \frac{Gr}{Re^2}.$$

Рассмотрим влияние естественной конвекции на профили скорости. При основном виде нагрева в печи - электрическими дугами сверху направление естественной конвекции – по часовой стрелке, т.е. в приосевой области ванны – вверх, а в пристеночной области – вниз. Таким образом, в области электрических дуг электровихревые и естественно-конвективные течения являются противоположенными. На рис. 3 а видно, что уже при  $Y=800$  мм и более значения скоростей при учете естественной конвекции меньше в среднем на 15-25 %. При  $Y=2000$  мм наблюдается уменьшение скорости практически до нуля, что на структуре течений проявляется в уменьшении размеров первого контура циркуляции и формировании четвертого контура. Для этой точки примерно оценены значения критериев подобия  $Gr \approx 1,7 \cdot 10^{11}$ ,  $Re \approx 50000$ ,  $Ri \approx 60$ . Наибольшее влияние естественная конвекция оказывает на значения скоростей в нижней части ванны. Так, например, скорость течения в первом контуре циркуляции в нижней части ванны уменьшается в среднем 30-40 % по сравнению со значениями скоростей, полученными при расчетах только электровихревой конвекции.

В области второго контура циркуляции направления электровихревой и естественной конвекции совпадают. Это приводит к тому, что скорости восходящих потоков в приосевой области ванны и в области подовых электродов увеличиваются в среднем на 30-40 %.

Для анализа влияния конвективных течений на теплоперенос нами произведена численная оценка некоторых интегральных показателей. Средняя по объему температура расплава рассчитывалась путем деления суммы произведения температуры элемента и объема элемента сеточного разбиения на общий объем ванны  $V_g$ :

$$T_{cp} = \frac{1}{V_g} \sum_{i=1}^N T_i V_i. \tag{9}$$

где  $T_i$  – температура в  $i$ -м элементе расчетной сетки, К;  $V_i$  – объем в  $i$ -го элемента расчетной сетки, К;  $N$  – количество элементов расчетной сетки.

Аналогично данной формуле рассчитывались соответствующие усредненные по объему показатели теплообмена, которые сведены в табл. 3.

Оценка интенсивности конвективного теплопереноса производилась по среднему числу Нуссельта  $Nu_{cp}$ , которое определялось исходя из усредненного коэффициента теплоотдачи в среднем по глубине горизонтальном сечении (при  $Z=715$  мм):

$$Nu_{cp} = \frac{1}{S} \frac{L_0}{\Delta T} \sum_{i=1}^N q_i S_i, \quad (10)$$

где  $S$  – площадь данного поперечного сечения ванны, м<sup>2</sup>;  $L_0$  – характерный размер, м (принят равным глубине ванны);  $q_i$  – плотность теплового потока в  $i$ -м элементе расчетной сетки, Вт/м<sup>2</sup>;  $S_i$  – площадь  $i$ -го элемента в расчетном сечении.

Степень перемешивания расплава оценивали исходя из объема застойных зон, выраженного через относительный объем расплава в ванне:

$$V'_3 = \frac{V_3}{V_6} 100\%, \quad (11)$$

где  $V_3$  – объем расплава, в котором скорость меньше 0,01 м/с, м<sup>3</sup>;  $V_6$  – объем расплава в ванне, м<sup>3</sup>.

Таблица 3

**Показатели теплопереноса в объеме расплава**

Параметр	При электровихревой конвекции	При электровихревой и естественной конвекции
Средняя по объему ванны температура, $T_{cp}$ , К	1965	1976
Средняя по объему эффективная теплопроводность, $\lambda_{3,cp}$ , Вт/(м·К)	59426	52506
Среднее число $Nu_{cp}$ в горизонтальном сечении (при $Z=715$ мм)	405	332
Объем застойных зон $V'_3$ , %	22,7	3,8

Из таблицы видно, что влияние естественной конвекции, с одной стороны, уменьшает объем

застойных зон. С другой стороны, за счет противодействия естественно-конвективных и электровихревых течений скорость нисходящего потока от областей электрических дуг несколько уменьшается, что приводит к некоторому уменьшению конвективных тепловых потоков, направленных вглубь ванны и повышению средней температуры на 11 К.

**Выводы.**

Для предложенной конструкции печи методом математического моделирования исследованы течения расплава в условиях смешанной (электровихревой и естественной) конвекции. Показано отрицательное влияние естественной конвекции на теплоперенос в ванне печи, заключающееся в уменьшении скорости нисходящего течения на 15-25 % в областях под электрическими дугами. Перспективной дальнейших исследований является поиск рациональных конструктивных параметров печей и параметров электромагнитных воздействий, обеспечивающих усиление электровихревой конвекции и минимизацию влияния естественной конвекции.

**Л и т е р а т у р а**

1. Электровихревые течения / В.В. Бояревич, Я.Ж. Фрейберг, Е.И. Шилова [и др.]; под ред. Э.В. Щербинина. Рига: Зинатне, 1985. – 315 с.
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. Кухарев А. Л. Принципы повышения интенсивности теплообмена в жидких средах дуговых многоэлектродных печей / А. Л. Кухарев, В. В. Белоусов // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. – 2018. – №2. – С. 82–91.
4. Пат. 119279. Україна, МПК<sup>7</sup> H05B 7/144, F27D 11/10 Система электроживления багатоелектродной дуговой печи / заявник та патентовласник Кухарев О. Л., Ковальчук А.О. – № u201700825; заявл. 30.01.2017; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 18. – 6 с.
5. Ивочкин Ю. П. Исследование механизмов термогидродинамических и МГД процессов с жидкометаллическими рабочими телами : дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.14 / Ивочкин Юрий Петрович; Объединенный институт высоких температур РАН. – Москва, 2015. – 407 с.
6. Смирнов С. А. Математическое моделирование электромагнитного перемешивания жидкой стали в дуговой печи постоянного тока / С. А. Смирнов, В. В. Калаев, С. М. Нехамин // Теплофизика высоких температур. – 2010. – № 1. – С. 74–83.
7. Кухарев А. Л. Электромагнитное поле в ванне многоэлектродной печи / А. Л. Кухарев // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2018. – № 5(11). – С. 247–251.
8. Кухарев А. Л. Расчет параметров электрической дуги в электропечных установках для производства стали и ферросплавов / А. Л. Кухарев, К. А. Корсунов, С. Н.

Сергиенко // Сборник научных трудов ДонГТУ. – Алчевск, 2017. – Вып. №5 (48). – С. 52–57.

9. Кухарев А. Л. Экспериментальная многоэлектродная установка для исследования энергетических процессов в токопроводящих расплавах / А. Л. Кухарев, В. В. Петренко // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. – 2018. – №4 (25). – С. 64–71.

#### References

1. Jelektrovihrevye techenija / V.V. Bojarevich, Ja.Zh. Frejberg, E.I. Shilova [i dr.]; pod red. Je.V. Shherbinina. Riga: Zinatne, 1985. – 315 s..

2. Nedopekin F. V. Modelirovanie gidrodinamicheskikh i teplofizicheskikh processov v staleplavil'nyh pechah postojannogo toka / F. V. Nedopekin, O. V. Kazak, A. N. Semko. – Doneck: DonNU, 2014. – 315 s.

3. Kuharev A. L. Principy povyshenija intensivnosti teplomassoobmena v zhidkih sredah dugovyh mnogojelektroodnyh pechej / A. L. Kuharev, V. V. Belousov // Vestnik Doneckogo nacional'nogo universiteta. Serija G: Tehnicheskie nauki. – 2018. – №2. – S. 82–91.

4. Pat. 119279. Ukrai'na, MPK7 H05V 7/144, F27D 11/10 Systema elektrozhyvlennja bagatoelektroodnoj' dugovoi' pechi / zajavnyk ta patentovlasnyk Kuharjev O. L., Koval'chuk A.O. – № u201700825; zajavl. 30.01.2017; opubl. 25.09.2017, Bjul. № 18. – 6 s.

5. Ivochkin Ju. P. Issledovanie mehanizmov termogidrodinamicheskikh i MGD processov s zhidkometallicheskimy rabochimi telami : dis. ... d-ra tehn. nauk : 01.04.14 / Ivochkin Jurij Petrovich; Ob#edinennyj institut vysokih temperatur RAN. – Moskva, 2015. – 407 s.

6. Smirnov S. A. Matematicheskoe modelirovanie jelektromagnitnogo peremeshivanija zhidkoj stali v dugovoj pechi postojannogo toka / S. A. Smirnov, V. V. Kalaev, S. M. Nehamin // Teplofizika vysokih temperatur. – 2010. – № 1. – S. 74–83.

7. Kuharev A. L. Jelektromagnitnoe pole v vanne mnogojelektroodnoj pechi / A. L. Kuharev // Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalja. – 2018. – № 5(11). – S. 247–251.

8. Kuharev A. L. Raschet parametrov jelektricheskoj dugi v jelektropechnykh ustanovkakh dlja proizvodstva stali i ferrosplavov / A. L. Kuharev, K. A. Korsunov, S. N. Sergienko // Sbornik nauchnyh trudov DonGTU. – Alchevsk, 2017. – №5 (48). – S. 52–57.

9. Kuharev A. L. Jeksperimental'naja mnogojelektroodnaja ustanovka dlja issledovanija

energeticheskikh processov v tokoprovodjashchih rasplavah / A. L. Kuharev, V. V. Petrenko // Resursosberegajushhie tehnologii proizvodstva i obrabotki davleniem materialov v mashinostroenii. – 2018. – №4 (25). – S. 64–71.

**Kuharev A. L.**

#### MELT FLOWS IN A MULTI-ELECTRODE ARC FURNACE IN THE CONDITIONS OF ELECTRIC VORTEX AND NATURAL CONVECTION

*The results of simulation of flows in the molten bath of an improved 180-ton six-electrode arc furnace, which has three arched and three bottom electrodes, the angle between adjacent axes of the arc and bottom electrodes is 60 °. It has been established that the hydrodynamic field in the bath of the furnace is determined by the overlap of electro-vortex and natural convection, with electro-vortex convection dominating in the central part of the furnace, and a natural convective flow develops near the side walls. The influence of natural convection, on the one hand, reduces the volume of stagnant zones. On the other hand, due to the counteraction of natural convective and electro-vortex flows, the downward flow velocity from the electric arc areas decreases by 15-25%, this leads to a decrease in convective heat fluxes and an increase in the average melt temperature by 11 K. The developed model can be used to predict the melt temperature of arc furnaces, and in general, the proposed technical solutions can be used to upgrade existing electric furnace complexes.*

**Keywords:** arc furnace, magnetic hydrodynamics, flows.

**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

**Kuharev Alexey Leonidovich** – candidate of science, associate professor, associate professor of chair of electromechanics of Stakhanov educational and scientific institute of Lugansk Vladimir Dal national university, Stakhanov  
**E-mail:** alex.kuharev@mail.ru

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 621.325

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СМЕСИ ДИЭЛЕКТРИК-ВОДА

Марончук И.И., Широков И.Б.

## METHOD FOR DETERMINING THE PERCENTAGE OF WATER IN A DIELECTRIC-WATER MIXTURE

Maronchuk I.I., Shirokov I.B.

*В работе описан новый метод определения процентного содержания воды в смеси с нефтепродуктом, основанный на применении микроволнового канала связи для проведения измерений набега фазы с одновременной оценкой степени поглощения микроволнового сигнала в исследуемой смеси. По произведенной оценке степени поглощения сигнала грубо определяют процентное содержание воды в смеси, что дает возможность определить тип контролируемого нефтепродукта и выбрать, тем самым, требуемую калибровочную кривую, занесенную ранее в память микроконтроллера измерительного прибора. Собственно измерение процентного содержания воды в смеси осуществляется в основном измерительном канале фазовым методом. При этом изменение содержания воды в смеси приводит к изменению набега фазы микроволнового сигнала, проходящего через контролируемую смесь. С помощью гомодинного преобразования микроволновых сигналов осуществляется переход в низкочастотную область и измерение разности фаз сигналов производят на низких частотах, что позволяет получить высокую точность измерений. На основе предложенного метода разработана структурная схема устройства и рассмотрены теоретические возможности его работы. Разработана, собрана и апробирована опытная лабораторная установка измерения объемного процентного содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Проведены исследования содержания воды в водонефтяных смесях с использованием различных типов нефтепродуктов.*

**Ключевые слова:** нефть, нефтепродукты, вода, влагомер, метод, водонефтяная смесь, микроволновые колебания, набег фаз.

**Введение.** Россия является одним из лидирующих игроков на нефтяном мировом рынке, при этом, необходимо отметить, что нефтяная отрасль представляет собой основу развития не только отечественной, но и мировой экономики.

Добываемая «сырая» нефть является многокомпонентной смесью, состоящей из нефти, газа и воды, поэтому, наличие достоверной информации о содержании в ней нефти и воды позволяет судить об эффективности и

рентабельности разработки при эксплуатации скважины и месторождения в целом [1].

Основными нефтепродуктами являются автомобильные бензины, дизельное топливо и моторные масла, в процессе транспортирования, приема, хранения и выдачи которых происходит их интенсивное обводнение и загрязнение с последующим ухудшением качества.

Исходя их вышесказанного, контроль содержания воды в нефти и нефтепродуктах, с целью адекватной реакции на ликвидацию, связанных с ее наличием, негативных факторов является весьма актуальной задачей.

Для технологических процессов на всех этапах добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья важным является непрерывность измерения его влагосодержания, при этом в настоящее время используют поточные влагомеры, работающие, как правило, в автоматическом режиме [2]. Методы, на которых базируется работа различных современных поточных средств измерений объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов, основаны на физико-химических свойствах воды и нефти. Классификация методов, согласно проведенному обзору литературы, показана в [1].

По способу взаимодействия СВЧ-поля с эмульсией выделяют: метод отражения или метод свободного пространства, в котором исследуемый материал помещается между двумя антеннами; метод поглощения, который разделяют на: резонаторные, волноводные и зондовые методы. При этом используют в конструкции влагомеров, соответствующие датчики: волноводные, антенные и зондовые, которые могут быть источником их инструментальной погрешности [3].

Компания Agar Corporation, например, производит поточные влагомеры, принцип работы которых основан на поглощении микроволнового излучения водонефтяной эмульсией. Микроволновое излучение (частотой выше 1 ГГц)

интенсивно поглощается полярными молекулами воды и в гораздо меньшей степени неполярными молекулами углеводородов, что позволяет определять воду в нефти при малых содержаниях с большой точностью, охватывая при этом весь диапазон (0÷100%), однако при высоких значениях содержания воды точность уменьшается. Преимуществом таких влагомеров является незначительное влияние на измерения химического (элементного) состава нефти, а к недостаткам, негативное влияние на результаты измерений изменение уровня содержания соли в пластовой воде [6].

В основном приборы на СВЧ-методах характеризуются следующими недостатками: имеют дополнительную погрешность от воздействия на контролируемую среду внешнего электрического поля; обладают возможностью электрического пробоя в измерительном датчике при большой влажности; возможно изменение мощности, потребляемой генератором вследствие изменения активной составляющей контролируемой среды; необходимостью компенсации одного из диэлектрических параметров (тангенса угла потерь или диэлектрической проницаемости) при определении другого параметра; достижением непрерывности диапазона измерений 0÷100% по воде, путем компьютерной «сшивки» градуировочной кривой в области инверсии фаз; относительной дороговизной аппаратного оформления.

В целом поточные СВЧ-влагомеры при работе в низко обводненных средах в диапазоне содержания воды 0÷5% имеют предел допускаемой абсолютной погрешности  $\pm 0,5\%$  [1, 2]. При увеличении содержания воды до 60÷80% наблюдается обращение фаз в водонефтяной эмульсии, происходит резкое увеличение резонансной частоты, что связано с образованием эмульсии типа «нефть в воде» и переходом электромагнитного поля в пристеночную область. Дополнительная погрешность возрастает, сказываясь на метрологических характеристиках широкодиапазонных СВЧ-влагомеров [4].

Одними из наиболее продвинутых методов измерения влагосодержания нефти и нефтепродуктов являются СВЧ-методы, основанные на диэлектрических свойствах компонентов водонефтяной смеси [1, 2]. В данных методах основным информационным параметром является изменение параметров СВЧ волны при ее прохождении через контролируемую смесь. При этом диэлектрическая проницаемость нефти сильно зависит от ее углеводородного состава, это приводит к большим погрешностям определения длины волны и коэффициента потерь в эмульсии во всем диапазоне СВЧ-частот [5].

**Постановка задачи.** Как видно, несмотря на имеющиеся преимущества, приборы измерения влагосодержания нефти на основе существующих

СВЧ-методов, присутствующие сейчас на нефтяном рынке, имеют ряд качественных недостатков. Это требует современного, нестандартного подхода к усовершенствованию и новой реализации как самих СВЧ-методов, используемых в определении обводненности нефти и нефтепродуктов, так и приборов на их основе.

Целями работы являлись: разработка принципиально нового метода измерения содержания воды в нефти и нефтепродуктах в широком диапазоне, повышенной точностью с применением микроволнового канала связи для проведения измерений набега фазы и одновременной оценки степени поглощения микроволнового сигнала в смеси; разработка, изготовление и апробация аппаратного опытного лабораторного варианта оформления метода.

**Изложение основных материалов.** Основы предлагаемого метода заключаются в нижеследующем. Разработанный и предложенный ниже к рассмотрению, и реализации СВЧ-метод качественно отличается от аналогов, присутствующих в настоящее время на нефтяном рынке, имея повышенную точность однозначного определения процентного содержания воды в низкообводненных средах [7]. Метод можно реализовать с помощью устройства, структурная схема которого показана на рис. 1.

Прибор, собранный по приведенной структурной схеме, работает следующим образом.

Высокочастотный генератор микроволновых колебаний формирует гармонический сигнал:

$$u_0(t) = U_0 \sin(\omega t + \varphi_0), \quad (1)$$

где  $U_0$  — амплитуда;  $\omega$  — частота;  $\varphi_0$  — начальная фаза сигнала.

Данный сигнал, проходя через направленный ответвитель, излучается с помощью микроволновой антенны в измерительную камеру, в которой находится контролируемый нефтепродукт (изучаемая среда) и далее принимается такой же микроволновой антенной. Проходя через нефтепродукт, сигнал получает сдвиг фаз  $\varphi_x$ , зависящий от качества самого нефтепродукта и от содержания в нем воды. Сдвиг фазы микроволновых колебаний определяется как  $\varphi_x = kd$ , где  $k = 2\pi/\lambda_D$  — волновое число,  $\lambda_D = \lambda_0/\sqrt{\epsilon_{mix}}$  — длина волны микроволновых колебаний в среде распространения,  $\lambda_0$  — длина волны в вакууме,  $\epsilon_{mix}$  — интегральная диэлектрическая проницаемость смеси диэлектрик-вода,  $d$  — толщина контролируемого слоя.

Далее сигнал попадает на управляемый микроволновый фазовращатель, где формируется монотонно нарастающий или монотонно убывающий сдвиг фаз микроволновых колебаний.

Монотонное изменение фазового сдвига на величину  $2\pi$  в течение времени  $T$  эквивалентно сдвигу по частоте колебаний на величину

$$\Omega = 2\pi/T. \quad (2)$$



Рис. 1. Структурная схема разработанного прибора

В результате микроволновый сигнал на выходе управляемого фазовращателя описывается следующим выражением

$$u_1(t) = K_1 U_0 \sin[(\omega + \Omega)t + \varphi_0 + kd + \varphi_{LF}], \quad (3)$$

где  $\varphi_{LF}$  — начальная фаза низкочастотного сигнала управления фазовращателем,  $K_1$  — некоторый коэффициент пропорциональности, учитывающий амплитудные характеристики всех звеньев.

Данный сигнал попадает на смеситель, куда также поступает через направленный ответвитель исходный сигнал с микроволнового генератора. В смесителе происходит перемножение этих сигналов, в результате чего происходит гомодинное преобразование частоты:

$$u_{см}(t) = KU_0 \sin[(\omega + \Omega)t + \varphi_0 + kd + \varphi_{LF}] U_0 \sin(\omega t + \varphi_0) = \frac{KU_0^2}{2} \{ \cos[\Omega t + kd + \varphi_{LF}] - \cos[(2\omega + \Omega)t + 2\varphi_0 + kd + \varphi_{LF}] \}, \quad (4)$$

где  $K$  — некоторый обобщающий коэффициент пропорциональности, учитывающий коэффициенты передачи всех звеньев измерительной установки и контролируемого нефтепродукта.

Составляющая с удвоенной несущей частотой является побочным продуктом преобразования и подавляется. На выходе смесителя выделяется только низкочастотный гармонический сигнал

частотой  $\Omega$ , который содержит информацию о вносимом нефтепродуктом фазовом сдвиге и не содержит начальной фазы исходных микроволновых колебаний.

Таким образом, на выходе микроволнового смесителя выделяется сигнал

$$u_{см}(t) = K_{\Sigma} U_0^2 \cos[\Omega t + kd + \varphi_{LF}].$$

Этот сигнал ограничивают по амплитуде в усилителе-ограничителе и подают на вход фазового детектора, на другой вход которого подают сигнал с выхода генератора низкочастотных колебаний вида

$$u_{REF}(t) = U_0 \cos(\Omega t + \varphi_{LF}).$$

На выходе фазового детектора получается сигнал, пропорциональный набегу фазы микроволнового сигнала  $kd$  при его прохождении через контролируемую водонефтяную смесь толщиной  $d$ .

Надо понимать, что описанный подход к определению процентного содержания воды в смеси при изменении ее содержания в широких пределах, имеет один существенный недостаток. Величина  $kd$  зависит от интегральной диэлектрической проницаемости контролируемой смеси  $\epsilon_{mix}$  и от толщины слоя  $d$  этой смеси при фиксированной частоте микроволновых колебаний. При этом, при фиксированном и неизменяемом значении толщины

слоя  $d$  набег фазы  $kd$  может изменяться в определенных пределах в двух случаях: либо при изменении процентного содержания воды (с известной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{wat} = 80$ ) в смеси, либо при изменении электрофизических свойств самого диэлектрика, продукта (изменении его диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{diel}$ ), например при смене типа контролируемого диэлектрика (сырая нефть, мазут, масло и т.д.). Значение диэлектрической проницаемости контролируемого продукта при изменении его типа может изменяться в некоторых пределах ( $\epsilon_{diel} = 3 \dots 4$ ). При этом, изменения типа контролируемого продукта приводит к изменению интегральной диэлектрической проницаемости смеси  $\epsilon_{mix}$ , что может быть интерпретировано измерителем как изменение процентного содержания воды в смеси. При этом возникает неоднозначность определения процентного содержания воды в смеси диэлектрик-вода. Данную неоднозначность устраняют следующим образом.

Напряжение с выхода фазового детектора, пропорциональное разности фаз, подают на второй аналого-цифровой преобразователь и получают цифровой код, отображающий точное значение разности фаз в пределах одного фазового цикла. Число разрядов двоичного кода выбирают максимально возможным. Этот код вводят в вычислительное устройство через его второй вход и по калибровочной кривой, полученной ранее по результатам калибровки измерителя, определяют точное значение содержания воды в нефтепродукте. Причем для различных диэлектриков, с различными электрофизическими свойствами строят различные калибровочные кривые, каждую из которых запоминают в памяти вычислительного устройства в процессе калибровки измерителя. Причем калибровочную кривую выбирают ту, которая использовалась в измерениях ранее и, если измерения проводятся впервые, используют, например, первую запомненную в памяти вычислительного устройства кривую.

Параллельно низкочастотный сигнал с выхода микроволнового смесителя выпрямляют линейным детектором и на его выходе получают напряжение постоянного тока, пропорциональное коэффициенту ослабления микроволновых колебаний в толщине слоя контролируемой смеси  $K_2$ . Это напряжение подают на вход первого аналого-цифрового преобразователя, где его оцифровывают и вводят также в вычислительное устройство через его первый вход. Процесс преобразования служит не для точного измерения величины ослабления микроволнового сигнала в толще контролируемой смеси (не для точного определения содержания воды в смеси диэлектрик-вода), а для грубой оценки процентного содержания воды в смеси диэлектрик-вода. Чем больше воды в смеси, тем больше

затухание микроволнового сигнала. Число получаемых разрядов невелико. Результаты этого преобразования сравнивают в вычислительном устройстве в пределах такого же количества разрядов двоичного кода с результатами точного определения содержания воды в смеси диэлектрик-вода, полученного фазовым методом. Если эти результаты не совпадают, то это означает, что выбран диэлектрик не с теми электрофизическими свойствами, который реально присутствует в смеси. При этом отклонение диэлектрической проницаемости диэлектрика, выбранного по калибровочной кривой, от ее реального значения, присутствующего в смеси диэлектрика, интерпретируется измерителем как изменение уровня содержания воды в смеси, что не соответствует в первом приближении уровню содержания воды, полученному амплитудным методом. По результатам сопоставления для данного уровня содержания воды в смеси, полученного амплитудным методом в первом приближении, достаточно грубо, выбирают из памяти вычислительного устройства кривую, для которой наблюдается наиболее близкое соответствие текущих показаний второго аналого-цифрового преобразователя текущему уровню содержания воды в смеси диэлектрик-вода, полученному амплитудным методом, и отражающему состояние цифрового кода, полученного на выходе первого аналого-цифрового преобразователя. Надо понимать, что расхождения в показаниях амплитудного и фазового метода определения содержания воды в смеси будут наблюдаться только для малых уровней содержания воды, когда вклад воды с большой величиной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon_{wat} = 80$ ) в интегральную диэлектрическую проницаемость смеси с диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{diel} = 3-4$  достаточно мал. По мере повышения уровня содержания воды в смеси разница в электрофизических свойствах диэлектриков будет нивелироваться.

**Эксперимент.** С целью проведения натуральных исследований влагосодержания в нефти и нефтепродуктах в широком диапазоне концентраций (по наличию содержания воды до 30% вес.) и температур (от 20 до 80°C) при испытании разработанного и изготовленного опытного образца поточного влагомера нефти и нефтепродуктов на основе СВЧ метода измерений был разработан и собран опытный испытательный стенд, структурная схема которого показана на рис. 2 а), внешний вид которого показан на рис. 2 б).

Конструктивно стенд выполнен в виде замкнутого гидравлического контура (ГК), обеспечивающего постоянную циркуляцию водонефтяной эмульсии с целью усреднения ее состава. При этом гидравлический контур выполнен из трубопровода круглого сечения, а его сварные

соединения сделаны в таком варианте, чтобы избежать возможностей наличия застойных зон в ГК, которые могут отрицательно сказаться на исследованиях, приводя к процессам расслаивания нефти с водой и таким образом, сказываясь на точности приготовления водонефтяных эмульсий разных концентраций.

ГК стенда размещен на несущей раме, представляющей собой сварную прямоугольную конструкцию, выполненную из металлического

прямоугольного профиля, в вертикальном варианте. Это связано с тем, чтобы не допустить наличие воздуха в ГК, который так же может негативно сказаться на точности испытаний влагомера при проводимых исследованиях.

Рабочая зона стенда выполнена из нержавеющей стали, которая плохо смачивается водонефтяной эмульсией, что препятствует налипанию компонентов исследуемой смеси на рабочие поверхности ГК.

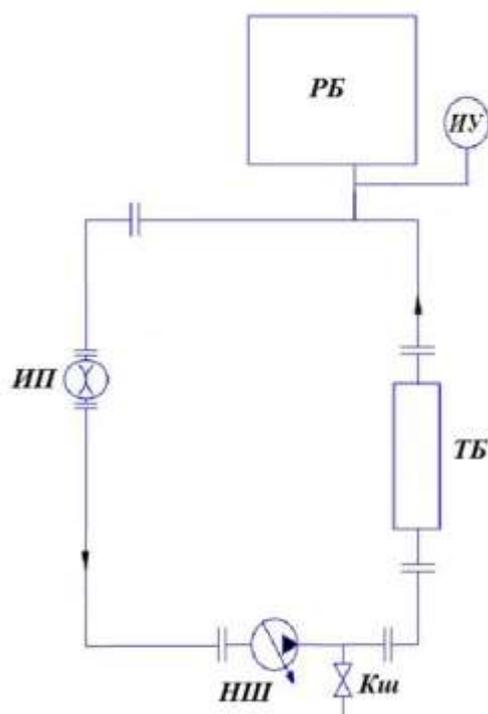


Рис. 2. Структурная схема испытательного стенда (а) для исследований характеристик СВЧ влагомера нефти и нефтепродуктов: РБ – расширительный бак; ИУ – измерительное устройство; ИП – испытуемый прибор; ТБ – блок температурной регуляции (термостатирования); НШ – шестеренчатый насос; Кш – кран шаровой и его внешний вид (б).

Известно, что производители поточных влагомеров гарантируют точность и стабильность функционирования своих приборов при условии прохождения испытуемой эмульсии через них с расходом от 2 до 25 м<sup>3</sup>/ч [2, 8]. В связи с этим, выбраны размеры элементов конструкций трубопроводов таким образом, чтобы пропускная способность разработанного ГК стенда соответствовала этим данным. Кроме того, с целью поддержания необходимого расхода были рассмотрены несколько видов жидкостных насосов, после чего было решено использовать шестеренчатый насос с внутренним зацеплением, основными преимуществами таких насосов являются: компактность, высокий КПД, возможность прокачки малых объемов жидкостей, возможность работы как с малыми, так и с большими давлениями. Кроме того, в связи с особенностями конструкции и основами работы он

способствует созданию необходимых водонефтяных смесей, и их контролируемое движение по ГК.

Условно ГК стенда можно разбить на четыре зоны: первая — загрузки, смешения и дозирования исследуемых смесей; вторая — исследования рабочих характеристик влагомера; третья — диспергирования и слива рабочих смесей; четвертая — создания необходимых температурных режимов и термостатирования рабочей смеси.

Увеличение диаметра рабочего трубопровода в первой и второй зонах вызвано необходимостью сброса и избыточного давления, возникающего в трубопроводе ГК в участке расположенном после шестеренчатого насоса в связи с не герметичностью гидравлического контура в первой зоне.

Зона загрузки, смешения и дозирования исследуемых компонентов (верхняя часть стенда) состоит из трубопровода диаметром 100 мм с вваренным в него сверху расширительным баком

вместимостью 10 литров и узлом дозирования исследуемых компонентов.

Заполнение ГК основной рабочей жидкостью и дозирование компонентов для создания смеси нужного состава производится через этот узел. Нагнетания жидкости в бак производится в ручном режиме. Рядом с расширительным баком в трубопроводе сделан отвод для крепления параллельно с ним кварцевой трубки, имеющей разметку, показывающую уровень заполнения исследуемой смесью ГК.

Вторая зона ГК по направлению движения эмульсии представляет собой блок для монтажа испытуемого влагомера, крепление которого осуществляется с помощью фланцевых соединений.

Причем, как видно из рис. 2 б), нижняя часть зоны имеет коническое сужение, переходя на трубу меньшего диаметра (35 мм), переходящую в следующую зону — диспергирования.

В зоне диспергирования и слива рабочих смесей расположен шестеренчатый насос марки НМШФ 2-40-1.6/4Б-13 с электродвигателем мощностью 1,1 кВт и максимальными 1450 об/мин, которые обеспечивают перемешивание компонентов с целью создания стабильной водонефтяной эмульсии.

Электродвигатель управляется с помощью частотного преобразователя, который позволяет регулировать обороты в широком диапазоне, проводя исследования при фиксированных расходах от 1,0 до 25,0 м<sup>3</sup>/ч, достигая необходимой равномерности водонефтяной смеси в контуре. Для слива и замены отработанной водонефтяной смеси или с целью ее частичного слива для добавления воды в контур, а так же для слива промывочной жидкости в нижней части ГК рядом с насосом имеется сливной вентиль.

Четвертая зона контура, так же как и третья, имеет диаметр трубопровода 35 мм, и включает в себя ряд устройств, обеспечивающих при исследовании смеси поддержание заданной температуры.

В верхней части расположена муфельная печь резистивного нагрева, нихромовый нагреватель которой через слюдяную изоляцию плотно облегает трубопровод на длине в 300 мм. Управление нагревателем осуществляется с помощью прецизионного терморегулятора ТРМ-500М производства фирмы «ОВЕН» по закону ПИД регулирования с использованием для контроля температуры на рабочей смеси термпары типа ТХА. Для сокращения временного фактора при термостатировании рабочей эмульсии нижняя часть четвертой зоны снабжена холодильной системой на основе полупроводниковых термоэлектрических модулей. Холодильная система включает в себя алюминиевые радиаторы, выточенные под трубопровод, на которые через пасту ТПМ-8 помещены два термоэлектрических модуля Пельтье марки ТВ-127-1.4-1.15 (40x40мм, 8А, 80Вт)

производства ОАО «Криотерм», сверху на которые с использованием пасты ТПМ-8 прикреплены массивные решетчатые алюминиевые радиаторы для отвода тепла. Система позволяет проводить исследования на эмульсиях, термостатированных от 20 до 80°C с поддержанием температуры  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Основные параметры разработанного и изготовленного испытательного стенда приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики испытательного стенда

Наименование параметра	Значение параметра
Рабочая температура эмульсии, °C	20÷80
Погрешность в поддержании температуры эмульсии, °C	$\pm 0,5$
Диапазон концентраций эмульсии по наличию содержания воды, %	до 30
Диапазон объемного расхода эмульсии, м <sup>3</sup> /ч	1÷25

**Результаты исследований.** Исследования по измерению содержания воды в нефтепродуктах проводились на двух типах продуктов: трансформаторное масло Т-1500 и отработанное моторное масло неизвестного типа. Диэлектрическая проницаемость трансформаторного масла известна и равна 2. Диэлектрическая проницаемость отработанного моторного масла заранее была неизвестна, предполагалось, что она может изменяться в пределах от 2 до 5.

Сначала в ГК установки заливало трансформаторное масло Т-1500 до нижнего уровня, индицируемого с помощью прозрачной кварцевой трубки.

Затем последовательно при постоянном перемешивании и циркуляции в ГК добавлялась вода дозированного объема. При этом предпринимались меры по стабилизации температуры эмульсии. После каждого добавления воды фиксировались показания индикаторного устройства, располагавшегося на рабочем столе рядом с ГК (см. рис. 2 б).

Была снята зависимость показаний индикаторного устройства в некоторых условных единицах от содержания воды в смеси с трансформаторным маслом Т-1500, выраженная в процентах. Зависимость показана на рис. 3, нижняя кривая (красного цвета).

Ход кривой, как и ожидалось, был монотонно нарастающим с очевидным убыванием скорости нарастания показаний индикаторного устройства с ростом содержания воды в эмульсии. Высокая скорость изменения показаний прибора на начальном участке обусловлена большой разницей в диэлектрических проницаемостей масла ( $\epsilon = 2$ ) и воды ( $\epsilon = 80$ ) при температуре  $+20^\circ\text{C}$  в лабораторных условиях. По мере добавления воды относительный рост диэлектрической проницаемости смеси снижался, что отражалось на ходе кривой.

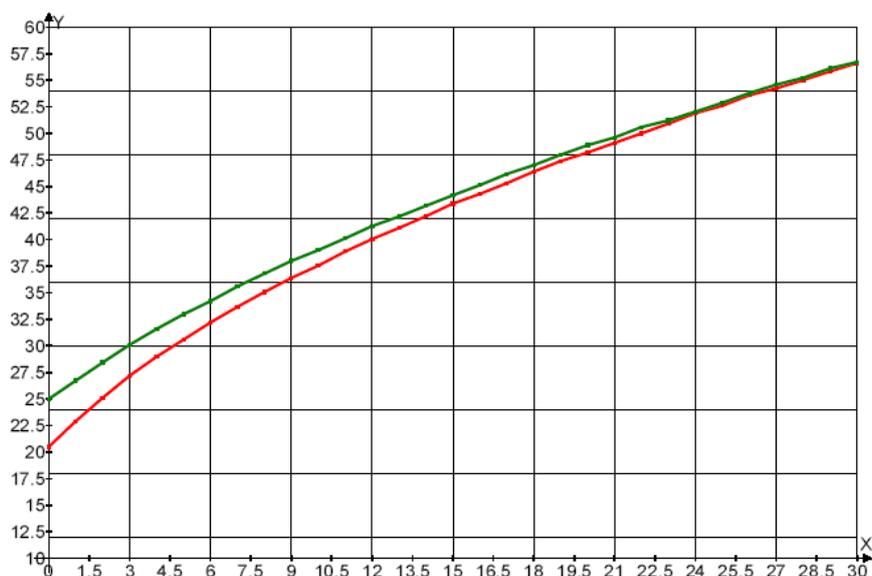


Рис. 3. Зависимость показаний устройства индикации от содержания воды в смеси

С помощью программы Advanced Grapher был проведен регрессионный анализ кривой и получена полиномиальная функция, описывающая данную кривую и представленная следующей формулой

$$y = -0,0202819 \cdot x^2 + 1,7454094 \cdot x + 21,8518018,$$

где  $x$  — процентное содержание воды в эмульсии. При этом максимальное относительное отклонение показаний индикаторного устройства от указанной полиномиальной функции не превышало 0,1%.

Главная идея заключается в том, что нет никакого резона пытаться понять физический смысл указанной полиномиальной функции. Решение заключается в том, что в памяти компьютера, который будет ключевым звеном в будущем опытном образце измерителя, запоминаются указанные коэффициенты полиномиальной функции и далее тем же компьютером по показаниям первичного преобразователя производятся простейшие математические вычисления и определяется процентное содержание воды в эмульсии с высокой точностью. Причем мощность компьютера не должна быть высокой. Объем памяти и производительности современных микроконтроллеров достаточно для хранения данных и производства всех необходимых вычислений. Вопрос заключается лишь в том, чтобы занести в память компьютера весь массив калибровочных коэффициентов для всех возможных типов нефтепродуктов, с которыми будет работать измеритель.

В дальнейшем планируется разработка алгоритма, позволяющего конечному пользователю самостоятельно заносить в память компьютера

необходимые коэффициенты по экспериментально снятым зависимостям.

Далее, в ходе экспериментальных исследований в ГК испытательного стенда было залито отработанное моторное масло неизвестного типа. Также была снята зависимость показаний индикаторного устройства (выходных данных первичного микроволнового преобразователя) от содержания воды в эмульсии и построена зависимость, показанная на рис. 3, верхняя кривая (зеленого цвета).

Очевидно, что диэлектрическая проницаемость данного нефтепродукта выше, чем у трансформаторного масла, но ход кривой оказался аналогичным, изменились только лишь коэффициенты полиномиальной функции и стали такими, как указано в следующем выражении

$$y = -0,0144809 \cdot x^2 + 1,4557554 \cdot x + 25,7226258.$$

Задача пользователя заключается лишь в том, чтобы сделать правильный выбор типа нефтепродукта, заранее описанного и документированного в памяти компьютера для адекватного оценивания содержания в нем воды.

Разработан способ определения содержания воды в эмульсии притом, что тип нефтепродукта заранее неизвестен [9]. Для реализации данного способа в тракт первичного преобразователя помимо канала фазовых измерений вводят канал амплитудных измерений, по сигналам в которых оценивают грубо содержание воды в эмульсии. Данные этих показаний служат лишь для выбора кривой, наиболее близко описывающей тестируемую смесь воды с нефтепродуктом. Основные измерения при этом осуществляются фазовым методом. Задача пользователя заключается лишь в том, чтобы заполнить память компьютера

необходимым семейством кривых, расположенных достаточно близко друг от друга. Степень близости кривых определяется требуемой погрешностью определения основного информационного параметра — содержание воды в продукте. При этом пользователь не озадачивается выбором типа нефтепродукта, это делает за него компьютер, заодно компьютер показывает на индикаторе предполагаемый тип используемого нефтепродукта.

**Выводы.** Разработан и предложен к использованию новый метод определения процентного содержания воды в водонефтяной смеси. Метод основан на применении микроволнового канала связи для проведения измерений набега фазы с одновременной оценкой степени поглощения микроволнового сигнала в исследуемой смеси. По произведенной оценке степени поглощения сигнала грубо определяется процентное содержание воды в смеси, что дает возможность выбрать из памяти измерительного прибора требуемую калибровочную кривую.

На основе предложенного метода разработана структурная схема устройства и рассмотрены теоретические возможности его работы.

Показано, что для получения точных, воспроизводимых результатов исследований необходимо, чтоб исследуемая смесь нефтепродукта-вода находилась в виде однородной эмульсии. Для этого собрана экспериментальная установка (стенд) для изучения и исследования влияния дестабилизирующих факторов на точностные показатели разрабатываемого СВЧ прибора. Стенд представляет собой замкнутый гидравлический контур, содержащий 4 зоны: загрузки, смешения и дозирования исследуемых смесей; исследования рабочих характеристик влагомера; диспергирования и слива рабочих смесей; создания необходимых температурных режимов и термостатирования рабочей смеси.

Проведены экспериментальные исследования на двух типах продуктов; трансформаторное масло Т-1500 и отработанное моторное масло неизвестного типа. Исследования подтвердили разработанные теоретические положения. В результате проведенной работы предложен способ определения содержания воды в эмульсии притом, что тип нефтепродукта заранее неизвестен.

#### Л и т е р а т у р а

1. Широков И.Б. Методы определения водосодержания в нефти и нефтепродуктах, остаточного содержания нефтепродуктов в воде / И.Б. Широков, И.И. Марончук // Энергетические установки и технологии. — 2017. — Т.3. — № 4. — С.16—31.
2. Широков И.Б. Приборы, применяемые для определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах (обзор) / И.Б. Широков, И.И. Марончук // Энергетические установки и технологии. — 2018. — Т. 4. — № 1. — С. 56—73.
3. Бензарь В. К. Техника СВЧ-влагометрии / В.К. Бензарь.—Минск: Высшая школа, 1974.—352 с.

4. Вороненко А.В. Погрешность измерения влагосодержания нефти в СВЧ диапазоне / А.В. Вороненко, В.В. Аверин, Д.Е. Ушаткин // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.— 2014. — № 5. — С. 10—19.

5. Сладовский А.Г. Совершенствование методов и средств воспроизведения и передачи единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов: Дис. канд. техн. наук / Сладовский Анатолий Геннадьевич.— Казань, 2017.—178 с.

6. Гончаров А.А. Методы определения обводненности сырой нефти: отечественный и зарубежный опыт / А.А. Гончаров, В.М. Полторацкий, М.А. Слепян // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности, 2008. — №4. — С.54—57.

7. Пат. 2594338 Российская Федерация G01N 22/00, G01F 13/00 Способ определения процентного содержания воды в смеси диэлектрик-вода при изменении содержания воды в смеси в широких пределах / Широков И.Б. Патентообладатель: Широков И.Б. № 2016114471/93; заявл. 13.04.2016; опубл. 10.08.2016 Бюл. № 22. — 8 с.

8. Охлопков А.С. Свойства товарной сырой нефти, позволяющие идентифицировать источник нефтяного загрязнения окружающей природной среды: Дис. канд. хим. наук / Охлопков Алексей Сергеевич. — Нижний Новгород, 2015. — 130 с.

9. ГОСТ Р 8.661-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры нефти. Нормируемые метрологические характеристики. — М.: Стандартинформ, 2010. — 4 с.

#### References

1. Shirokov I.B. Methods for determination of water content in petroleum and petroleum products, residual oil products in water / I.B. Shirokov, I.I. Maronchuk // Energy Installations and Technologies. — 2017. — Т.3. — № 4. — С.16—31.
2. Shirokov I.B. Instruments used to determine the water content in oil and petroleum products (review) / I.B. Shirokov, I.I. Maronchuk // Power plants and technologies. — 2018. — Т. 4. — No. 1. — P. 56—73.
3. Benzar V.K. The technique of microwave moisture meter / V.K. Benzar.-Minsk: High School, 1974. — 352 p.
4. Voronenko A.V. The error in measuring the moisture content of oil in the microwave range / A.V. Voronenko, V.V. Averin, D.E. Ushatkin // Automation, telemechanization and communication in the oil industry. — 2014. — No. 5. — P. 10—19.
5. Sladovsky A.G. Perfection of methods and means of reproduction and transfer of a unit of volumetric moisture content of oil and oil products: Dis. Cand. tech. Sciences / Sladovskiy Anatoliy Gennadievich. — Kazan, 2017. — 178 p.
6. Goncharov A.A. Methods for determining the watercut of crude oil: domestic and foreign experience / A.A. Goncharov, V.M. Poltoratsky, M.A. Slepian // Automation, telemechanization and communication in the oil industry, 2008. — №4. — P.54—57.
7. Pat. 2594338 Russian Federation G01N 22/00, G01F 13/00 A method for determining the percentage content of water in a dielectric-water mixture when the water content of a mixture varies over a wide range / Shirokov I.B. Patent Attorney: Shirokov I.B. No. 2016114471/93; appl. 13/04/2016; publ. 08/10/2016 Bul. № 22. — 8 p.
8. Okhlopov A.S. Properties of commercial crude oil, which allow to identify the source of oil pollution of the

environment: Dis. Cand. chem. Sciences / Okhlopkov Alexey Sergeevich. — Nizhny Novgorod, 2015. — 130 p.

9. GOST R 8.661-2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Hydrometers of oil. Normalized metrological characteristics. — Moscow: Standartinform, 2010. — 4 p.

**Maronchuk I.I., Shirokov I.B.**

**METHOD FOR DETERMINING THE PERCENTAGE OF WATER IN A DIELECTRIC-WATER MIXTURE**

*New method for determining the percentage of water in a mixture with petroleum products, based on the use of a microwave communication channel for measuring the phase shift while evaluating the degree of absorption of a microwave signal in a mixture under study is described in the paper. According to the estimation of the degree of signal absorption, the percentage of water in the mixture is roughly determined, which makes it possible to determine the type of controlled oil product and, thus, select the required calibration curve stored in the microcontroller's memory. The actual measurement of the percentage of water in the mixture is carried out in the main measuring channel by the phase method. In this case, a change in the water content in the mixture leads to a change in the phase shift of the microwave signal passing through the controlled mixture. Using the homodyne transformation of microwave signals, a transition to the low-frequency region is performed and the phase difference of the signals is measured at low frequencies, which makes it possible to obtain a high accuracy of measurements. On the basis of the proposed method, a block diagram of the device has been developed and the theoretical possibilities of its work are considered. An*

*experimental laboratory installation for measuring the volume percentage of water in oil and oil products was developed, assembled and tested. Studies of the water content in water-oil mixtures using various types of petroleum products was carried out.*

**Keywords:** oil, oil products, water, moisture meter, method, water-oil mixture, microwave oscillations, phase incursion.

**Марончук Игорь Игоревич**, к.т.н., ведущий научный сотрудник ООО Генезис-Таврида.  
**E-mail:** igimar@mail.ru

**Шировков Игорь Борисович**, д.т.н., профессор кафедры Электронной техники Севастопольского государственного университета.  
**E-mail:** shirokov@ieee.org

**Maronchuk Igor** cand. sc., leading researcher of Genesis-Taurida LLC  
**E-mail:** igimar@mail.ru

**Shirokov Igor**, Doct. sc., professor of the Department of Electronic Technique of Sevastopol State University.  
**E-mail:** shirokov@ieee.org

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 520.2.03

## ОСОБЕННОСТИ ЮСТИРОВКИ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ТЕЛЕСКОПОВ С БОЛЬШОЙ АПЕРТУРОЙ

Фролков К.Г., Горельников С.А., Мурга В.В., Мельков С.М.

## FEATURES OF ADJUSTMENT OF REFLECTIVE TELESCOPES WITH A GREAT APERTURE

Frolkov K.G., Horelnikov S.A., Murga V.V., Melkov S.M.

*В виду отсутствия достаточного количества технической документации по сборке, наладке и юстировке лазерного телескопа ТПЛ-1М, была предложена данная статья. В статье рассматриваются некоторые вопросы, связанные с юстировкой и фокусировкой лазерного телескопа ТПЛ-1М с использованием частотомера, а также с настройкой режима калибровки лазерно-локационной системы по внешней мишени с применением осциллографа.*

**Ключевые слова:** лазерная локация искусственных спутников Земли, телескоп, юстировка, калибровка.

**Введение.** Телескопы серии Крым и последующей её модификации ТПЛ-1 и ТПЛ-1М были выпущены во второй половине 20-го века небольшой партией для целей лазерной локации Луны и искусственных спутников Земли (ИСЗ). Лазерно-локационная станция является сложной системой; помимо телескопа и лазерного передатчика в её состав входят десятки электронных приборов, оптических и механических элементов, а также электромеханических устройств. Для достижения высокой точности и стабильности результатов дальнометрии ИСЗ необходимо не только иметь оборудование, удовлетворяющее высоким требованиям, но и уметь поддерживать это оборудование в рабочем и точно настроенном состоянии.

В 90-е годы 20-го века создавалась украинская сеть лазерно-локационных станций среди вузов городов: Львов, Ужгород, Одесса и Алчевск. Государственный межвузовский центр “Орион” Донбасского государственного технического университета (г. Алчевск) выступал в качестве головной организации при создании сети вышеуказанных станций. При вводе в эксплуатацию этих станций было составлено руководство по сборке и наладке лазерного телескопа ТПЛ-1М [1]. Это руководство охватывает большой объём вопросов, связанных с первичной установкой и юстировкой лазерного телескопа ТПЛ-1М, но лишь

немного касается вопросов настройки лазерно-локационной системы в целом. Авторы данной статьи в ходе юстировки телескопа ТПЛ-1М и настройки различных режимов работы лазерно-локационной станции имели возможность на практике дополнить руководство [1] недостающими методами и техническими решениями, речь о которых и пойдёт в данной статье.

Целью работы является:

1. Рассмотреть метод юстировки лазерного телескопа ТПЛ-1М и его фокусировки, с использованием контрольно-измерительного прибора (частотомера);

2. Продемонстрировать возможность применения осциллографа при юстировке и настройке лазерно-локационной системы для проведения её калибровки по внешней мишени.

**Окончательные юстировка вторичного зеркала и фокусировка лазерного телескопа ТПЛ-1М с использованием частотомера.** После этапа юстировки вторичного зеркала следует этап проверки фокусировки телескопа в главном фокусе в приёмном канале. На рисунке 1 представлена упрощённая схема лазерно-локационной системы.

В руководстве [1] предлагалось навестись телескопом на яркую звезду и визуально, глядя в окуляр подсмотровой трубы ТП, которая вводится в приёмный канал после интерференционного фильтра ИФ (532 nm), пронаблюдать за изображением звезды в главном фокусе. Юстируя вторичное зеркало ВЗ (грубо) или подкручивая линзу в приёмном канале (плавно), визуально добиться требуемого цвета изображения звезды, а именно – зелёного, поскольку лазерный передатчик работает на длине волны 532 nm, соответственно и приёмный канал телескопа следует фокусировать в эту область спектра. Однако, достаточно затруднительно определить оттенок цвета звезды визуальным способом в ночных условиях и отличить зелёный цвет, например, от фиолетового.

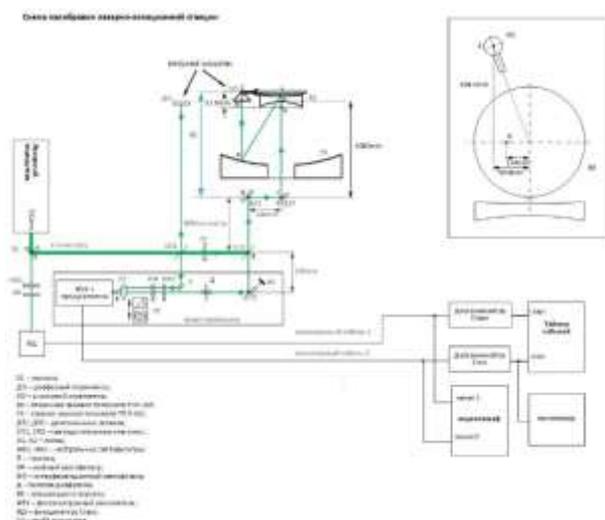


Рис. 1. Упрощённая схема лазерно-локационной системы

Авторы предложили вместо визуального метода контроля использовать частотомер в режиме подсчёта числа импульсов за определённый интервал времени (скорость счёта импульсов, имп/с).

В чём состоит суть этого метода? Теоретически рассчитана нижняя граница потока фотонов от Полярной звезды, регистрируемых приёмным каналом телескопа ТПЛ-1М. В тёмную ночь при ясном небе, при известных:

- коэффициенте потерь в оптическом тракте телескопа;
- апертуре полевой диафрагмы Д;
- ширине полосы пропускания интерференционного фильтра ИФ;
- значении квантовой эффективности фотокатода фотоэлектронного умножителя (ФЭУ);

поток фотонов детектируется ФЭУ в виде одиночных импульсов, которые можно подсчитать частотомером за определённый интервал времени и получить значение скорости счёта не ниже  $300 \times 10^3$  имп/с – нижняя теоретическая граница при “хорошей” юстировке телескопа. Следует также отметить, что нижний порог дискриминации импульсов на выходе предусилителя ФЭУ должен быть установлен на уровне так называемой “долины” амплитудного распределения импульсов (АРИ) ФЭУ, что соответствует однофотонному режиму регистрации. По характеристике АРИ, снятой экспериментально для данного экземпляра ФЭУ, авторами было определено значение “долины” на уровне  $-25$  мV [2].

Таким образом, используя показания частотомера, можно плавно юстировать фокусировку телескопа ТПЛ-1М, а также прецизионно настраивать положение фотокатода ФЭУ до достижения значения скорости счёта

импульсов выше  $300 \times 10^3$  имп/с при сопровождении телескопом Полярной звезды.

**Применения осциллографа при юстировке и настройке лазерно-локационной системы для проведения её калибровки по внешней мишени.** Чтобы вычислить систематическую (инструментальную) погрешность лазерно-локационной системы для её дальнейшего учёта в результатах наблюдения ИСЗ, проводят калибровку по внешней мишени (мишеням). Традиционно при настройке калибровки по внешней мишени (также, как и, собственно, при самих измерениях) используется таймер событий. Если же таймер событий работает в одностопном режиме измерения временных интервалов, а также если уровень шума очень высок (множество отражений лазерного пучка от зеркальных поверхностей внутри телескопа), тогда настроить калибровку по внешней мишени, используя только таймер событий, очень затруднительно. Таймер событий, будучи узко специализированным прибором, на выходе отображает очень малое количество информации, а именно: интервалы времени между стартом и стопом в виде полосы “сигнальных” стопов (при низком уровне шумов) или в виде нескольких размытых полос стопов, среди которых трудно различить “сигнальную” (при высоком уровне шумов).

Авторы предлагают в таких условиях использовать осциллограф (двухканальный как минимум). Если синхронизировать запуск развёртки осциллографа по каналу 1 от сигнала Старт с выхода фотодетектора ФД, тогда на канал 2 осциллографа можно подать аналоговый сигнал с выхода предусилителя ФЭУ, который будет “привязан” во времени к сигналу Старт.

Основные преимущества настройки калибровки по внешней мишени, анализируя аналоговый сигнал с помощью осциллографа:

- сохраняется информация об измеряемом интервале времени между стартом и стопом;
- доступна информация об амплитуде и форме импульсов напряжения на выходе предусилителя ФЭУ;
- одновременно доступна информация о временной задержке импульсов Стоп и об их амплитуде.

Использование осциллографа в таком случае даёт возможность выяснить: какой из импульсов стоп является “сигнальным”, а какой – “шумовым”, а также позволяет по возможности устранить “шумовые” импульсы стоп, вызванные отражениями лазерного пучка внутри телескопа.

**Результаты.** Используя частотомер, удалось настроить фокусировку телескопа ТПЛ-1М, а также съюстировать пространственное положение фотокатода ФЭУ таким образом, что даже при облачной погоде удалось достичь нижней

теоретической границы скорости счёта импульсов  $300 \times 10^3$  имп/с при сопровождении телескопом Полярной звезды.

При использовании осциллографа удалось настроить и затем провести калибровку лазерно-локационной системы по внешней мишени. При этом, используя набор нейтральных светофильтров, регулируя пространственную расходимость лазерного пучка в канале передатчика, а также регулируя апертуру полевой диафрагмы Д в канале приёмника, удалось добиться снижения амплитуды “шумовых” импульсов стоп при сохранении требуемой амплитуды “сигнальных” импульсов стоп.

#### Выводы:

1. Применение контрольно-измерительных приборов при наладке, настройке, юстировке оборудования (в отличие от прибора – человеческого глаза) позволяет достичь более высоких результатов, а также повторяемости эксперимента (настройки, юстировки);

2. Повышение информативности эксперимента (настройки, наладки, юстировки), а также анализ полученной информации, позволяют осуществить более сложный эксперимент.

3. Основываясь на теоретической оценке нижней границы чувствительности лазерно-локационной системы, при юстировке телескопа ТПЛ-1М с использованием частотомера удалось добиться чувствительности лазерно-локационной системы выше оценки нижней границы.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Медведев Руководство по сборке и наладке лазерного телескопа ТПЛ-1М. – Одесса, 1998 г., 75 с.

2. Photomultiplier investigation for satellite laser ranging station RIGA 1884. I.Liubych. Report on the seminar FOTONIKA-LV, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy of University of Latvia. 2015, January 12, Riga, Latvia.

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

1. Ju.A. Medvedev Rukovodstvo po sborke i naladke lazernogo teleskopa TPL-1M. – Odessa, 1998 g., 75 s.

2. Photomultiplier investigation for satellite laser ranging station RIGA 1884. I.Liubych. Report on the seminar FOTONIKA-LV, Institute of Atomic Physics and Spectroscopy of University of Latvia. 2015, January 12, Riga, Latvia.

**Frolkov K.G., Horelnikov S.A., Murha V.V., Melkov S.M.**

**FEATURES OF ADJUSTMENT OF REFLECTIVE TELESCOPES WITH A GREAT APERTURE**

*The lack of a sufficient amount of technical documentation on the laser telescope TPL-1M prompted of the article writing. The article deals with a secondary mirror alignment and the TPL-1M telescope focusing, as well as a calibration mode adjustment of the laser ranging system through an external target. It was succeeded in aligning the TPL-1M telescope and adjusting a laser ranging system above the estimate of a lower sensitivity limit using a frequency meter and a theoretical estimate of a lower sensitivity limit of the laser ranging system. It was possible to adjust a calibration mode of the laser ranging system through an external target under strong laser illumination inside the TPL-1M telescope using an oscilloscope.*

**Keywords:** satellites laser ranging, telescope, alignment, calibration.

**Фролков Константин Георгиевич**, техник, ЦЛОИ «Орион» ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.

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

**Frolkov Konstantin Heorhieovich**, technician, CLOM “Orion” DonSTU, Alchevsk.

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

**Горельников Сергей Анатольевич**, старший научный сотрудник, ЦЛОИ «Орион» ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.

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

**Horelnikov Serhey Anatolievich**, Senior Researcher CLOM “Orion” DonSTU, Alchevsk, LPR.

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

**Мурга Валерий Владимирович**, заведующий кафедрой радиоп физики и электроники ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск, ЛНР

**E-mail:** murga@ukr.net

**Murga Valeriy Vladimirovich**, Head of the Department of Radiophysics and Electronics DonSTU, Alchevsk, LPR

**E-mail:** murga@ukr.net

**Мельков Станислав Михайлович**, научный сотрудник, ГМЦ «Орион» ДонГТУ, Алчевск.

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

**Melkov Stanislav Mikhailovich**, scientific researcher, SIC “Orion” DonSTU, Alchevsk.

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

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК 537.523.4

## ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМОТРОНЕ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ

Мурга В.В., Грищенко Е.А.

## RESEARCH OF EFFICIENTLY METAL PROCEEDING IN PLASMATRON WITH LIQUID ELECTRODE

Murga V.V., Grishenko Y.A.

*Построена математическая модель нагрева металлических деталей многоканальным разрядом между деталью и жидким электродом. В связи с простотой геометрии для решения задачи выбран метод конечных разностей (МКР). На его основе составлен алгоритм решения задачи теплопроводности. Проведено численное моделирование электролитного нагрева участка поверхности металла в пакете прикладных программ MATLAB. Показано, что полученная модель качественно и адекватно описывает процесс поверхностной термообработки металлов в плазматроне с жидким электродом. Дальнейшее уточнение полученной модели необходимо для поиска оптимальных режимов термообработки.*

**Ключевые слова:** электролитный нагрев, жидкий катод, поверхностное упрочнение, метод конечных разностей (МКР).

**Введение.** При промышленной эксплуатации узлов и механизмов широко распространён метод поверхностной термообработки деталей. Известны способы термообработки с использованием газовых разрядов: нагрев электрической дугой, плазменной струей дуги, электроискровая обработка [1, 2]. Возможность применения для данных целей многоканального искрового разряда известна давно. Такой разряд можно получить между плоской поверхностью детали и жидким электродом (электролитом). Однако указанный метод не распространён в промышленных масштабах.

Термообработка металла в плазматроне с жидким электродом дешёва и проста в техническом исполнении. Преимущество метода состоит в более равномерном распределении плотности теплового потока по сравнению с нагревом одиночным искровым или дуговым разрядом.

Научные представления об электролитном нагреве пока что базируются в основном на эксперименте [3]. Для промышленного освоения электролитной термо- и химико-термической обработки не хватает теоретических исследований.

Целью данной работы является получение математической модели нагрева детали в плазматроне с жидким электродом. Назначением данной модели является поиск оптимальных режимов термообработки металла в плазматроне с жидким электродом.

Задачей работы является постановка математической задачи нагрева плоского металлического образца многоканальным искровым разрядом. Составленную модель необходимо проверить численным расчётом в пакете MATLAB и анализом результатов. Особенностью исследования является моделирование нагрева поверхности материала последовательностью узких тепловых импульсов. Каждый такой импульс имитирует отдельный проводящий канал множественного разряда между электролитом и деталью.

**Изложение основных материалов.** Изучение динамики нагрева строится на основе решения задачи теплопроводности с заданными граничными (ГУ) и начальными условиями (НУ). В данном случае одно из ГУ описывает многоканальный искровой разряд, протекающий в парогазовой оболочке между электролитом и деталью. В литературе [4] приводятся данные о параметрах аналогичного искрового канала – теоретическом радиусе стримера ( $r_0 \sim 10^{-4}$  м) и временном масштабе пробоя ( $\sim 10^{-8} \dots 10^{-9}$  с). Следовательно, что стримеры происходят друг за другом с высокой частотой ( $\sim 10^9$  Гц).

В идеальном случае место пробоя является случайным и каждый проводящий канал аппроксимируется Гауссовой кривой. Известны результаты электролитного нагрева стального образца простой формы (см. аппроксимацию на рисунке 1) в электролите – катоде [1]. Нагрев многоканальным разрядом происходит на третьем (восходящем) участке вольт-амперной характеристики (ВАХ).

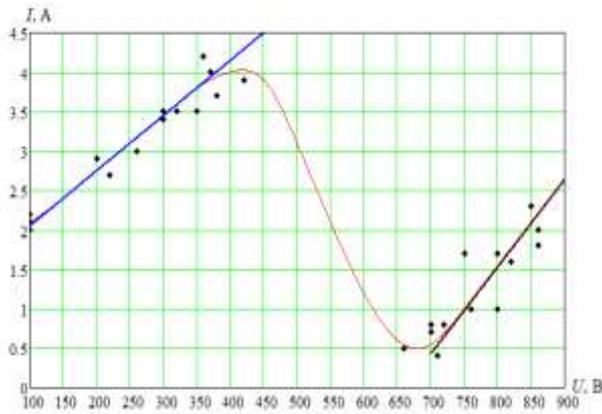


Рис. 1. Аппроксимация восходящих участков экспериментальной ВАХ

Учитывая сказанное, получаем задачу [5]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T;$$

$$T|_{t=0} = T_{\text{окр}}; T(x, y, t)|_{z=0} = T_{\text{н}}(x, y, t), \quad (1)$$

где  $T_{\text{н}}(x, y, t)$  – функция теплового импульса.

Электрические параметры процесса определяют интенсивность нагрева

$$U \cdot I \cdot f(N_c) = \lambda_{\text{т}} \frac{\partial T}{\partial z} \pi \cdot r_0^2 + k_{\text{ч}} \sigma T^4(x, y, t) \cdot S' + \alpha(T_{z=0} - T_{\text{н}}) \cdot S', \quad (2)$$

где  $f(N_c)$  – безразмерная функция, определяемая числом стримеров в единицу времени  $N_c$ ;  $k_{\text{ч}}$  – коэффициент черноты поверхности детали. Второе и третье слагаемое в правой части соответствуют излучательным и конвективным потерям. Функция  $T_{\text{н}}(x, y, t)$  в неявной виде входит в первое слагаемое правой части. Фактически, для  $T_{\text{н}}(x, y, t)$  необходимо вычислять только максимум импульса, определяемый через интеграл Пуассона [5]. В общем виде можно функция отдельного импульса запишется как

$$T_{\text{н}}(x, y, t) = T_{\text{max}}^* \exp\left[-\left(\frac{x-x_0(t)}{Ar_0}\right)^2\right] \times \exp\left[-\left(\frac{y-y_0(t)}{Ar_0}\right)^2\right] + T_{\text{окр}}, \quad (3)$$

Потери на испарения электролита учтены в функции  $f(N_c)$  в виде коэффициента

$$\eta_{\text{п}} = 1 - \frac{U_0 \cdot I_0}{U \cdot I}, \quad (4)$$

где параметры  $U_0, I_0$  соответствуют окончанию второго падающего участка ВАХ (рисунок 1).

Задача (1)–(2) с дополненными ГУ не имеет аналитического решения. Требуется использование численных методов. Учитывая простоту геометрии целесообразнее использовать метод конечных разностей (МКР) [6]. Получаем основной алгоритм

$$T_{i,j,k}^{l+1} = T_{i,j,k}^l + \frac{\Delta t \cdot a^2}{\Delta r^2} (T_{i+1,j,k}^l + T_{i-1,j,k}^l + T_{i,j+1,k}^l + T_{i,j-1,k}^l + T_{i,j,k+1}^l + T_{i,j,k-1}^l - 6T_{i,j,k}^l) \quad (5)$$

где индексы  $i, j, k$  соответствуют координатам  $x, y$  и  $z$ ;  $l$  соответствует «временной координате». В данной задаче параметр  $r_0$  можно оценить, если представить конкретное место пробы в виде заворачивающей ёмкости ( $C \sim N_c \pi r_0^2$ ). Данная условная ёмкость также зависит от режима обработки ( $U, I$ ).

**Результаты исследований.** На основе МКР для данной задачи был построен алгоритм и произведено моделирование в пакете MATLAB. МКР выбран в связи с геометрией задачи и простотой программирования. Также благодаря общей итерации (4) полученный алгоритм легко дополнять и корректировать.

С учётом громоздкости вычислений решалась упрощённая задача. Определялось поле на поверхности образца в пределах малого квадратного сектора ( $100 \times 100$  точек и 10 слоёв в глубину) с постоянной температурой границ сектора. Характерные значения составили  $r_0 \sim 10^{-4}$  м,  $\Delta t \sim 10^{-9}$  с,  $N_c \sim 10^9$ . Также в ходе расчёта не определялись потери на конвекцию в парогазовой оболочке. Результаты моделирования (после 100, 1000 и 2000 импульсов соответственно) представлены на рисунках 2–5.

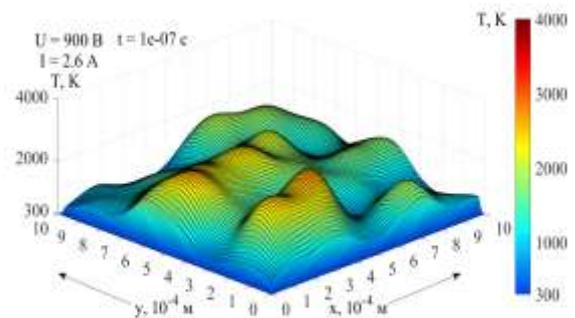


Рис. 2. Моделирование 100 импульсов

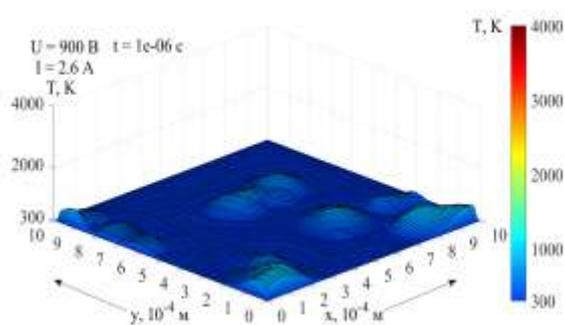


Рис. 3. Моделирование 1000 импульсов

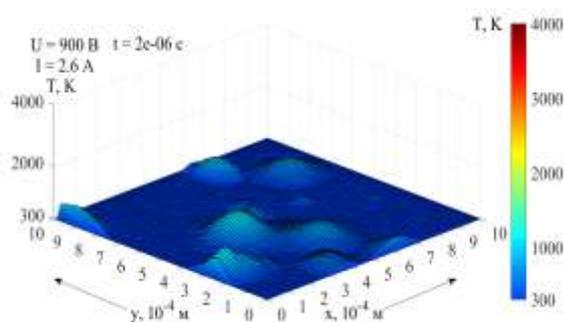


Рис. 4. Моделирование 2000 импульсов

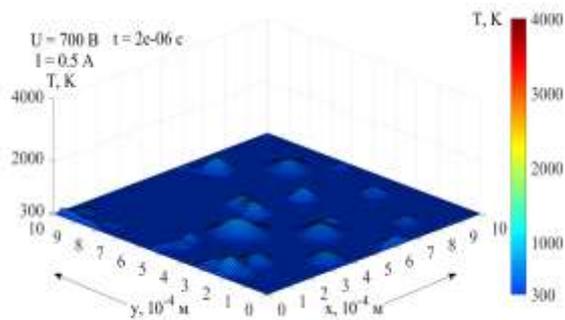


Рис. 5. Моделирование 2000 импульсов для малой мощности разряда

Как видно по рисункам 2–4, механизм теплопроводности «вглубь» развивается с опозданием (~252–300 импульсов). С увеличением длительности моделирования растут теплотери, а импульсы «размываются» на уровне 500–1000 К. Полученная модель оказывается качественно верной. Для полного соответствия процессу модель необходимо дополнить температурными зависимостями теплофизических параметров, корректно учесть конвективные потери, уточнить параметры согласно экспериментальным данным.

Высота температурных пиков пропорциональна вкладываемой в разряд мощности. Однако из-за теплотерь эта зависимость не будет линейной. Зависимость радиуса стримера от вкладываемой мощности (при одинаковой частоте импульсов) также оказывается степенной. Это видно

при сравнении полей на рисунках 4 и 5. Однако значение  $N_c$  в расчёте взято как некоторая предполагаемая величина.

Очевидно, что в ходе длительного нагрева импульсы «покроют» всю поверхность детали. В результате температурное поле ещё больше усреднится. При более длительном моделировании можно оценить прогрев детали на глубину. Изменив основное ГУ, можно смоделировать охлаждение образца и определить полный режим термообработки.

**Выводы.** Полученная модель адекватно отражает процесс поверхностного нагрева последовательностью узких тепловых импульсов. Уже в первом приближении можно судить о радиусе стримеров и усреднённой температуре поверхности. Однако модель требует уточнений на основе экспериментальных и справочных данных. В частности, необходимо провести лабораторные нагревы заданной длительности и визуальной оценкой температуры (по цвету свечения металла). Справочные данные необходимы для интерполяций температурных зависимостей теплофизических свойств сред (пар, металл).

Алгоритм расчёта может и должен быть оптимизирован. Например, в дальнейших исследованиях предполагается моделирование в виде групп импульсов (с большим шагом  $\Delta t$ ), увеличение длительности моделирования.

Слабым местом полученной модели также является задаваемое вручную значение частоты импульсов. Теоретически величина  $N_c(U, I, S_{эл}, d, \dots)$  должна вычисляться автоматически. Открытым вопросом также является расчёт поля температур на достаточно больших участках поверхности – более чем  $100 \times 100$  точек. Однако, учитывая практически однородность поля, в технологических расчётах будет важна только усреднённая температура поверхности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Мурга В. В., Грищенко Е. А. Сравнительный анализ энергетической эффективности плазмотронов различных типов // Сборник научных трудов ДонГТУ №2 (49). – Алчевск: ДонГТУ, 2017. С. 66 – 73.
2. Степанова, Т.Ю. Технологии поверхностного упрочнения деталей машин: учеб. пособие – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2009. – 64 с.
3. Суминов И. В., Белкин П. Н. Эпенфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: Под ред. И. В. Суминова – М.: Техносфера, 2011. Т. 1, – 464 с.
4. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой разряд: Учеб. пособие для вузов. – М.: Изд-во МФТИ, 1997. – 320 с.
5. Араманович И. Г., Левин. В. И. Уравнения математической физики: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., стер. – М.: Наука., Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. – 288 с.

6. Кузнецов Г. В., Шеремет М. А. Разностные методы решения задач теплопроводности: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.

#### References

1. Murga V. V., Grishenko Y. A. Sravnitelnyj analiz energeticheskoy effektivnosti plazmotronov razlichnyh tipov // Sbornik nauchnyh trudov DonGTU №2 (49). – Alchevsk: DonGTU, 2017. S. 66 – 73.

2. Stepanova T. U. Tehnologii poverhnostnogo uprochneniya detaley mashin: ucheb. posobie – Ivanovo: Ivan. Gos. him.-tehnol. un-t., 2009. – 64 s.

3. Suminov I. V., Belkin P. N., Jepenfeld A. V., Ludin V. B., Krit B. L., Borisov A. M. Plazmenno-jelektroliticheskoe modifitsirovanie poverhnosti metallov i splavov: Pod red. I. V. Suminova – M.: Tehnosfera, 2011. T. 1, – 464 s.

4. Bazelyan E. M., Rayzer U. P. Iskrovoj razryad: Ucheb. posobie dlya vuzov. – M.: Izd-vo MFTI, 1997. – 320 s.

5. Aramanovich I. G., Levin V. I. Uravneniya matematicheskoy fiziki: Ucheb. posobie dlya vtezov. – 2-e izd. ster. – M.: Nauka., Gl. red. fiz.-mat. lit., 1969. – 288 s.

6. Kuznecov G. V., Sheremet M. A. Raznostniye metody resheniya zadach teploprovodnosti: Uchebnoe posobie. – Tomsk: Izd-vo TPU, 2007. – 172 s.

**Murga V.V., Grishenko Y.A.**

#### RESEARCH OF EFFICIENTHY METAL PROCEEDING IN PLASMATROM WITH LIQUID ELECTRODE

*The article was devoted to the modeling of metal heating process by multichannel electric discharge which passed between detail and electrolyte. The model was built on thermal impact by sequence of contracted temperature pulses. To finding the metal-surface thermal distribution was chosen the finite differences method (FDM). The FDM used to build computing algorithm. This algorithm consists of FDM-block for thermal conductivity equation, block of thermal pulses assuming for main border condition and defining thermal*

*losses block. Computer simulation of heating for the sector of metal surface was implemented in the MATLAB package. Results of simulation shows, that model corresponds to the thermal impact of multichannel electric discharge, based on thermal pulses sequences. The received algorithm can be supplemented by convection losses and temperature functions of physical properties for the heated mediums. The further specification of the model and solving algorithm will allow to simulate full heat treatment operation and find optimal heating modes.*

**Keywords:** *electrolyte heating, liquid cathode, surface hardening, finite difference method (FDM).*

**Мурга Валерий Владимирович**, заведующий кафедрой радиопроизики и электроники ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.

**E-mail:** murga@ukr.net

**Грищенко Евгений Александрович** магистрант кафедры радиопроизики и электроники ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.

**E-mail:** Zeking-FA@yandex.ua

**Murga Valeriy Vladimirovich**, Head of the Department of Radiophysics and Electronics DonSTU, Alchevsk.

**E-mail:** murga@ukr.net

**Grishenko Evgeniy** master student of Department of Radiophysics and Electronics DonSTU, Alchevsk.

**E-mail:** Zeking-FA@yandex.ua

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 53.043-53.047

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ СЕМЯН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО И МИКРОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНОВ

Мурга В.В., Мурга Е.В

### COMPARATIVE ANALYSIS OF ACTIVITY OF SEEDS UNDER EXPOSURE TO ELECTROMAGNETIC RADIATION OF OPTICAL AND MICROWAVE RANGES

Murga V.V., Murga E.V.

*Проведены эксперименты по обработке семян пшеницы гелий-неоновым лазером, а также источниками с частотой, соответствующей диапазону GSM. Исследована активность пшеницы в зависимости от количества дней пассивного покоя после обработки. Анализ развития культуры проводился по таким показателям, как всхожесть, энергия прорастания, характер развития корневой системы и надземной части растений, построены графики для каждой высадки. Проведен анализ литературных источников по данной теме. Также были сделаны выводы и проведено сравнение влияния лазерного излучения и излучения микроволнового диапазона.*

**Ключевые слова:** лазер оптического диапазона, микроволновый диапазон, ростовые показатели.

**Введение.** Одним из решений вопроса сохранения экологии территорий для выращивания продукции и обеспечения человека экологически чистыми продуктами питания – это технологии, которые основаны на использовании интенсивных световых потоков для обработки семян растений в период предпосевной подготовки. Перспективной альтернативой химическим методам является разработка и внедрение лазерных технологий, которые включают обработку семян зерновых, технических культур. В современных условиях это направление признано экологически чистой и энергосберегающей технологией, которая позволяет повысить урожайность и снизить себестоимость продукции. Семена, которые прошли подобную обработку отличаются устойчивостью к неблагоприятным климатическим изменениям и не требуют применения химических веществ в процессе выращивания растений.

Данный вид обработки был предложен еще в XX столетии. Некоторое время даже была выпущена установка для обработки семян светом лазера. Однако неудачи при широком использовании этой установки в промышленном производстве

сельскохозяйственных культур привели к отказу от использования этого метода активации семян. Это связано с тем, что различные культуры требуют не только различной дозы световой энергии, но и имеют определенные различия по срокам покоя после обработки и до посадки. Выбор неправильного режима предпосевной обработки может привести к задержке развития растений и уменьшения урожайности.

В данной работе проводится анализ использования излучения микроволнового диапазона для обработки семян и сравнение эффективности обработки излучением различных диапазонов.

**Теоретическое обоснование.** В семенах каждого растения содержится в компактном свернутом виде генетическая информация о «взрослой» растении и «инструкции» о том, как себя вести в той или иной жизненной ситуации (когда всходить, при какой температуре всходить, при какой влажности всходить, как реагировать на засуху как реагировать на переувлажнение, как реагировать на заморозки, когда зацветать и т.п.) [1].

Семена растения очень сложное образование, содержащее при всей малости своих размеров сотни тысяч клеток. Каждая клетка имеет тысячи сенсоров (специализированных чувствительных образований) молекулярных размеров. Сенсоры воспринимают все изменения в окружающей среде и внутри семян. Именно сенсоры семян сигнализируют о разного рода изменения: появление влажности, появление высокой, низкой или нормальной для развития температуры, наступление времени для прорастания, отсутствие влаги и т.д. Сенсоры активизируют сложные, как правило, многоступенчатые реакции, итогом которых есть видимые изменения в росте и развитии растений. Сенсоры «открывают» полноту использования генетического потенциала, увеличивают

сопротивляемость к неблагоприятным факторам окружающей среды: повышают иммунитет.

Эти же сенсоры, однажды активизированы вызывают сотни, а порой и тысячи последовательных цепных биохимических реакций не только в самом семени, но и в растении, которое из него вырастит, на всех фазах его развития (ювенильной или иначе юношеской фазе, цветение, плодоношение, созревании урожая нового семени). Итогом этих реакций является повышение сопротивляемости, выживание растений, повышение их урожайности.

Последнее обстоятельство особенно важно для растений, так большее количество семян (большая урожайность) повышают шансы растений занять больше жизненное пространство, которое иначе называют «ареал произрастания» для своего вида. Это повышает шансы растений определенного вида к выживанию как вид среди других видов растений. По сути, это и есть конечная цель биологической жизни растений: увеличить число одновременно живущих особей своего вождельно, потому что нужно меньше вкладывать усилий для получения большего количества пищи (зерна, плодов, ягод и т.п.). Поэтому человек практически всегда заинтересован в увеличении урожайности растений.

И чем меньше при этом он потратит своих усилий и материальных ресурсов, чтобы вызвать повышение урожайности, тем лучше. Такие экономические аспекты повышения урожайности. Взаимодействие внешнего электромагнитного поля с живыми объектами происходит на уровне клеточных мембран [2], которые являются первичными структурами ткани и наиболее чувствительными приемниками энергии поля. Каждая клетка представляет собой микроэлектрохимическую систему с мембранами-электродами и электролитом – внутриклеточной жидкостью. Протекание внешнего тока сопровождается электролизом. В системе происходит концентрационная поляризация свободных зарядов – накопление разноименных ионов на противоположных сторонах мембраны, ориентационная и активационная поляризация связанных зарядов вещества мембраны. До определенной плотности поляризующего тока происходит активация клеток и повышение их жизнедеятельности в результате интенсификации обменных и других процессов [3].

**Выбор методики исследований.** В данной работе мы исследуем влияние радиоизлучения, соответствующего GSM диапазону, а также лазерного излучения на живые организмы, а именно на активность семян сельскохозяйственных культур. При выборе интенсивности падающего излучения основным критерием являлось соответствие энергии излучения наиболее удачным режимам при лазерной обработке. Показатели по которым проводилась оценка – это всхожесть, энергия прорастания, развитие корневой и надземной части.

**Результаты исследований.** В ходе эксперимента мы высаживали три группы семян [4]:

- первая группа – источник радиоизлучения - мобильный телефон в режиме разговора 1 мин;
- вторая группа – мобильный телефон в режиме разговора 10 мин;
- третья группа – контроль.

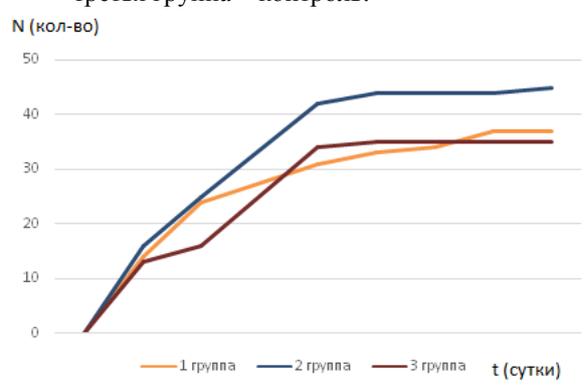


Рис. 1. Всхожесть семян пшеницы (1 день покоя)

На рисунке 1 изображены графики, которые показывают количество проросших семян пшеницы в каждой группе, которое измерялось в течение недели.

Как видно из рисунка 1, максимальное количество проросших семян во второй группе и оно значительно превышает количество проростков в контрольной группе. Исходя из представленных графиков, можно отметить, что показатели первой и второй групп в конце недели превышают контроль.

В третьей партии количество проросших семян во всех группах превышает контроль. Наибольшее количество проростков наблюдается во второй группе и как видно на рис. 2 оно значительно превышает контроль. Количество проростков для первой группы незначительно отличается от второй.

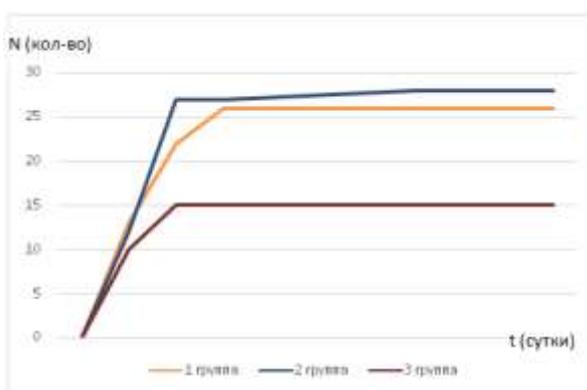


Рис. 2. Всхожесть семян пшеницы (6 дней покоя)

Измерения проводились также по длине ростков. На рисунке 3 изображено отклонение средней длины ростков первой и второй групп от третьей группы с учетом количества проросших семян каждой группы.

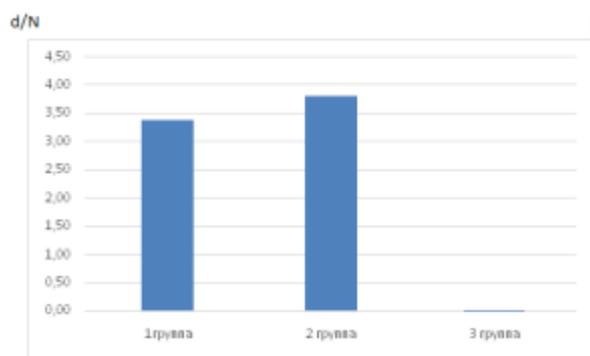


Рис. 3. Отклонение средней длины I, II групп от контроля (третья группа)

При сравнении показателей с результатами лазерной обработки (рис. 5), то заметна схожесть. Это также касается периодичности активности семян с учетом времени покоя после обработки.

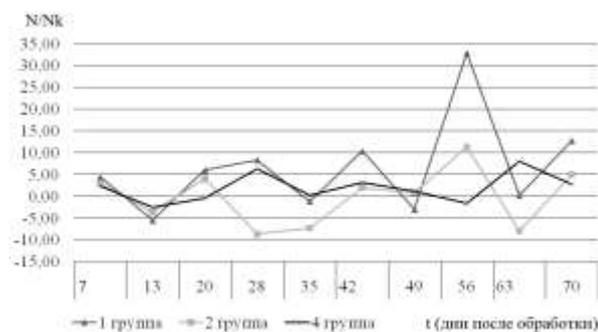


Рис. 4. Зависимость количества проросших семян пшеницы (относительно контроля) от количества дней покоя, прошедших после облучения

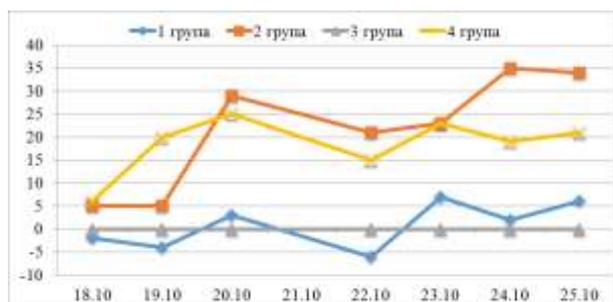


Рис. 5. Зависимость всхожести семян пшеницы (относительно контроля) от количества дней покоя, прошедших после облучения лазером

**Выводы.** Данная работа показывает возможности лазерной и микроволновой обработки семян и методику выбора режимов воздействия для получения наибольшей эффективности. Представленные результаты также показывают эффективность обработки семян в долгосрочной перспективе. Внедрение данной технологии дает возможность стабилизации экологической обстановки на сельскохозяйственных угодьях, поскольку лазерная технология является экологически чистой и позволяет добиться

результата без применения химических средств защиты растений или при значительном снижении объема.

В теоретическом плане результаты данной работы расширяют представление о реакции клеточных структур на интенсивное немутагенное электромагнитное излучение. В то же время показана ограниченность существующей фитохромной теории, которая требует значительных уточнений.

### Литература

1. Букатый, В.И., Вечернина, Н.А., Карманчиков, В.П. Лазерная фотоактивация семян сельскохозяйственных культур // 6-я Международная научно-практическая конференция: Тез. докл.: Томск, 2000. 156 с.
2. Гордеев, А.С., Брижанский, Л.В., Брижанская, Ю.А. // Влияние электромагнитного поля на всхожесть и энергию прорастания семян сахарной свёклы // Материалы III международной выставки-интернет-конференции «Энергообеспечение и строительство». Орловский аграрный университет. 2009. С 25-31.
3. Калимуллин А.Н., Неясов Н.А. О предпосевном стимулировании семян яровых зерновых культур // Агро XXI. 1999. – № 7. – С. 21.
4. Мурга В.В., Ешков А.О., Цыкалов М.С. Исследование воздействия импульсного электромагнитного излучения на развитии продуктивности различных агрокультур // Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета. – 2011. – №34. – С.27.

### References

1. Bukaty, V.I., Vechernina, N.A., Karmanchikov, V.P. Laser photoactivation of seeds of agricultural crops // 6th International Scientific and Practical Conference: Proc. Report: Tomsk, 2000. 156 p.
2. Gordeev, A.S., Brizhansky, L.V., Brizhanskaya, Yu.A. // The effect of the electromagnetic field on the germination and germination energy of sugar beet seeds // Proceedings of the III International Exhibition and Internet Conference "Energy provision and construction". Orlovsky Agrarian University. 2009. From 25-31.
3. Kalimullin A.N., Neyasov N.A. On pre-seed stimulation of seeds of spring grain crops // Agro XXI. 1999. - № 7. - p. 21.
4. Murga V.V., Eshkov A.O., Tsykalov M.S. Investigation of the Impact of Pulsed Electromagnetic Radiation on the Development and Productivity of Different Agricultural Crops // Proceedings of Donbass State Technical University. - 2011. - №34. - p.27.

### Murga V.V., Murga O.V. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ACTIVITY OF SEEDS UNDER THE INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION OF OPTICAL AND MICROWAVE RANGES

Experiments were carried out on the treatment of wheat seeds with a helium-neon laser, as well as sources with a frequency corresponding to the GSM band. Wheat activity was investigated depending on the number of days of passive rest after processing. Analysis of the development of culture was carried out according to indicators such as germination,

*germination energy, the nature of the development of the root system and the aerial parts of plants, graphs for each disembarkation were constructed. The analysis of the literature on this topic. Conclusions were also made and the effect of laser radiation and microwave radiation was compared.*

**Keywords:** *optical range laser, microwave range, growth rates.*

**Мурга Валерий Владимирович**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой радиофизики и электроники ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.  
**E-mail:** murga@ukr.net

**Murga Valeriy Vladimirovich**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Radiophysics and Electronics DonSTU, Alchevsk.

**E-mail:** murga@ukr.net

**Мурга Елена Владиславовна** доцент кафедры радиофизики и электроники ГОУ ВПО ДонГТУ, Алчевск.

**Murga Valeriy Vladimirovich**, Associate Professor, of the Department of Radiophysics and Electronics DonSTU, Alchevsk.

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 538.911

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ЦТС ОТ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО КАРКАСА

Нагаенко А.В., Свирская С.Н.

## DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF THE PZT SYSTEM PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIAL OF THE CERAMIC FRAME STRUCTURE

Nagaenko A.V., Svirckaya S.N.

*В данной статье исследуются зависимости свойств пьезокерамических материалов от структуры каркасов, полученных различными методами. Один из методов представляет собой спекание заготовок по обычной керамической технологии. Во втором случае спекание проводили методом горячего прессования. Размер зерна при увеличении температуры спекания на образцах, полученных по обычной керамической технологии заметно возрастает, что обусловлено вторичной рекристаллизацией, в то время как на образцах, полученных методом горячего прессования, процесс вторичной рекристаллизации практически подавлен. Установлено, что максимальные значения относительной диэлектрической проницаемости, продольного пьезоэлектрического модуля и скорости звука на образцах, полученных методом горячего прессования в среднем на 10 - 15% выше, чем в случае их получения по обычной керамической технологии.*

**Ключевые слова:** пьезокерамика, сегнетопьезоэлектрические материалы, зеренное строение, микроструктура.

**Введение.** Основой большинства высокоэффективных пьезокерамических материалов является пьезокерамика на основе фаз системы цирконата-титаната свинца. Варьировать характеристиками подобных материалов можно за счет изменения механизма формирования их микроструктуры, а именно методом и температурой их спекания. А контроль механизма формирования микроструктуры получаемой керамики позволяет управлять её сегнетожесткостью, электрофизическими и механическими параметрами.

Керамические сегнетоэлектрические принято подразделять на сегнетомягкие и сегнетожесткие. Сегнетожесткие материалы характеризуются высокими значениями механической добротности, коэрцитивных полей, стабильности к внешним воздействиям и нашли широкую область применения в звуковой гидролокации, пьезотрансформаторах, пьезодвигателях и т.д.,

Управлять электрофизическими (ЭФП) и механическими (МП) параметрами материалов основе фаз системы  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$  можно путем изменения состава, а также с помощью технологических приемов [1-6].

В связи с чем, актуальным представляется изучение влияния на свойства материалов системы ЦТС технологических приемов на этапах изготовления пьезокерамических образцов.

**Методы и результаты исследований.** В качестве модельного объекта была выбрана система  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbSb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$ .

В качестве исходных компонентов-прекурсоров использованы предварительно высушенные порошки необходимой квалификации с влажностью не более 0,2 масс.%.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – марки «о.с.ч.»;  $\text{PbO}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  марки «ч. д. а.»;  $\text{ZnO}$  – «ч»;  $\text{WO}_2$  - «х.ч»;  $\text{ZrO}_2$  марки «ЦРО-1». Качество прекурсоров контролировалось методами дифференциально-термического (ДТА) (Diamond TG/DTA) и рентгено-фазового анализов (РФА) (ARL'Xtra -  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  излучение Ni-β-фильтр). Смешение и помол порошков прекурсоров проводили в планетарной мельнице Planetary Mill Pulverisette 5 (Fritsch), время помола составляло 2 часа. Синтез проводили в атмосфере оксида свинца при температуре 700°C в одну стадию.

Образцы пьезокерамических элементов были получены двумя методами: в первом случае спекание заготовок осуществляли по обычной керамической технологии в диапазоне температур 1140 - 1240°C. Во втором случае спекание проводили методом горячего прессования в диапазоне температур 1000 - 1140°C, давлении прессования - 200 кг/см<sup>2</sup>.

Размер зерна при увеличении температуры спекания на образцах, полученных по обычной керамической технологии заметно возрастает (рис. 1), что обусловлено вторичной рекристаллизацией.

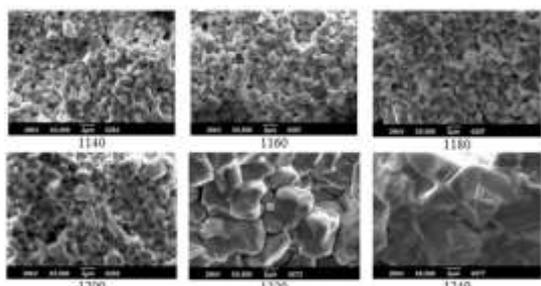


Рис. 1. Микроструктура керамических образцов спеченных по обычной керамической технологии

На образцах, полученных методом горячего прессования, процесс вторичной рекристаллизации практически подавлен (рис. 2). При этом по характеру зерен можно предположить, что зерновая структура в обоих случаях формировалась в присутствии стеклофазы, количество которой снижалось с ростом температуры.

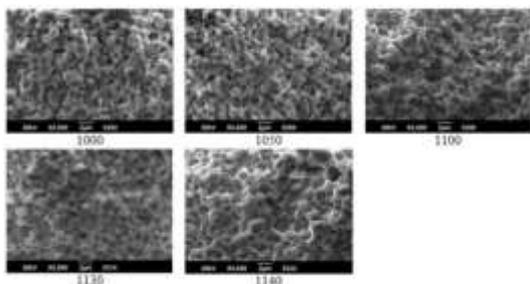


Рис. 2. Микроструктура керамических образцов спеченных методом горячего прессования

Для образцов, полученных методом горячего прессования, значения коэрцитивных полей меняется незначительно при сопоставимом изменении остаточной поляризации в то время как для образцов, полученных по обычной керамической технологии рост температуры спекания сопровождается увеличением значений коэрцитивных полей и остаточной поляризации (табл. 1).

Таблица 1  
Значения коэрцитивных полей  $E_{коэрц}$  и остаточной поляризации  $P_{ост}$  пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах  $T_{сп}$

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

Достаточно высокие значения коэрцитивных полей (2200 и 1300 В/мм) и характер петель гистерезиса в соответствии с [7], по видимому,

вызваны наличием в образцах большой доли 90°-ных доменов (рис. 3).

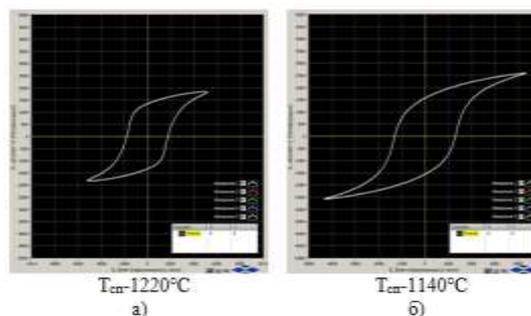


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса керамических образцов спеченных: а) по обычной керамической технологии, б) методом горячего прессования

Было показано, что вне зависимости от технологии получения образцов, зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , продольного пьезомодуля  $d_{33}$  и скорости звука  $V_{11}^E$  от температуры носит экстремальный характер (табл. 2). Снижение этих характеристик при высоких температурах, видимо, связано с ростом зерна и значений коэрцитивных полей, что затрудняет процесс поляризации. Обращает на себя внимание, что максимальные значения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $d_{33}$  и  $V_{11}^E$  на образцах, полученных методом горячего прессования на 10 - 15% выше, чем в случае их получения по обычной керамической технологии.

Таблица 2  
Значения ЭФП пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах  $T_{сп}$

$T_{сп}, °C$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33}, пКл/н$	$V_{11}^E, м/с$	$Q_m$	$T_{сп}, °C$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33}, пКл/н$	$V_{11}^E, м/с$	$Q_m$
Обычная керамическая технология					Горячее прессование				
1140	779	118	3406	2031	1000	851	123	3563	1114
1160	809	129	3418	1848	1050	863	125	3569	1086
1180	871	133	3482	1790	1100	875	129	3654	1053
1200	881	138	3541	1221	1130	994	179	3736	1038
1220	800	117	3472	1060	1140	835	120	3697	994
1240	727	105	3409	1075	-	-	-	-	-

Иной характер зависимости от температуры фиксируется для значений механической добротности  $Q_m$ , которые снижаются с ростом температуры (табл. 2). Такой характер зависимости  $Q_m$  от температуры позволяет предположить, что значения добротности прежде всего определяются зерновой структурой. Относительно небольшие изменения значений механической добротности для образцов, полученных методом горячего прессования, по видимому, обусловлены подавленным процессом вторичной рекристаллизации.

**Выводы.** В заключении можно сделать следующие выводы:

- эффективные способы управления электрофизическими параметрами пьезоматериалов определяются методами спекания керамических образцов и их технологическими режимами;

- наличие стеклофазы в системе способствует росту сегнетожесткости материала с ростом температуры;

- образцы, полученные методом горячего прессования, имеют более высокие значения основных ЭФП ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $d_{33}$  и  $V_{E1}$ ), но более низкие значения механической добротности ( $Q_m$ ).

Все, представленные в работе данные, получены в рамках современных инструментальных методов на аппаратуре ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ.

#### Л и т е р а т у р а

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

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

3. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E.G. et al. Influence of the chemical composition on the physical properties of PZT-type piezoceramic transducers // Molecular and Quantum Acoustics. 2003. V. 24. P. 183-208.

4. Klimov V. V. Some physico-chemical aspects indevelopment and production of piezoceramic materials [Text] / V. V. Klimov, O.S. Didkovskaya, V.V. Prisedsky // Ferroelectrics. 1982. V. 41. N1/4/ P. 97—109.

5. Hall C.E., Blum J.B. Effect of sintering heating rate on the electrical properties of Sr-PZT // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 643-646.

6. Мараховский М.А., Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение механизма спекания порошков пьезоматериалов, как способ снижения температуры формирования плотных керамических каркасов. Инженерный вестник дона, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731)

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

#### References

1. Eremkin V.V. Vlijanie mehanicheskoj aktivacii na tehnologiju poluchenija p'ezoelektricheskoj keramiki cirkonata-titanata svinca V.V. Eremkin, I.V. Gusenko, A.V. Nagaenko, A.E. Panich, V.G. Smotrakov, S.I. Shevcova, L.A. Shilkina // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Himija i himicheskaja tehnologija. T.54 №11 2011. P. 105-108.

2. Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Svirskaja S.N., Panich A.E. Izmenenie JeFP materialov sistemy CTS metodom kombini-rovaniya. Inzhenernyj vestnik dona, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732).

3. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E.G. et al. Influence of the chemical composition on the physical properties of PZT-type piezoceramic transducers // Molecular and Quantum Acoustics. 2003. V. 24. P. 183-208.

4. Klimov V. V. Some physico-chemical aspects indevelopment and production of piezoceramic materials [Text] / V. V. Klimov, O.S. Didkovskaya, V.V. Prisedsky // Ferroelectrics. 1982. V. 41. N1/4/ P. 97—109

5. Hall C.E., Blum J.B. Effect of sintering heating rate on the electrical properties of Sr-PZT // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 643-646.

6. Мараховский М.А., Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение механизма спекания порошков пьезоматериалов, как способ снижения температуры формирования плотных керамических каркасов. Инженерный вестник дона, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731)

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

**Nagaenko A.V., Svirckaya S.N.**

#### DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF THE PZT SYSTEM PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIAL OF THE CERAMIC FRAME STRUCTURE

*In this paper, the dependence of the properties of piezoceramic materials on the frames structure obtained by various methods is studied. One of the methods is the sintering of billets by conventional ceramic technology. In the second case, the sintering was carried out by hot pressing. The size of the grain with increasing sintering temperature on samples obtained by conventional ceramic technology increases significantly, which is due to secondary recrystallization, while on samples obtained by hot pressing, the process of secondary recrystallization is practically suppressed. It is established that the maximum values of the relative permittivity, longitudinal piezomodule and sound velocity on samples obtained by hot pressing are 10 to 15% higher than in the case of their production by conventional ceramic technology.*

**Keywords:** piezoceramics, piezophase, piezomaterial, hot pressing, ceramic technology.

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., доцент кафедры Института высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** [nagalexandr@gmail.com](mailto:nagalexandr@gmail.com)

**Свирская Светлана Николаевна** к.х.н., гл. специалист лаборатории нано- и микротехнологий НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** [swirskaya\\_49@mail.ru](mailto:swirskaya_49@mail.ru)

---

**Nagaenko Alexandr V., PhD**, Associate Professor of the Institute of High Technologies and Piezo Engineering of South Federal University, Rostov-on-Don

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

**Svirskaya Svetlana N., PhD**, Chief Specialist, Research and Design Bureau "Piezopribor" of South Federal University, Rostov-on-Don

**E-mail:** swirskaya\_49@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 538.911

## УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Нагаенко А.В., Нестеров А.А., Панич Е.А.

## CONTROL OF ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF PIEZOMATERIALS BY CREATING MULTICOMPONENT CERAMIC COMPOSITES

Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Panich A.E.

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

**Ключевые слова:** пьезокерамика, пьезофаза, пьезоматериал, керамическая технология, пьезокомпозит.

**Введение.** Пьезокерамика на основе легированных фаз системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) является основой подавляющего большинства высокоэффективных пьезокерамических преобразователей, которые находят самое широкое применение в различных разделах электроакустики, ультразвуковой техники и гидроакустики. Однако разработанные в XX веке приёмы совершенствования технологических операций процесса изготовления пьезоматериалов в значительной степени исчерпали свои возможности. В связи с чем представляется актуальным поиск современных путей повышения параметров пьезоматериалов. Одним из способов решения поставленной задачи является создание керамических многокомпонентных композиционных пьезоматериалов на основе сложных (в том числе и релаксорных) сегнетофаз, образующих условно равновесные морфотропные области.

**Методы и результаты исследований.** С целью создания новых типов материалов, в рамках поставленной задачи была выбрана одна из фаз системы ЦТС ( $\text{PbTi}_{0,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_3$ ) принадлежащая к тетрагональной области к которой, в качестве второго компонента, добавлялась фаза с размытым фазовым переходом состава  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .

Экспериментальные образцы получали двумя методами. В первом случае в качестве исходных компонентов использовались предварительно синтезированные твердые растворы  $\text{PbTi}_{0,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_3$  (компонент 1) и  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (компонент 2). Компоненты смешивались между собой в необходимой пропорции (молярные доли компонентов 1 и 2 изменялись с шагом 0,1 и варьировались в пределах от 0,2 до 1) без дополнительного синтеза, а из полученного порошка изготавливались прессзаготовки, которые спекались при температуре  $T_{\text{спек}}=1150^\circ\text{C}$ . Во втором методе (смещение в водной среде) прекурсорами служили оксиды и карбонаты элементов, формирующие целевые фазы. Исследуемый материал получали синтезом в одну стадию при температуре  $T_{\text{син}}=850^\circ\text{C}$ . После чего измельченный синтезированный продукт формовался в заготовки и спекался как и в первом методе при  $1150^\circ\text{C}$ .

В исследованных образцах материалов целевых фаз на этапе синтеза по данным рентгенофазового анализа в рамках метода 2 в отличие от метода 1 не удалось изготовить однофазные продукты реакций (рисунок 1). Подобный результат синтеза прогнозировался в связи с протеканием в системах, состоящих из оксидов (карбонатов), параллельных процессов, способных изменить состав целевых фаз [1-3]. Нами предполагалось, что в подобных системах конкурирующий процесс, преимущественно, связан с образованием фаз на основе ниобатов свинца (пирохлорная фаза). Однако, в результате проведения эксперимента было установлено, что при температуре синтеза  $T_{\text{син}}=850^\circ\text{C}$  процесс лимитируется равномерностью распределения исходных компонентов в смеси, поэтому часть их, расположенных на удалении от реакционных зон остаются не востребованными.

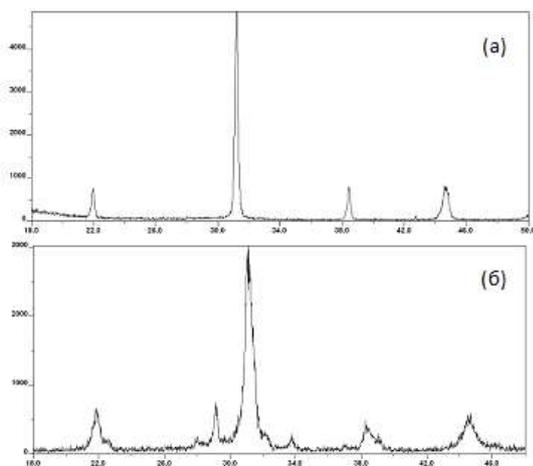


Рис. 1. Дифрактограммы порошка целевой фазы при  $x=0,2$ , полученные в рамках методов: (а) - 1, (б) – 2

На основании рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов в системе  $(1-x)\text{PbTi}_{0,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  были обнаружены две однофазные области на основе тетрагональных фаз твердых растворов (прилежащих к ординате фазы  $\text{PbTi}_{0,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_3$ ) и ромбоэдрических фаз твердых растворов (прилежащих к ординате фазы  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ). Которые разделены широкой неравновесной двухфазной областью, в пределах которой, с ростом ( $x$ ), объём элементарной ячейки тетрагональных фаз увеличивается, а ромбоэдрических фаз уменьшается. При этом основной фазой в системе вплоть до  $x = 0,55$  (метод 1) и  $0,40$  (метод 2) остаётся фаза с тетрагональной симметрией. Сравнимое (по мольным долям) соотношение тетрагональных и ромбоэдрических фаз в образцах наблюдается для составов, содержащих от 60 до 80 мол.%  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  для метод 1 и от 0,45 до 0,75 мол.% для метода 2. Таким образом можно утверждать, что в рассмотренном разрезе системы  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  существует «размытая» морфотропная область ширина которой изменяется в зависимости от метода получения целевой фазы.

Параметры элементарной ячейки целевой фазы, в большей или меньшей степени, уменьшаются при переходе: метод 1 – метод 2, что ведёт за собой к уменьшению её объёма. Подобные изменения в строении фазы связано с увеличением концентрации дефектов нестехиометрии [4-7], подтверждаемое изменением концентрационных областей сосуществования тетрагональных, ромбоэдрических фаз и морфотропной области при изменении способа образования базовых фаз в исследуемой системе.

В соответствии с данными растровой электронной микроскопии, при увеличении в системе мольной доли компонента 1 до 0,4 (метод 1)

в системе увеличивается количество стеклофазы рисунок 2. Это свидетельствует о снижении скорости вторичной рекристаллизации, что говорит о приближении к морфотропной области, а затем вновь увеличивается в связи с термодинамическим превалированием в системе тетрагональной фазы. Для образцов, изготовленных методом 2, наблюдается аналогичная картина. С той лишь разницей, что скорость вторичной рекристаллизации в ней снижается вплоть до увеличения концентрации компонента 1 раной 0,55 мол. доли.

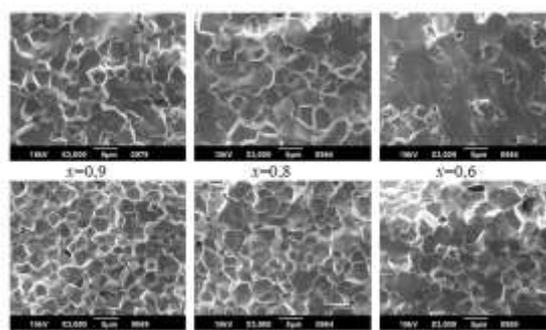


Рис. 2. Микроструктура спеченных керамических образцов, полученных методом 1 с различным содержанием компонента 2 (в мольных долях)

Для исследуемых образцов, полученных как первым так и вторым методом, увеличение количества стеклофазы в системе приводит к повышению значений коэрцитивных полей материалов, в результате чего снижается величина спонтанной поляризации (рисунок 3).

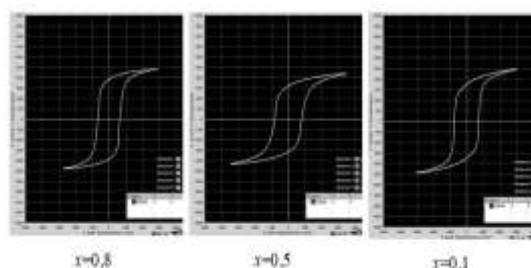


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса образцов, полученных методом 2 при различном содержании компонента 2 в системе

Морфотропная область указанной системы характеризуется ростом значений коэрцитивных полей и снижением диэлектрической проницаемости образцов с увеличением мольной доли компонента 2. Такая же тенденция сохраняется и для материалов за пределами морфотропной области. Увеличение концентрации компонента 2 в системе также приводит к снижению температуры Кюри образцов с 210 до 185°C.

Опираясь на вышесказанное, можно предположить, что у пьезокерамики рассматриваемых составов высокие

электрофизических параметров будут наблюдаться у образцов с концентрацией компонента 2  $\geq 0,60$  мольных долей для метода 1 и  $\geq 0,45$  для метода 2, что подтверждается на практике таблица 1.

Таблица 1  
Значения электрофизических параметров пьезокерамических образцов, полученных различными методами

Мол. доли компонента 2	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{31}$ , пКл/н	$V_{13}^E$ , м/с	$Q_m$	$K_p$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{31}$ , пКл/н	$V_{13}^E$ , м/с	$Q_m$	$K_p$
Метод 1					Метод 2					
0,20	1511	161	2996	67	0,59	1805	159	2972	70	0,55
0,30	1987	174	2977	57	0,58	1883	179	2953	64	0,60
0,35	2503	195	2940	55	0,56	1987	192	2927	64	0,58
0,40	2675	211	2912	46	0,63	2866	274	2866	61	0,57
0,45	2743	222	2864	43	0,60	3301	281	2847	50	0,60
0,50	2777	235	2851	42	0,64	3405	264	2887	53	0,53
0,55	2935	251	2843	38	0,62	3483	269	2894	55	0,55
0,60	3558	276	2838	32	0,63	3512	273	2903	59	0,56
0,70	3632	249	2883	54	0,61	3538	273	2896	66	0,55
0,80	3657	255	2917	58	0,61	3606	272	2889	69	0,55
0,90	3672	259	2930	67	0,59	3617	268	2886	70	0,56

Как видно из представленных данных (таблица 1) изменения основных электрофизических параметров носит экстремальный характер, что подтверждает наличие морфотропной области в изучаемой системе.

Максимальные значения основных параметров пьезокерамических образцов ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$ ), полученных методом 2 наблюдаются при меньшей мольной долей компонента 2 по сравнению с материалами, полученными методом 1. В следствии,

возможного изменения соотношения ромбоэдрических и тетрагональных фаз, обусловленного технологическими факторами изменение электрофизических параметров пьезоматериалов принадлежащих к морфотропной области носят не регулярный характер, а их значения (для одного и того же состава) варьируются при изменении типа и параметров поляризации. Это связано с тем, что присутствующие в материале фазы имеют близкие значения  $\Delta G$  (энергия Гиббса) образования [3, 8] и могут изменять своё строение под действием поляризующего поля.

**Выводы.** В результате проведенного исследования показано, что изменение способа синтеза сегнетофаз одной и той же системы приводит к изменению состава образцов; варьирование параметров процесса синтеза разрешает изменять значения их электрофизических параметров в широких пределах.

Доказано, что введение в фазы системы ЦТС фаз с размытым фазовым переходом позволяет существенно повысить электрофизические параметры материалов, которые формируются на основе их твердых растворов, при этом сохранив приемлемое для пьезоматериала значение температуры Кюри.

Все, представленные в работе данные, получены в рамках современных инструментальных методов на аппаратуре ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ.

#### Л и т е р а т у р а

1. Манделькорн Л. Нестехиометрические соединения. Под редакцией Л. Манделькорна. М. Из. «Химия» 1971. 608 с.
2. Нестеров А.А. Технологии синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз: учебное пособие / А.А. Нестеров, А.Е. Панич. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2010. – 226 с.
3. Ю.Д. Третьяков. Твердофазные реакции. М.: «Химия». 1978. 360 с.
4. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М., МГУ, 1973. 201 с.
5. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. / Киёси Окадзаки; пер. с яп. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965.- 555 с.
7. Третьяков Ю.Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С.45 – 51.
8. Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Под ред. В.В. Свиридова. Минск: БелГУ. 1975, 403 с.

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

1. Mandel'korn L. Nestehiometricheskie soedinenija. Pod redakciej L. Mandel'korna. M. Iz. «Himija» 1971. 608 p.
2. Nesterov A.A. Tehnologii sinteza poroshkov segnetoelektricheskikh faz: uchebnoe posobie / A.A. Nesterov, A.E. Panich. – Rostov n/D: Izd-vo JuFU, 2010. – 226 p.

3. Ju.D. Tret'jakov. Tvjordofaznye reakcii. M.: «Himija». 1978. 360 p.

4. Tret'jakov Ju.D., Olejnikov N.N., Granik V.A. Fiziko-himicheskie osnovy termicheskoj obrabotki fer-ritov. M., MGU, 1973. 201 p.

5. Okadzaki K. Tehnologija keramicheskikh dijelektrikov. / Kijosi Okadzaki; per. s jap. – M.: Jenergija, 1976. – 336 p.

6. Iona F., Shirane D. Segnetoelektricheskie kristally. – M.: Mir, 1965.- 555 p.

7. Tret'jakov Ju.D. Nizkotemperaturnye processy v himii i tehnologii. Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. № 4. S.45 – 51p.

8. Kinetika i mehanizm himicheskikh reakcij v tvjordom tele. Pod red. V.V. Sviridova. Minsk: BelGU. 1975, 403 p.

**Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Panich A.E.**

**CONTROL OF ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF PIEZOMATERIALS BY CREATING MULTICOMPONENT CERAMIC COMPOSITES**

*Researched materials based on PZT system, where as one of the components used phase with diffuse phase transition. The test compounds were obtained by conventional ceramic technology. Dependences of composition-structure-properties of the studied system are established. The most effective compositions of materials for the purpose of their application in devices of hydroacoustics are allocated.*

**Keywords:** piezoceramics, piezophase, piezomaterial, ceramic technology, ceramic composites.

**Нагаенко Александр Владимирович** к.т.н., доцент кафедры Института высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** nagalexandr@gmail.com

**Нестеров Алексей Анатольевич** д.т.н., профессор, главный специалист НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** lanesan@rambler.ru

**Панич Анатолий Евгеньевич** д.т.н., профессор, директор Института высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.  
**E-mail:** aepanich@yandex.ru

**Nagaenko Alexandr V., PhD**, Associate Professor of the Institute of High Technologies and Piezo Engineering of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** nagalexandr@gmail.com

**Nesterov Aleksey A., PhD**, Chief Specialist, Research and Design Bureau "Piezopribor" of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** lanesan@rambler.ru

**Panich Anatoly E., PhD**, Director of the Institute of High Technologies and Piezo Engineering of South Federal University, Rostov-on-Don  
**E-mail:** aepanich@yandex.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 662.73:66.091.12

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА НА ПРОЦЕСС ИХ ГИДРООЖИЖЕНИЯ

Осипов А. М., Грищук С. В., Бойко З. В.

## INFLUENCE OF MINERAL COMPONENTS OF DONBASS SULFUR COALS ON THE PROCESS OF THEIR HYDROLIQUEFACTION

Osipov A. M., Grishchuk S. V., Boiko Z. V.

*Дан краткий обзор происхождения, состава и каталитических свойств «внутренних» (собственных) минеральных веществ в ископаемых углях. Показано многообразное участие пирита и сероводорода в гидроожижении сернистых углей. Предполагается, что наиболее сильное положительное влияние на процесс оказывает пирит в качестве источника сероводорода и каталитически активного пирротина. Сероводород сульфидирует соединения переходных металлов, является переносчиком водорода и по радикальному механизму инициирует деструкцию различных связей в органической массе угля. На основании полученных экспериментальных данных о составе исследованных металлургических и гальванических отходов сделан вывод, что кроме пирита каталитически активны гематит и рентгеноаморфные кислородсодержащие формы железа в качестве «внешних» катализаторов. Основной эффект добавки отходов состоит в увеличении выхода масел и асфальтенов и сокращении продолжительности процесса.*

**Ключевые слова:** угли сернистые, гидроожижение, минеральные вещества внутренние, железа соединения, сероводород, катализ.

**Введение.** Ископаемый уголь является сложным природным образованием, имеющим повышенную полидисперсность и морфологическую неоднородность. Он состоит в основном из органического вещества и связанного с ним внутреннего минерального вещества (ВМВ).

С точки зрения процесса гидрогенизации важно подчеркнуть неоднородность химического состава, молекулярного распределения органической массы угля (ОМУ) и макромолекулярной (надмолекулярной, супрамолекулярной) структуры. ОМУ представлена главным образом полициклическими ароматическими, гидроароматическими и гетероциклическими «кластерами», соединенными между собой эфирными, метиленовыми и сульфидными группами, а также донорно-акцепторными связями.

Предложено несколько десятков моделей молекулярного строения ОМУ [1–4]. Одна из них для

бурого и длиннопламенного углей приведена на рис. 1 и 2, соответственно [3].

В структуре угля органическая часть сосуществует с минеральной. Всего в ископаемых углях найдено более 150 форм минералов. Химических элементов идентифицировано 86. Согласно геолого-химической классификации [5], ВМВ в целом можно разделить на три типа: 1) ВМВ (кристаллическое или некристаллическое), присутствующее в виде отдельных «микрофаз»; 2) способные к обмену ионы металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), которые связаны с органической структурой угольной матрицы (карбоксилаты, преобладают в углях низкой степени углефикации) [6]; 3) неорганические вещества, растворенные во внутрипоровой воде угля (например,  $\text{NaCl}$ ). В углях более высокой степени углефикации ВМВ в основном состоит из силикатов, карбонатов, сульфидов и сульфатов с различными химическими структурами и молекулярными размерами. Однако общих для всех углей форм, содержащихся в значительных количествах, немного (они называются также золообразующими). Это соединения  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Na}$ , которые оказывают наибольшее влияние на процессы добычи, хранения, использования и переработки углей.

Преобладающими минералами во всех видах углей являются глинистые, характеризующиеся каталитическими крекирующими и изомеризирующими свойствами. Показано, что только глины, содержащие тетраэдрически координированный алюминий, обладают достаточно сильной кислотной активностью, необходимой для реакций крекинга и гидрокрекинга [7]. Наиболее общим сульфидным минералом в угле является пирит, содержащий и серу, и различные следовые элементы. Вследствие большого разнообразия путей происхождения, состояний и форм пирит имеет различную химическую (особенно в отношении  $\text{H}_2$ ) и термическую устойчивость.

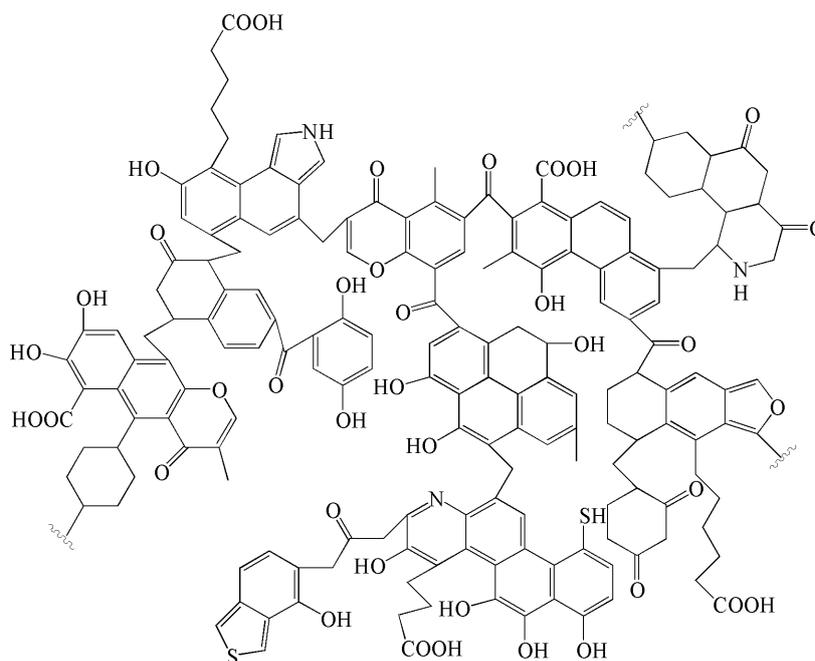


Рис. 1. Структурная модель органической массы бурого угля [3]

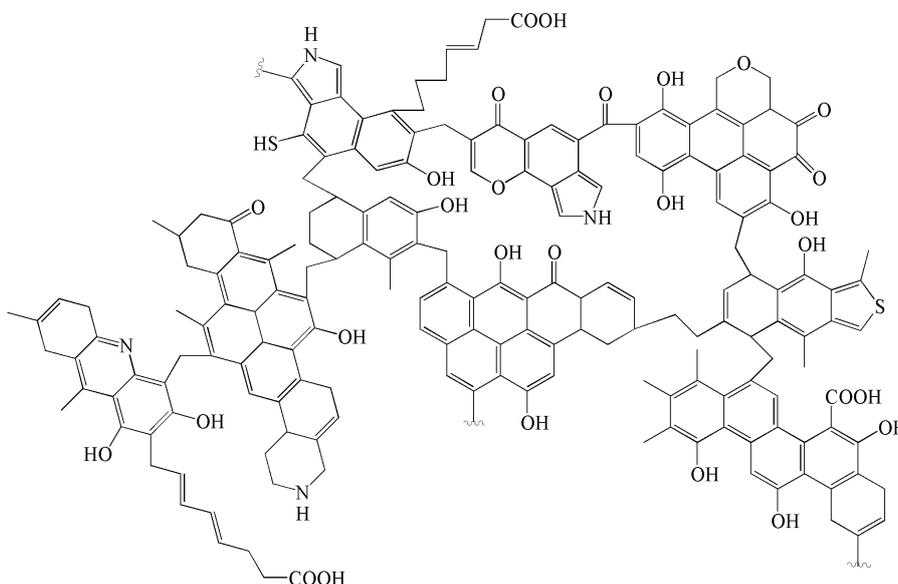


Рис. 2. Структурная модель витринита длиннопламенного угля [3]

Поскольку в технологических процессах прямого ожигания углей в качестве катализаторов используются главным образом различные соединения железа, целью данного исследования является выяснение влияния особенностей состава и свойств железосодержащих катализаторов на гидрогенизацию.

**Экспериментальная часть.** Исследовались сернистые длиннопламенные угли (Д) Северного Донбасса и малосернистый бурый уголь (Б) Канско-

Ачинского бассейна (табл. 1). В углях Д 45 – 65 % от общей серы находится в виде пиритной. В качестве катализаторов применяли «красные шламы» Днепровского алюминиевого завода, Запорожье (далее сокращенно ДЗ) и Николаевского глиноземного завода (Н), шлам оборотного цикла сталеплавильного производства комбината «Запорожсталь» (ЗС), отходы гальванических цехов заводов «Коломыясельмаш» (К) и «Электромаш», Тирасполь (Т). Элементный состав отходов и золы

углей изучен стандартным спектрально-химическим методом (табл. 2). Фазовый состав исследован методом рентгеновского дифрактометрического анализа. Найдено, что преобладающими компонентами (от 40 до 80 мас. % в пересчете на оксиды) всех отходов являются различные соединения железа, всего их не менее восьми. В

отходах ДЗ содержится много гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гётита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В ЗС и К основной компонент – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Отходы Н в качестве основного компонента содержат гематит, достаточно много гётита. В Т оксиды и гидроксиды железа находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Таблица 1

Характеристики углей, %

Уголь (индексы условные)	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(N + O) <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	Fe <sub>t</sub> <sup>d</sup>
Б	15,6	4,2	44,5	70,3	4,3	25,2	0,2	0,3
Д <sub>1</sub>	13,7	10,6	41,1	72,6	5,4	18,4	3,8	2,8
Д <sub>2</sub>	7,3	20,1	42,6	72,6	5,0	17,5	5,0	3,7
Д <sub>3</sub>	10,7	12,2	40,0	73,3	5,1	17,1	4,5	3,3
Д <sub>4</sub>	7,7	20,2	33,8	75,7	6,1	14,8	3,4	2,4

Таблица 2

Элементный состав металлургических отходов и золы исходных углей, %

Образец	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
ДЗ	9,3	44,8	6,6	0,8	9,7	22,3	1,9	0,3	0,5	4,3
ЗС	1,6	86,1	1,1	6,7	0,4	2,6	–	0,3	0,4	0,8
К	3,9	81,9	0,8	0,1	0,9	1,8	0,1	0,1	0,1	0,3
Н	8,6	49,6	13,6	0,4	0,4	16,1	6,1	0,4	0,1	0,3
Т	3,7	40,1	17,2	12,2	3,6	1,2	0,1	3,8	20,0	0,4
Б	31,8	9,0	32,9	6,1	15,5	3,4	0,1	0,1	0,1	0,6
Д <sub>1</sub>	16,7	35,1	9,9	1,5	15,6	10,2	0,5	1,6	0,8	4,5
Д <sub>2</sub>	52,1	26,6	5,4	0,8	3,8	7,6	0,2	0,3	0,7	1,9
Д <sub>3</sub>	11,2	36,8	18,7	0,6	19,5	8,7	0,2	0,2	0,7	3,3
Д <sub>4</sub>	33,7	16,7	10,4	2,1	8,0	21,6	0,7	0,1	1,3	2,2

Гидрогенизацию углей проводили во вращающемся автоклаве объемом 500 см<sup>3</sup>. Загружали навеску сухого угля или смеси угля с катализатором (размер частиц < 0,25 мм) и тетралина «технического» (в соотношении к углю 1 : 1 по массе). Уголь и катализатор предварительно перемешивали в течение 20 минут. После загрузки реагентов из автоклава откачивали воздух и заполняли его водородом до давления 5,0 МПа.

Рабочее давление достигало 11 – 13 МПа. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин, время выдержки при заданной температуре – 2 часа. После охлаждения автоклава образовавшуюся массу разделяли на фракции (масла, асфальтены, преасфальтены) с помощью экстракции по Грефе. Из бензольной фракции 8-кратным разбавлением ее гексаном выделяли масла (мальтены) и асфальтены (выпадают в осадок). Степень конверсии ОМУ рассчитывали по зольности исходного угля и остатка после экстракции гидрогенизата спирто-бензолом.

**Обсуждение результатов.** Процесс ожижения сернистых углей имеет ряд особенностей. Выявлена высокая корреляция между общим содержанием серы и степенью конверсии в тетралине каменных углей низкой стадии углефикации [8]. Более сложным является вопрос о влиянии различных форм серы, находящейся в угле. Возможно, что наиболее многообразное влияние оказывает сероводород, выделяющийся из углей в восстановительной среде процесса ожижения в результате разложения органических серосодержащих соединений и пирита. Прежде всего, сероводород способен сульфидировать соли и оксиды некоторых переходных металлов (железа, кобальта, никеля, молибдена), нативных или добавляемых, с образованием нестехиометрических сульфидов. Такие сульфиды имеют высокую каталитическую активность в условиях гидрооживления углей [9].

Найдено, что сероводород способен катализировать некоторые реакции переноса водорода от растворителей – доноров водорода

(например, тетралина) к угольным фрагментам. Он увеличивает также скорость разрыва С–С связей. Полагают, что эти свойства сероводорода обусловлены цепным свободнорадикальным механизмом, включающим радикалы HS• в качестве интермедиатов [10] (энергия диссоциации молекулы сероводорода значительно меньше таковой молекулы водорода):



где R• – угольный радикал, а R<sub>1</sub>H – источник водорода.

Согласно данным, полученным при изучении превращения модельных соединений [11], наиболее вероятным источником водорода в уравнении (2) является молекулярный водород.

В условиях гидрооживления угля пирит, по крайней мере, частично, разлагается на H<sub>2</sub>S, нестехиометрический сульфид – пирротин Fe<sub>1-x</sub>S (где 0 < x < 0,125) и сульфид железа (троилит). Величина x определяется температурой процесса и парциальным давлением H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S [12]. Энергия активации разложения пирита зависит от величины его гранул и составляет 88 – 176 КДж/моль [13]. Роль пирротина как гидрирующего катализатора в условиях гидрооживления угля установлена экспериментально. Он обеспечивает в частности более высокий выход масел и лучшую регенерацию

растворителя – донора водорода. Показано, что гидрирующая-дегидрирующая активность пирротина выше, чем пирита [12]. Предполагается, что пирротины могут активировать как водород и сероводород, так и отдельные фрагменты ОМУ [14]. Наблюдается прямая корреляция между общей конверсией угля и дефицитом железа в пирротине, т. е. значением индекса x в формуле пирротина. Наиболее железodefицитный пирротин примерной эмпирической формулы Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладает наибольшей каталитической активностью.

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что добавка отходов повышает степень конверсии исследованного для сравнения малосернистого бурого угля Канско-Ачинского бассейна. При этом найдено, что гематит увеличивает конверсию на 13 %, а магнетит – только на 3 % при одинаковом количестве добавленного катализатора в пересчете на металлическое железо (оба оксида – заводские продукты). Выходы фракций остаются такими же. Отсутствие каталитического влияния магнетитовых рудных образцов на оживление таких углей отмечали и ранее [4]. Отходы К повышают степень конверсии угля Б на 13 %, а Т – на 22 % при одинаковом их количестве, хотя в К содержание соединений железа примерно в 2 раза больше, чем в Т. Однако в К основное соединение железа – магнетит, а в Т – рентгеноаморфные оксиды и гидроксиды.

Таблица 3

**Результаты гидрогенизации бурого и длиннопламенных углей (уголь : тетралин = 10 г : 10 г; t = 400 °С для углей Б и Д<sub>1</sub> и 420 °С для углей Д<sub>2</sub>, Д<sub>3</sub>, Д<sub>4</sub>)**

№ опыта	Уголь	Катализатор, % на ОМУ	Степень конверсии ОМУ, %	Выход, % на ОМУ		
				масла	асфальтены	преасфальтены
1	Б	–	39	6,0	16,3	7,3
2	Б	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 2,0	52	6,6	24,1	6,9
3	Б	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; 1,8	42	6,4	23,5	6,6
4	Б	К; 4,0	52	6,7	22,8	6,6
5	Б	Т; 4,0	61	6,4	33,7	11,1
6	Б	Т; 8,0	80	10,6	49,6	8,0
7	Д <sub>1</sub>	–	68	7,7	31,7	29,5
8	Д <sub>1</sub>	Н; 4,0	67	30,0	10,3	8,3
9	Д <sub>2</sub>	–	74	8,3	48,2	6,3
10	Д <sub>2</sub>	Т; 4,0	82	14,8	48,5	4,9
11	Д <sub>2</sub>	К; 4,0	82	17,2	44,3	8,2
12	Д <sub>2</sub>	Н; 4,0	79	15,7	43,5	6,8
13	Д <sub>2</sub>	ДЗ; 4,0	77	17,4	34,5	3,6
14	Д <sub>2</sub>	ЗС; 4,0	78	16,0	24,8	5,9
15	Д <sub>3</sub>	–	80	12,6	47,2	7,5
16	Д <sub>3</sub>	К; 4,0	80	16,0	41,6	7,5
17	Д <sub>3</sub>	ДЗ; 4,0	78	17,9	30,1	8,4
18	Д <sub>4</sub>	–	68	23,8	21,2	7,2
19	Д <sub>4</sub>	ДЗ; 4,0	77	23,2	24,6	6,4

Для образцов длиннопламенных углей степень «некаталитической» конверсии исходных углей находилась в пределах 68 – 80 мас. %. Относительно

высокие значения объясняются, наиболее вероятно, большим содержанием соединений железа и серы (табл. 2). На примере угля Д<sub>2</sub>, имеющего

сравнительно низкую степень конверсии при некаталитическом ожигении (74 %), и  $D_3$  с высокой «собственной» конверсией (80 %) показано, что все отходы имеют практически одинаковую каталитическую активность, хотя концентрации соединений железа в них различны. Очевидно, что при ожигении сернистых углей существенный вклад в катализ вносят сульфидные формы соединений железа, каталитически более активные, чем оксидные.

По литературным данным, с сероводородом более активно реагируют гематит (а не магнетит) [15], аморфный  $\beta$ -гётит (а не  $\alpha$ -гётит) [16] и другие аморфные оксиды и гидроксиды железа. Показано, что в атмосфере  $H_2 + H_2S$  гематит начинает превращаться в сульфидные формы железа уже при комнатной температуре, а магнетит – при температурах не менее 300 °C [15]. Если сульфидные соединения железа (пирротин, пирит) более активны, чем оксидные, то, следовательно, и в этом случае гематит – более благоприятная форма, чем магнетит. Естественно, что степень сульфидирования оксидов металлов зависит от парциального давления сероводорода в газовой фазе.

Результаты проведенных исследований позволили предположить, что каталитическая активность изученных пяти образцов отходов металлургических заводов и гальванических цехов определяется главным образом содержанием в них гематита, а не магнетита и общим содержанием железа. Основной эффект добавки отходов заключается в увеличении выхода масел и асфальтенов и сокращении продолжительности процесса.

**Выводы.** Показано, что «внутренние» (собственные) сернистые соединения ископаемых углей оказывают большое влияние на процесс гидроожигения. Вероятно, что наиболее эффективной в повышении степени гидроожигения угля формой серы является пиритная.

На основании исследования влияния на гидроожигение малосернистых и сернистых углей металлургических отходов с различным составом кислородных форм железа установлена более высокая каталитическая активность гематита и рентгеноаморфных соединений (по сравнению с магнетитом). Согласно литературным данным [15, 16], они также легче превращаются в активные сульфиды в атмосфере сероводорода. Источниками  $H_2S$  являются в основном органическая сера и нативный пирит сернистого угля.

#### Л и т е р а т у р а

1. Van Krevelen, D. W. Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution / D. W. Van Krevelen // Arnheim : Elsevier Scientific Publishers, 1993. – 1008 p.
2. Скрипченко, Г. Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и

углеродных материалов / Г. Б. Скрипченко // Химия тверд. топлива. – 2009. – № 6. – С. 7–14.

3. Федяева, О. Н. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей / О. Н. Федяева, Ю. Ф. Патраков // Химия тверд. топлива. – 2004. – № 5. – С. 24–30.

4. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов : монография / Б. Н. Кузнецов, Т. Г. Шендрик, М. Л. Щипко, Н. В. Чесноков, В. И. Шарьпов, А. М. Осипов / отв. ред. Г. И. Грицко. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2012. – 212 с.

5. Ward, C. R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams / C. R. Ward // Intern. J. of Coal Geology. – 2002. – Vol. 50, Is. 1–4. – P. 135–168.

6. Transformation and roles of inherent mineral matter in direct coal liquefaction: A mini-review / W. Li, Z.-Q. Bai, J. Bai, X. Li // Fuel. – 2017. – Vol. 197. – P. 209–216.

7. Davidtz, J. C. The Acid Activity of 2 : 1 Layer Silicates / J. C. Davidtz // J. of Catalysis. – 1976. – Vol. 43, Is. 1–3. – P. 260–263.

8. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 4. Cluster analyses for characteristics of 104 coals / R. F. Yarzab, P. H. Given, W. Spackman, A. Davis // Fuel. – 1980. – Vol. 59, № 2. – P. 81–92.

9. Гидрогенизация угля в присутствии железосодержащих катализаторов под невысоким давлением водорода / Л. А. Зекель, Н. В. Краснобаева, М. Е. Новикова, Д. П. Пчелина, М. Я. Шпирт, М. К. Юлин // Химия тверд. топлива. – 1987. – № 3. – С. 100–104.

10. Hei, R. D. Mechanism of the hydrogen-sulphidepromoted cleavage of the coal model compounds: diphenyl ether, diphenylmethane and bibenzyl / R. D. Hei, P. C. Sweeny, V. I. Stenberg // Fuel. – 1986. – Vol. 65, № 4. – P. 577–585.

11. Elucidation of coal liquefaction mechanisms using a tritium tracer method: hydrogen exchange reaction of solvents with tritiated molecular hydrogen in the presence and absence of  $H_2S$  / M. Godo, M. Saito, A. Ishihara, T. Kabe // Fuel. – 1998. – Vol. 77, № 9–10. – P. 947–952.

12. Trehwella M. J. The role of sulphur in coal hydroliquefaction / M. J. Trehwella, A. Grint // Fuel. – 1987. – Vol. 66, № 10. – P. 1315–1320.

13. Decomposition of pyrite under coal liquefaction conditions: A kinetic study / M. G. Thomas, Th. D. Padrick, F. V. Stohl, H. P. Stephens // Fuel. – 1982. – Vol. 61, № 8. – P. 761–764.

14. Ogawa, T. Hydrocracking of diphenylmethane. Roles of  $H_2S$ , pyrrhotite and pyrite: undefined / T. Ogawa, V. I. Stenberg, P. A. Montano // Fuel. – 1984. – Vol. 63, № 12. – P. 1660–1663.

15. Coal Liquefaction with  $H_2S$ - $H_2$  Gas Mixture and Metal Oxide Catalysts / T. Okutani, Sh. Yokoyama, Y. Maekawa, R. Furuichi, T. Ishii // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1983. – Vol. 22, № 2. – P. 306–312.

16. Ferric Hydroxide Oxide from the Goethite Process: Characterization and Potential Use / J. Pradel, S. Castillo, J. P. Traverse, R. Grezes-Besset, M. Darcy // Ind. Eng. Chem. Res. – 1993. – Vol. 32, Is. 9. – P. 1801–1804.

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

1. Van Krevelen D. W. Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution. Arnheim, Elsevier Scientific Publishers, 1993, 1008 p.

2. Skripchenko G. B. Methodology for Studying Molecular and Supramolecular Structures of Coals and Carbonaceous Materials. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, is. 6, article 333. DOI: 10.3103/S0361521909060019.

3. Fedyaeva O. N., Patrakov Yu. F. The structure and properties of fragments of coal organic matter. *Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, is. 5, pp. 21–27.

4. Kuznetsov B. N., Shendrik T. G., Shchipko M. L., Chesnokov N. V., Sharypov V. I., Osipov A. M. *Glubokaya pererabotka burykh ugley s polucheniem zhidkikh topliv i ugerodnykh materialov: monografiya* [Deep processing of brown coals to liquid fuels and carbon materials: monograph]. Ed. by G. I. Gritsko. Novosibirsk, Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2012, 212 p. (In Russian).

5. Ward C. R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 2002, vol. 50, is. 1–4, pp. 135–168. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00117-9.

6. Li W, Bai Z.-Q., Bai J., Li X. Transformation and roles of inherent mineral matter in direct coal liquefaction: A mini-review. *Fuel*, 2017, vol. 197, pp. 209–216. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.024.

7. Davidtz J. C. The Acid Activity of 2:1 Layer Silicates. *Journal of Catalysis*, 1976, vol. 43, is. 1–3, pp. 260–263. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90312-2.

8. Yarzab R. F., Given P. H., Spackman W., Davis A. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 4. Cluster analyses for characteristics of 104 coals. *Fuel*, 1980, vol. 59, no. 2, pp. 81–92. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90046-0.

9. Zekel L. A., Krasnobaeva N. V., Novikova M. E., Pchelina D. P., Shpirt M. Ya., Yulin M. K. *Gidrogenizacija uglja v prisutstvii zhelezosoderzhashhih katalizatorov pod nevysokim davleniem vodoroda* [Hydrogenation of coal in the presence of iron-containing catalysts under a low pressure of hydrogen]. *Himija tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 1987, no. 3, pp. 100–104. (In Russian).

10. Hei R. D., Sweeny P. C., Stenberg V. I. Mechanism of the hydrogen-sulphidepromoted cleavage of the coal model compounds: diphenyl ether, diphenylmethane and bibenzyl. *Fuel*, 1986, vol. 65, no. 4, pp. 577–585. DOI: 10.1016/0016-2361(86)90052-9.

11. Godo M., Saito M., Ishihara A., Kabe T. Elucidation of coal liquefaction mechanisms using a tritium tracer method: hydrogen exchange reaction of solvents with tritiated molecular hydrogen in the presence and absence of H<sub>2</sub>S. *Fuel*, 1998, vol. 77, no. 9–10, pp. 947–952. DOI: 10.1016/S0016-2361(97)00279-2.

12. Trehwella M. J., Grint A. The role of sulphur in coal hydroliquefaction. *Fuel*, 1987, vol. 66, no. 10, pp. 1315–1320. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90175-X.

13. Thomas M. G., Padrick Th. D., Stohl F. V., Stephens H. P. Decomposition of pyrite under coal liquefaction conditions: A kinetic study. *Fuel*, 1982, vol. 61, no. 8, pp. 761–764. DOI: 10.1016/0016-2361(82)90253-8.

14. Ogawa T., Stenberg V. I., Montano P. A. Hydrocracking of diphenylmethane. Roles of H<sub>2</sub>S, pyrrhotite and pyrite: undefined. *Fuel*, 1984, vol. 63, no. 12, pp. 1660–1663. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90096-6.

15. Okutani T., Yokoyama Sh., Maekawa Y., Furuichi R., Ishii T. Coal Liquefaction with H<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub> Gas Mixture and Metal Oxide Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1983, vol. 22, no. 2, pp. 306–312. DOI: 10.1021/i200021a022.

16. Pradel J., Castillo S., Traverse J. P., Grezes-Besset R., Darcy M. Ferric Hydroxide Oxide from the Goethite Process: Characterization and Potential Use. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, vol. 32, is. 9, pp. 1801–1804. DOI: 10.1021/ie00021a001.

**Osipov A. M., Grishchuk S. V., Boiko Z. V.**  
**INFLUENCE OF MINERAL COMPONENTS OF DONBASS SULFUR COALS ON THE PROCESS OF THEIR HYDROLIQUEFACTION**

*A brief review of the origin, composition and catalytic properties of “internal” (own) minerals in fossil coal is given. The diverse participation of pyrite and hydrogen sulfide in hydroliquefaction of sulfur coals is shown. Pyrite is supposed to have the strongest positive effect on the process as a source of hydrogen sulfide and catalytically active pyrrhotite. Hydrogen sulfide serves as the sulfiding medium for compounds of transition metals. Hydrogen sulfide is a carrier of hydrogen and by a radical mechanism initiates the destruction of various bonds in coal organic matter. Bituminous coals of the Northern Donbass layer with a total sulfur content of 3,4–5,0 % and low-sulfur lignite of the Kansk-Achinsk basin were studied. In bituminous coals, 45–65 % of a total sulfur is the pyritic sulfur. The liquefaction experiments were performed in a batch autoclave under the initial pressure of hydrogen of 5,0 MPa (the working pressure was as high as 11–13 MPa) at a temperature of 400–420 °C for 2 hours. Tetralin was used as “external” hydrogen-donor solvent in the ratio of 1:1 to coal by weight. The degree of conversion of coal organic matter was determined from ash content of the residue after separate extraction of oils, asphaltenes and preasphaltenes from the hydrogenate. Based on the obtained experimental data on the composition of studied metallurgical and galvanic wastes it was concluded that, in addition to pyrite, hematite and X-ray amorphous oxygen-containing forms of iron are catalytically active as “external” catalysts. The main effect of wastes additive is the increasing yield of oils and asphaltenes and reducing duration of the process.*

**Keywords:** sulfur coals, hydroliquefaction, “internal” minerals, iron compounds, hydrogen sulfide, catalysis.

**Осипов Александр Макарович**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк.  
**E-mail:** osipov-aleks2009@yandex.ru

**Osipov Alexander Makarovich**, candidate of chemical sciences, associate professor, senior research fellow; State Institution “L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk.  
**E-mail:** osipov-aleks2009@yandex.ru

**Гришук Светлана Владимировна**, младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк.  
**E-mail:** sgrishchuk@yandex.ru

**Grishchuk Svetlana Vladimirovna**, junior research fellow; State Institution “L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk.  
**E-mail:** sgrishchuk@yandex.ru

**Бойко Зинаида Владимировна**, ведущий инженер  
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко», Донецк.  
**E-mail:** zina\_bojko\_51@mail.ru

**Boiko Zinaida Vladimirovna**, leading engineer; State  
Institution “L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry”, Donetsk.

**E-mail:** zina\_bojko\_51@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 621.38

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОТРОНА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Мурга В.В., Сергиенко С.Н., Юрьев С.А., Мерончук М.А.

## THE USE OF A PLASMATRON WITH A LIQUID ELECTRODE FOR MACHINE PARTS HARDENING

Murga V.V., Sergienko S.N., Yuriev A.S., Meronchuk M.A.

*Показано, что наилучшим вариантом для упрочнения поверхностей различных деталей является использование электротермической плазменной установки с жидким катодом. Представлена схема плазматрона с жидким электродом и определены его вольтамперные характеристики для разных электролитов в качестве катода. Получена твердость HRC на различной глубине обрабатываемого слоя поверхности образца, а также время его обработки. Установлена зависимость величины твердости поверхности от глубины обработанного слоя.*

**Ключевые слова:** плазматрон с жидким электродом, дуговой разряд, упрочнение поверхности.

**Введение.** Многие детали машин работают в условиях трения и подвергаются действию ударной и изгибающей нагрузки, поэтому они должны иметь твердую, износостойкую поверхность, прочную и одновременно вязкую и пластичную сердцевину. Это достигается поверхностным упрочнением [1]. Повышенный интерес к проблеме продления эксплуатационного ресурса деталей машин и механизмов объясняется ее высокой актуальностью, обусловленной особенностями производства и эксплуатационного цикла. Являясь сменным оборудованием, детали отличаются сравнительно коротким сроком эксплуатации, поскольку работают в условиях температурно-силового и коррозионно-абразивного воздействия и их рабочая поверхность интенсивно изнашивается за счет трения, а также образования трещин. Следовательно, продление эксплуатационного ресурса деталей машин упрочнением рабочей поверхности весьма актуально [2].

**Изложение основного материала.** На основании анализа наиболее распространенных способов [3-6] для упрочнения деталей машин и механизмов можно исключить механические методы, т.к. они предназначены в основном для изделий с минимумом неровностей поверхности. Использование химико-термических способов так же

не удовлетворяет, поскольку процесс подразумевает в себе использование множества дополнительных жидкостей и примесей к ним, а так же занимает большое количество времени, что в условиях большого производства будет тормозить процесс. Термический процесс – самый подходящий вариант. Однако следует уточнить, что использование СВЧ индукторов и лазерной техники значительно увеличивает себестоимость процесса и усложняет обслуживание.

Отталкиваясь от соображения, что процесс упрочнения должен быть не дорогим, простым в обслуживании и после проведения упрочнения с деталью должно проводиться минимум операций, наилучшим вариантом является плазменное оборудование, а именно плазматрон с жидким электродом, так как по сравнению с ВЧ/СВЧ плазматронами его намного проще эксплуатировать.

Для реализации разряда между твердым и жидким электродами разработана электротермическая плазменная установка с жидким катодом, которая состоит из электролитической ванны 1, медной пластины 2, погруженной в электролит 3, источника питания 4 и медного анода 5 (рис. 1).

Пластина 2 служит для подачи к электролиту напряжения от источника питания. Анод 5 выполнен в виде стержня диаметром 8 мм и имеет возможность перемещаться в вертикальном и горизонтальном направлениях относительно поверхности электролита

Одной из основных энергетических характеристик электротермической плазменной установки является статические ВАХ, отражающие зависимость напряжения на разряде от силы тока при заданных конструктивных и режимных параметрах. Совокупность таких ВАХ даёт достаточно полное представление о разряде, области стабильной работы установки, требуемом источнике питания.

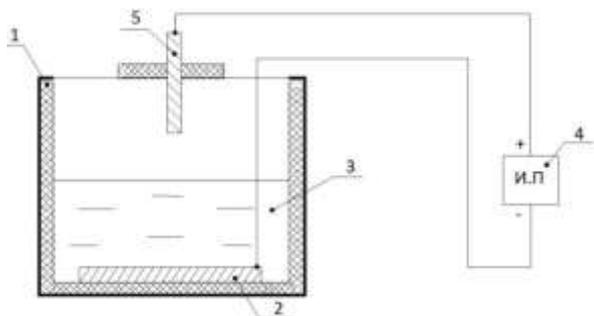
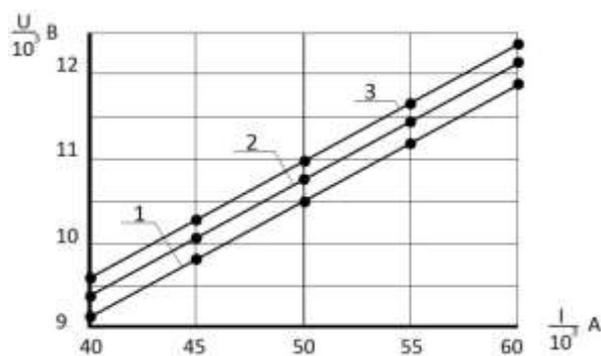


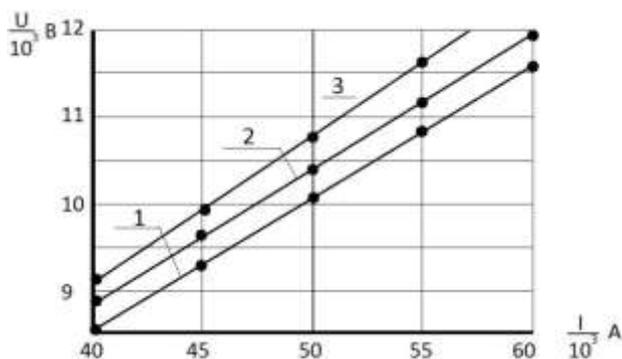
Рис. 1. Схема электротермической плазменной установки с жидким катодом

Для данной установки получены ВАХ разряда между жидким катодом и твердым анодом (рис. 2 – 4) для различного зазора  $L$  между анодом и электролитом. В качестве катода использовались техническая вода и растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{CuSO}_4$ . Как видно из графиков, ВАХ разряда являются возрастающими.



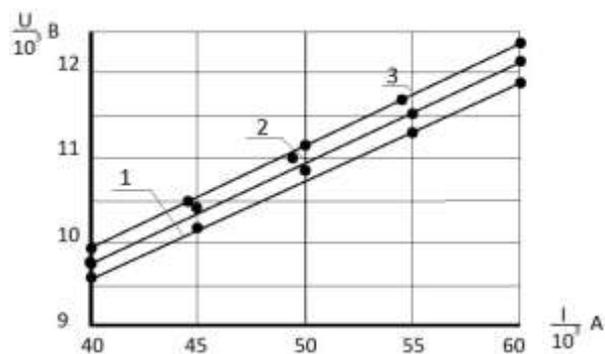
1 –  $L = 3\text{мм}$ ; 2 –  $L = 5\text{мм}$ ; 3 –  $L = 3\text{мм}$

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики разряда с жидким катодом - (техническая вода)



1 –  $L = 3\text{мм}$ ; 2 –  $L = 5\text{мм}$ ; 3 –  $L = 3\text{мм}$

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики разряда с жидким катодом - (раствор  $\text{NaCl}$ , концентрация 5%)



1 –  $L = 3\text{мм}$ ; 2 –  $L = 5\text{мм}$ ; 3 –  $L = 3\text{мм}$

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики разряда с жидким катодом - (раствор  $\text{CuSO}_4$  концентрация 5%)

**Результаты исследований.** Так как многие наиболее изнашиваемые детали металлургического и горно-шахтного оборудования (блок-звездочки скребковых конвейеров, пуансоны вырубных штампов, кулачки шнеков угольных комбайнов и т.д.) изготавливаются из стали 45, то в процессе исследования обработке подвергались образцы из этой марки стали. Учитывая, что термообработка деталей перед эксплуатацией способствует увеличению срока их службы, то основное внимание уделялось поверхностному упрочнению исследуемых образцов (рис. 5).

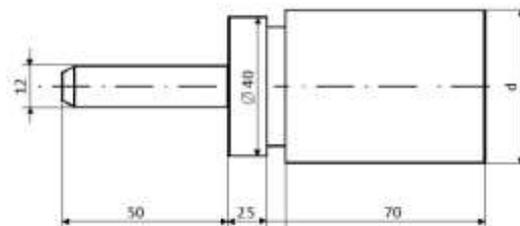
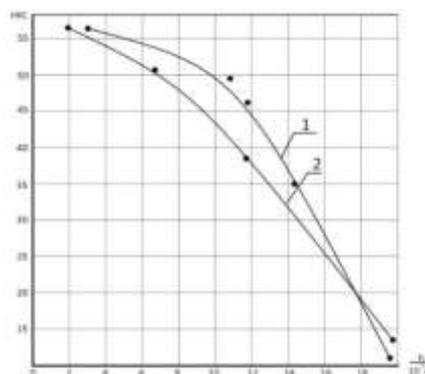


Рис. 5. Эскиз обрабатываемого образца

Исследования позволили определить твердость HRC на различной глубине обрабатываемого слоя поверхности образца, а также время обработки этой поверхности (рис. 6, 7)



1 – боковая поверхность; 2 – торцевая поверхность

Рис. 6. Твердость поверхности образца после обработки

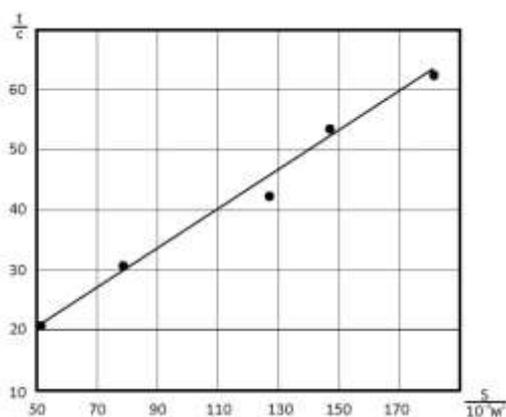


Рис. 7. Зависимость продолжительности нагрева образца от площади обрабатываемой поверхности

**Выводы.** Результаты исследований показали эффективность использования предложенной электротермической плазменной установки с жидким катодом для осуществления процесса упрочнения поверхности обрабатываемых деталей. Получены вольтамперные характеристики электрического разряда между различными электролитами в качестве жидкого катода и твердым анодом. Данные исследования позволили установить зависимость величины твердости поверхности от глубины обработанного слоя.

**Л и т е р а т у р а**

1. Юхимчук С.А., Ламонов И.М. Восстановление и упрочнение деталей и узлов энергетического оборудования методом ионно-плазменной обработки. – М.: Энергоатомиздат. 1996. -128 с.
2. Ющенко К.А., Борисов Ю.С. Газотермическое нанесение покрытий: современные достижения и перспективы развития // Газотермическое напыление в промышленности ГТНП-91. – Л: ЛДНТП. – 1191. – с.8-11.
3. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю. М.Лахтин. М.: Металлургия, 1993.
4. Мозберг Р. К. Материаловедение / Р. К.Мозберг. М.: Высшая школа, 1991.
5. Гуляев А. П. Металловедение / А. П.Гуляев. М.: Металлургия, 1986.
6. Металловедение и технология металлов / Г. П. Фетисов, М. Г.Кариман и др. М.: Высшая школа, 2002.

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

1. Yukhymchuk S. A., Limonov I. M. Restoration and hardening of parts and components energy equipment using ion-plasma treatment. . – Moscow: Energoatomizdat. 1996. - 128 p.
2. Yushchenko K. A., Borisov Y. S. Gas-Thermal coating: modern achievements and prospects of development // Gas-Thermal spraying in the industry GTNP-91. – L: LDNTP. - 1191. – p. 8-11.
3. Lakhtin Y. M. the Metallography and heat treatment of metals / Y. M. Lakhtin. M.: Metallurgy, 1993.
4. Mosberg. K. Materials Science / R. K. Mosberg. M.: Higher school, 1991.

5. Gulyaev A. P. Physical Metallurgy / A. P. Gulyaev. M.: Metallurgy, 1986.

6. Metal science and technology of metals / G. p. Fetisov, M. G. Karpman, etc. M.: Higher school, 2002.

**Murga V.V., Sergienko S.N., Yuriev A.S., Meronchuk M.A. THE USE OF A PLASMATRON WITH A LIQUID ELECTRODE FOR MACHINE PARTS HARDENING**

*It is shown that the best way of hardening the surfaces of various parts is the usage of an electrothermal plasma installation with a liquid cathode. A scheme of a plasma torch with a liquid electrode is represented and its voltage-current characteristics for different electrolytes as a cathode are determined. The HRC hardness at different depths of the processed layer of the sample surface, as well as the time of its processing was obtained. The surface hardness dependence on the depth of the treated layer is established.*

**Keywords:** liquid electrode plasma torch, arc discharge, surface hardening.

**Мурга Валерий Владимирович** доцент, канд. техн. наук., зав. каф. радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета.  
**E-mail:** murga@ukr.net

**Murga Valeriy** associate professor, PhD, Head of the Department of Radiophysics and Electronics of the Donbass State Technical University.  
**E-mail:** murga@ukr.net

**Сергиенко Сергей Николаевич** доцент, канд. техн. наук., каф. радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета

**Sergienko Sergey** associate professor, PhD of the Department of Radiophysics and Electronics of the Donbass State Technical University.

**Юрьев Сергей Александрович** ассит. каф. радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета.  
**E-mail:** ysa.dmmi@gmail.com

**Yuryev Sergey** as. of the Department of Radiophysics and Electronics of the Donbass State Technical University.  
**E-mail:** ysa.dmmi@gmail.com

**Мерончук Мария Андреевна** студент каф. радиофизики и электроники Донбасского государственного технического университета ЛНР  
**E-mail:** meronchuk.mari@mail.ru

**Meronchuk M.A.** student Department of Radiophysics and Electronics of the Donbass State Technical University.  
**E-mail:** meronchuk.mari@mail.ru

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

Статья подана 16.04.2019

УДК 533.901, 533.9.072

## О ВОЗМОЖНОСТИ КОНДЕНСАЦИИ КИСЛОРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ, ОБРАЗУЮЩЕМСЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ РАЗРЯДЕ

Громенко В.М., Харченко Е.И.

## POSSIBILITY OF OXYGEN CONDENSATION IN METASTABLE STATE OBTAINED AT SURFACE HIGH-VOLTAGE DISCHARGE

Gromenko V.M., Kharchenko E.I.

*В работе представлены экспериментальные данные оптических исследований послеразрядной плазмы, образующейся при поверхностном высоковольтном разряде на поверхности сапфира, рубина и других материалов. Высказано предположение, что кислород в возбужденном состоянии может образовывать конденсированную фазу с большой энергией связи.*

**Ключевые слова:** плазма, плазмиды, спектральный состав, метастабильное состояние, возбужденное состояние, разряд, конденсированная фаза.

В работе [1] сообщалось, что при высоковольтном разряде в воде образуются плазмиды, время высвечивания которых намного превышает время высвечивания идеальной плазмы. Анализ спектров свечения светящихся образований показал, что эти спектры принадлежат молекулам кислорода, содержащим не менее трех атомов кислорода, так как эти спектры не совпадают со спектрами  $O_2$ , которые хорошо изучены. Предполагая, что светящиеся образования состоят из молекул озона, имеющего симметрию  $C_{2v}$ , авторы провели теоретико-групповой анализ и сделали следующий вывод, что плазмиды состоят из конденсата кислорода в возбужденном метастабильном состоянии.

Настоящая работа посвящена выяснению, в какие структуры может организовываться кислород в возбужденном состоянии. Для ускорения процесса конденсации разряд в данной серии экспериментов производился вблизи поверхности (скользящий разряд) кристаллов с различной структурой, но с атомами, близкими по размерам к атомам кислорода (сапфир, рубин, кварц, а также NaCl и органическое стекло).

Разряд осуществлялся подключением к вольфрамовым электродам через управляемый разрядник конденсатора емкостью 0,025 мкФ, заряженного до 12 кВ. Длительность протекания тока составляла 6 мкс. Съемка плазмидов

проводилась электронно-оптическим преобразователем ЭП-13 с мультищелочным фотокатодом. Время экспонирования задавалось импульсным питанием ЭОПа.

В процессе исследования было установлено, что длительность свечения плазмидов составляет несколько миллисекунд и наибольшая интенсивность свечения наблюдается при разряде на поверхности рубина. На поверхности сапфира она в 2-3 раза меньше и на два порядка меньше при разряде на поверхности кварца и стекла. Очень маленькая интенсивность на поверхности галита и не наблюдается совсем на поверхности оргстекла. Фотографии такого свечения представлены на рис. 1 и 2. В первом случае съемка велась с направления перпендикулярного поверхности сапфира, а во втором вдоль поверхности.

Задержка съемки после окончания разряда 1 мс, время экспозиции 100 мкс, расстояние между электродами 3 мм. На фотографиях видно, что свечение исходит из слоя, близкого к поверхности и по площади большего, чем область, захватываемая факелом разряда.

Для выяснения природы плазмидов были сняты эмиссионные спектры. Съемка спектров производилась при помощи дифракционного монохроматора МУМ, вместо входной щели у которого располагался фотокатод электроннооптического преобразователя (ЭП-13), имеющего усиление по свету 200. Регистрация экрана ЭОП осуществлялась цифровой камерой OLYMPUS C-730. Спектральный состав излучения плазмидов, образующихся при скользящем разряде на поверхности сапфира, представлен на рис.1. Задержка начала съемки 1 мс после окончания разряда. На спектре видны две линии с  $\lambda_1 = 6929 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2 = 6944 \text{ \AA}$ . Отсутствие полос в спектрах указывает, что их излучают атомы, а не молекулы. Это, а также независимость спектров от

материала электродов позволяет сделать вывод, что излучение принадлежит атомам кислорода или азота, и переходы, отвечающие за излучение, должны быть запрещенными.



Рис.1. Светящаяся область при съемке перпендикулярно поверхности сапфира



Рис.2. Светящаяся область при съемке вдоль поверхности сапфира

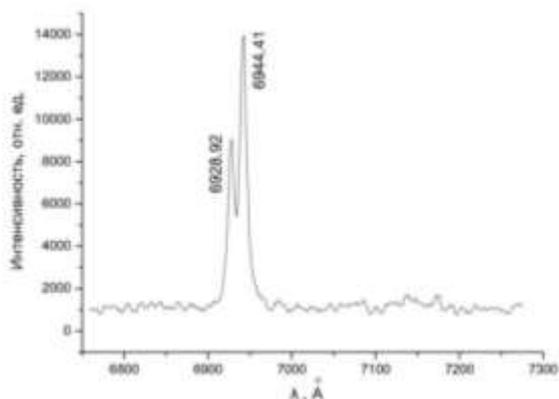


Рис. 3. Спектр свечения плазмоида на поверхности сапфира

Ширина наблюдаемых линий в несколько раз больше, чем ширины линий, снятых в газовом разряде, что указывает на то, что излучаемые атомы внедрены в конденсированную фазу.

У азота нет электронных уровней с необходимым расщеплением, при переходах между которыми может появиться такая пара линий в наблюдаемом диапазоне длин волн. У кислорода возможными переходами будут  $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$  и  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  [2].

Таким образом, можно сделать вывод, что кислород в возбужденном состоянии может образовывать конденсированную фазу, которую наблюдают как долгоживущие светящиеся объекты [3, 4].

**Литература**

1. Громенко В.М., Харченко Е.И. О возможности замораживания возбужденного состояния в некоторых соединениях кислорода. Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. №2(4).часть 1, 2017, с. 257-259.
2. Смирнов Б.М. Физика атома и иона. М.: Энергоатомиздат, 1986, 216 с.
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.

**Reference**

1. Gromenko V.M., Kharchenko E.I. O vozmozhnosti zamorazhivaniya vzbuzhdenного sostoyaniya v nekotoryh soedineniyah kisloroda. Vestnyk Luganskogo nationalnogo universitets imeni Vladimira Dalya. №2(4).chast' 1, 2017, s.257-259.
2. Smirnov B.M. Physica atoma i iona. M.:Energoatomizdat,1986, 216 s.
3. Shabanov G.D. Opticheskiye svoistva dolgozhivuschih svetiaschihsya obrazovaniy. Pis'ma v ZHTF,2002,tom 28, vyp. 4. ss. 81-86.
4. Protasevych E.T. Raznovidnosti svecheniya VCH razryada v zavisimosti ot vlazhnogo vozduha. Zhurnal technicheskoy physiki, 2005, t. 75, vyp. 7. s. 134-138.

**Gromenko V.M., Kharchenko E.I. POSSIBILITY OF OXYGEN CONDENSATION IN METASTABLE STATE OBTAINED AT SURFACE HIGH-VOLTAGE DISCHARGE**

*The experimental data of optical researches of post-discharge plasma, obtained at surface high-voltage discharge on sapphire, ruby and others surfaces have been presented in the article. There has been given an idea that oxygen in the excited state can form a condensed phase with high connection energy.*

**Key words:** plasma, plasmoids, spectral distribution, metastable state, excited state, discharge, condensed phase.

**Громенко Владимир Михайлович** – старший преподаватель кафедры физики Луганского национального университета имени Владимира Даля

**Email:** kaf\_fizkhim@mail.ru

**Харченко Евгений Иванович** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Луганского национального университета имени Владимира Даля

**E-mail:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Gromenko Vladimir Mikhailovich** - senior lecturer of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University.

**Email:** kaf\_fizkhim@mail.ru

**Kharchenko Evgenyi Ivanovich** – candidate of physical and mathematical sciences, associate Professor of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University.

**Email:** kharchenko\_ei@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 535.4

## КАЛИБРОВКА АПЕРТУРЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КРАЕВОЙ ДИФРАКЦИИ

Черных А.В., Кириченко Ю.А.

### APERTURE CALIBRATION IN THE STUDY OF EDGE DIFFRACTION

Chernykh A.V., Kirichenko J.A.

*При исследовании краевой дифракции пучка Куммера, содержащего оптические вихри, требуется точное определение положения апертуры в виде полубесконечного экрана с прямолинейным краем. При юстировке системы обеспечить совпадение начала отсчета позиции края и шкалы нониуса микрометра достаточно трудно. Предложен метод непрямого определения позиции края без необходимости внесения дополнительных элементов в экспериментальную схему дифракции. Обработана серия снимков, полученных при дифракции пучка Куммера единичного заряда на краю экрана в ближнем поле. Обнаружено проявление циркуляционных свойств дифрагированного оптического вихря по угловому смещению интенсивности. С помощью лазерного спекл-поля, окружающего основной пучок, найдены позиции края. Построена калибровочная зависимость этих позиций от величины поворота нониуса микрометра.*

**Ключевые слова:** дифракция, оптический вихрь, пучок Куммера.

**Введение.** Совокупности оптических вихрей (ОВ) формируют структурированные оптические поля, которые находятся в фокусе исследования современной оптики [1,2]. Их пространственная структура характеризуется линией с нулевой интенсивностью и сингулярностью фазы. Краевая дифракция оптических вихрей проявляет множество особенностей [3-7], таких как поперечная циркуляция энергии пучка, несимметричное проникновение света в область тени, нелинейная миграция фазовых дислокаций волнового фронта, образование диполей ОВ. Для исследования дифрагированного оптического поля и, в частности, регистрации быстропроходящих процессов генерации ОВ [7] необходимо определение точного положения полубесконечного экрана с прямолинейным краем относительно оси распространения пучка. Образование и последующая аннигиляция ОВ может происходить при смещении перекрытия на расстоянии порядка 5 мкм [7].

В качестве простого и легкодоступного способа в работе предложено использование распределения

интенсивности оптического поля в ближней зоне, а именно спекл-поле, окружающее пучок. Спекл-поле слабо подвержено влиянию дифракции и в ближней зоне имеет достаточную интенсивность для регистрации. Данный метод был применен при исследовании миграции ОВ в дальней зоне [8].

#### Изложение основного материала.

Экспериментальная установка состоит из нескольких элементов закрепленных на одной оптической скамье. Источником когерентного излучения выступает гелий-неоновый лазер мощностью 1,5 мВт с длиной волны  $\lambda=633$  нм и длиной Рэлея 27 см. На расстоянии 0,7 см от выходного окна лазера установлена дифракционная решетка с бифуркацией полос (расщеплением полос в виде «вилки»). Пучок Куммера, образованный в первом дифракционном максимуме решетки, частично перекрывается непрозрачным тонким краем полубесконечного экрана, расстояние между решеткой и дифракционным элементом составляет 9 см. Край экрана совершает движения перпендикулярные оси распространения пучка. Экран закреплен на подвижке, движение которой осуществляется микрометром. За экраном на расстоянии 1 см находится ПЗС камера без объектива, с оптическим фильтром HC-11. Размер матрицы камеры составляет 4,8x3,6 мм (768x576 пикселей), один пиксель матрицы – 6,25 мкм. Регистрируемая интенсивность измерена в относительных единицах от 0 до 255 с единичным шагом.

Основной идеей предлагаемого метода определения положения края является то, что в ближней оптической зоне помимо самого пучка мы можем наблюдать границу области тени и спекл-поля, которое не подвергается дифракции. На Рис.1 представлены несколько снимков распределения интенсивности дифрагированного поля, сделанных при последовательном повороте микрометра на 9 делений.

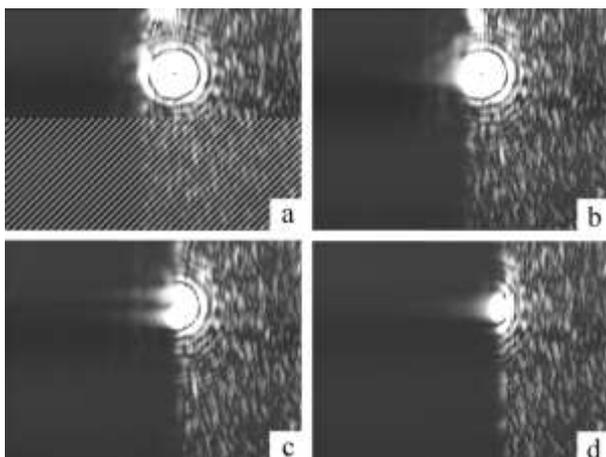


Рис.1. Распределение интенсивности дифрагированного поля для различных положений экрана

В качестве главной оси, вдоль которой распространяется пучок, была выбрана ось проходящая через сердцевину вихря – черная точка на Рис.1а. Проявление циркуляции светового потока происходит уже в ближнем поле. На Рис.1с видно, что поперечное распределение интенсивности пучка имеет поворот по часовой стрелке, который характерен для ОВ с положительным топологическим зарядом.

Размер пятна светящейся области в центре картины, образованной при дифракции, изменяется нелинейно в зависимости от величины перекрытия. Поэтому для определения положения края анализируется область (Рис.1а) под пучком Куммера. Заштрихованная область на Рис.1а была усреднена в каждом столбце матрицы данных, таким образом получен одномерный массив усреднённой интенсивности на всю ширину снимка в 768 элементов.

Для первого снимка (Рис.1а) зависимость усредненной интенсивности вдоль вертикальной оси от расстояния показана на Рис.2 жирной серой линией, а тонкой черной – одна из отдельных линий, участвующих в усреднении. Колебания интенсивности отдельных горизонтальных линий значительно больше, чем у усредненной интенсивности, и в правой части графика наблюдаем поле без какой-либо регулярности. Поэтому проведенное усреднение вполне уместно для сглаживания исследуемой «ступеньки» интенсивности.

Даже после усреднения интенсивности функция описывающая область (справа) спекл-поля остается скачкообразной. Предполагалось, что искомая область интенсивности за перекрытием будет иметь вид ступеньки, но аппроксимация этой функцией не дала удовлетворительного результата. Регистрируемому полю присуще дифракционное размытие, т.е. зоны освещенности и тени имеют плавный переход.

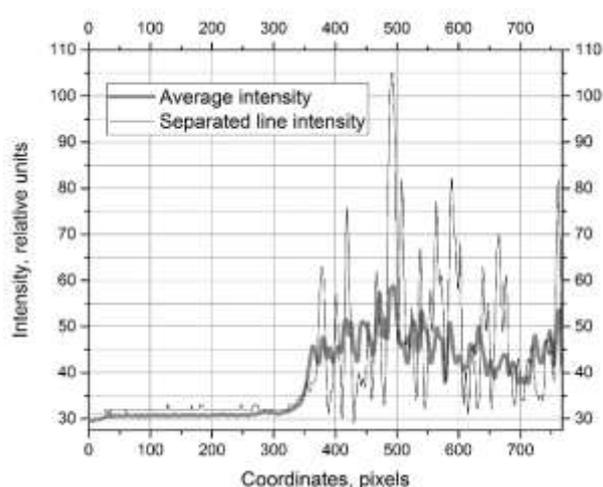


Рис.2. Распределения усредненной и отдельной интенсивностей.

Такой переход лучше описывается гладкой сигмоидальной функцией. Для аппроксимации перехода выбрана логистическая функция вида:

$$y = A_{\max} - \frac{A_{\max} - A_{\min}}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{\Delta x}\right)} \quad (1)$$

Величина  $y$  описывает интенсивность, а  $x$  – расстояние (в пикселях) от левого края матрицы. Координаты положения экрана будем считать совпадающими с центральной точкой  $x_0$  функции (1), в этой точке происходит перегиб и функция симметрична.

На рис.3 показана серой линией усредненная интенсивность первого распределения (рис. 1а), а ее аппроксимация к логистической функции (1) – черной.

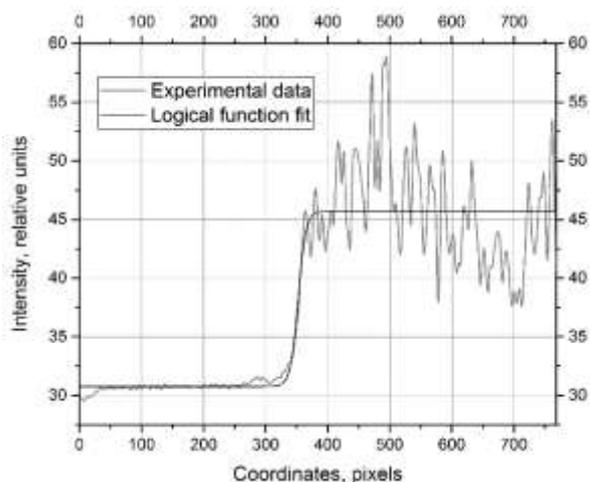


Рис.3. Зависимость усредненной интенсивности первого снимка от расстояния.

Аналогичная операция усреднения и аппроксимации была проведена для еще 24 снимков, полученных последовательным поворотом подвижки по одному делению шкалы микрометра. На Рис.4 показаны четыре отдельных распределения интенсивности для 1, 9, 17 и 25-го обработанных снимков по которым видно, что усредненная область спекл-поля в целом сохраняется. Все промежуточные распределения не отображены на Рис.4, т.к. они бы размыли график.

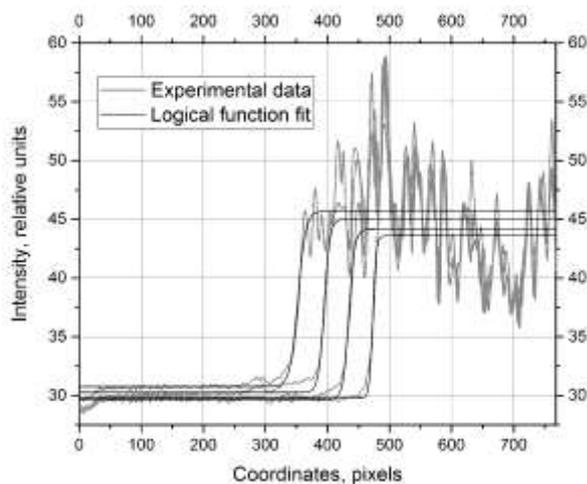


Рис.4. Зависимости усредненной интенсивности нескольких снимков от расстояния.

Нахождение всех аппроксимирующих функций выполняется программой по алгоритму Левенберга-Марквардта.

**Результаты исследований.** Собранная статистика данных позволяет построить график зависимости положения края от выбранного положения нониуса микрометра (Рис.5). Произведена аппроксимация калибровочной зависимости по линейной функции  $y = a \cdot x_0 + b$ .

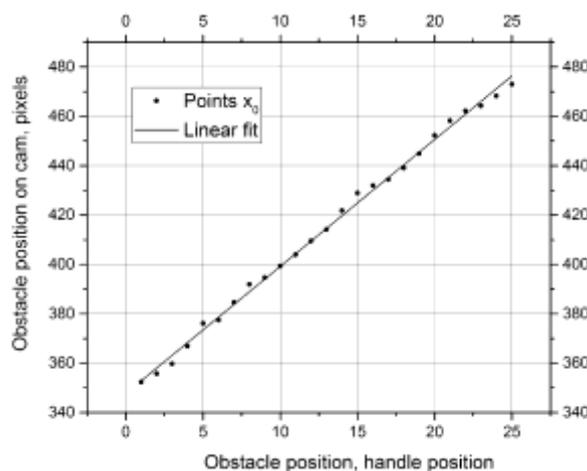


Рис.5. Калибровочная прямая положения края от шкалы ручки микрометра.

Найденные параметры линейной функции таковы:  $a = 5,142 \pm 0,057$ ,  $b = 347,78 \pm 0,85$ .

При сдвиге шкалы микрометра на одно деление, которое соответствует 10 мкм, происходит смещение экрана на  $5,142 \cdot 6,25 \text{ мкм} \approx 32,14 \text{ мкм}$ , т.е. коэффициент увеличения крепежной системы составляет 3,214. Расчеты соотношения радиуса движения экрана и нониуса дают коэффициент увеличения расстояния смещения около  $140 \text{ мм} / 48 \text{ мм} = 2,92 \pm 0,21$ . Относительная погрешность составляет 7%, что является приемлемым для лабораторных измерений. Погрешность главным образом обусловлена сложностью измерения длин в конструкции подвижки.

Ось пучка на камере находится на 440 пикселе, что соответствует по калибровочной прямой положению ручки микрометра на 17,9. Исчезновение ОВ происходит после 18 деления, что соответствует результатам расчетов.

Отклонения точек  $x_0$  от прямой могут быть вызваны вибрацией элементов системы, что заметно при регистрации пучка на больших дистанциях.

**Выводы.** Описанный метод предоставляет возможность непрямого определения положения края апертуры и без внесения дополнительных элементов в схему. Особенностью данного метода является использование спекл-поля, генерируемого самим лазером. Это поле очень слабо реагирует на прохождение через край экрана – распределение усредненной интенсивности в целом сохраняется для разных положений перекрытия. В то же время основной пучок Куммера проявляет дифракционные свойства в ближней зоне и испытывает поворот. Таким образом, мы имеем систему из двух связанных, но различно реагирующих на край, оптических излучений. Граница между областью тени и спекл-полем определена как центр аппроксимирующей логистической функции. Определены 25 положений края от шкалы нониуса, образующие линейную зависимость. Проведена аппроксимация данной зависимости и построена калибровочная прямая.

### Л и т е р а т у р а

1. Bliokh K.Y., Nori F. Transverse and longitudinal angular momenta of light // Physics Reports. – 2015. – Vol. 592. – P. 1-38.
2. Dennis M.R., O’Holleran K., Padgett M. J. Singular optics: optical vortices and polarization singularities // Prog. Opt. – 2009. – Vol. 53. – P. 293-364.
3. Marienko I.G., Vasnetsov M.V., Soskin M.S. Diffraction of optical vortices // Proc. SPIE. – 1999. – Vol. 3904. – P. 27-34.
4. Vasnetsov M.V., Marienko I.G., Soskin M.S. Self-reconstruction of an optical vortex // JETP Lett. – 2000. – Vol. 71. – P. 130-133.
5. Arlt J. Handedness and azimuthal energy flow of optical vortex beams // J. Mod. Opt. – 2003. – Vol. 50. – P. 1573-1580.
6. Bekshaev A.Ya., Mohammed K.A., Kurka I.A. Transverse energy circulation and the edge diffraction of an

optical-vortex beam // Appl. Opt. – 2014. – Vol. 53. – B27-B37.

7. Bekshaev A., Chernykh A., Khoroshun A., Mikhaylovskaya L. Localization and migration of phase singularities in the edge-diffracted optical-vortex beams // J. Opt. – 2016. – Vol. 18, 024011.

8. Chernykh A., Bekshaev A., Khoroshun A., Mikhaylovskaya L., Akhmerov A., Mohammed K.A. Edge diffraction of optical-vortex beams formed by means of the “fork” hologram // Proc. SPIE. – 2015. – Vol. 9809, 980902.

#### References

1. Bliokh K.Y., Nori F. Transverse and longitudinal angular momenta of light // Physics Reports. – 2015. – Vol. 592. – P. 1-38.

2. Dennis M.R., O’Holleran K., Padgett M. J. Singular optics: optical vortices and polarization singularities // Prog. Opt. – 2009. – Vol. 53. – P. 293-364.

3. Marienko I.G., Vasnetsov M.V., Soskin M.S. Diffraction of optical vortices // Proc. SPIE. – 1999. – Vol. 3904. – P. 27-34.

4. Vasnetsov M.V., Marienko I.G., Soskin M.S. Self-reconstruction of an optical vortex // JETP Lett. – 2000. – Vol. 71. – P. 130-133.

5. Arlt J. Handedness and azimuthal energy flow of optical vortex beams // J. Mod. Opt. – 2003. – Vol. 50. – P. 1573-1580.

6. Bekshaev A.Ya., Mohammed K.A., Kurka I.A. Transverse energy circulation and the edge diffraction of an optical-vortex beam // Appl. Opt. – 2014. – Vol. 53. – B27-B37.

7. Bekshaev A., Chernykh A., Khoroshun A., Mikhaylovskaya L. Localization and migration of phase singularities in the edge-diffracted optical-vortex beams // J. Opt. – 2016. – Vol. 18, 024011.

8. Chernykh A., Bekshaev A., Khoroshun A., Mikhaylovskaya L., Akhmerov A., Mohammed K.A. Edge diffraction of optical-vortex beams formed by means of the “fork” hologram // Proc. SPIE. – 2015. – Vol. 9809, 980902.

**Chernykh A.V., Kirichenko J.A.**

#### APERTURE CALIBRATION IN THE STUDY OF EDGE DIFFRACTION

*The accurate determination of the position of the aperture in the form of a semi-infinite screen with a straight*

*edge is required in studying the edge diffraction of a Kummer beam containing optical vortices. When aligning the system, it is quite difficult to provide the origins coincidence of the position of the edge and the scale of the micrometer nonius. A method for indirect determination of the edge position without the need to using additional elements to the experimental diffraction scheme is proposed. A series of images obtained during the edge diffraction of a Kummer single-charge beam in the near field was processed. The manifestation of the circulation properties of a diffracted optical vortex has been found as an angular displacement of intensity. Edge positions have been found with the help of a laser speckle field surrounding the main beam. The calibration dependence of these positions on the magnitude of the rotation of the nonius micrometer is constructed.*

**Key words:** diffraction, optical vortex, Kummer beam.

**Черных Алексей Викторович** старший преподаватель кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** chernikh.a@gmail.com

**Кириченко Юлия Анатольевна** старший преподаватель кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

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

**Chernykh Aleksey Viktorovich** senior lecturer of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University

**E-mail:** chernikh.a@gmail.com

**Kirichenko Julia Anatolyevna** senior lecturer of the chair of physics of Lugansk Vladimir Dahl National University

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

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

*Статья подана 17.04.2019*

УДК: 504.062.2+504.062.4+504.7

## РАНЖИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ РЕАЛИЗАЦИИ В ДОНБАССЕ ТЕХНОЛОГИЙ УЛАВЛИВАНИЯ, ТРАНСПОРТИРОВКИ И ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Юрченко В.В.

## RANKING OF ECOLOGICAL RISKS OF IMPLEMENTATION IN DONBASS OF THE TECHNOLOGY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE, TRANSPORTATION AND GEOLOGICAL STORAGE

Yurchenko V.V.

*Смягчение последствий глобального изменения климата возможно путем реализации технологий улавливания, транспортирования и геологического хранения диоксида углерода. Донбасс выделяется среди остальных регионов Европы наличием большого количества источников эмиссии диоксида углерода и других парниковых газов, готовой инфраструктуры транспортировки различных газов, а также самым большим потенциалом геологического накопления сверхкритического диоксида углерода.*

*Выполнено ранжирование экологических рисков как кластеров источников эмиссии диоксида углерода, так и перспективных участков его геологического хранения с учетом логистических, демографических и геологических факторов реализации низкоуглеродных технологий в Донбассе. Определены наиболее эффективные направления транспортировки диоксида углерода от источников его эмиссии к участкам его долговременного хранения.*

**Ключевые слова:** изменение климата, диоксид углерода, эмиссия, улавливание, транспортировка, геологическое хранение, экологические риски.

**Введение.** В настоящее время уже происходят реальные изменения климата, главной причиной которых является антропогенные выбросы парниковых газов и в наибольшей степени выбросы диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) из стационарных источников. Это было обосновано и намечены пути решения возникающих проблем еще в первых докладах Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) [1]. Такие же тенденции и перспективы глобального развития подтверждаются и в настоящее время в последних докладах МГЭИК и в докладах других компетентных международных организаций [2].

После проведения тщательных экономических исследований проблем, возникающих в связи с изменениями климата, были сделаны выводы о целесообразности интенсивного внедрения новых технологий улавливания, транспортирования и

геологического хранения  $\text{CO}_2$  (УТГХ- $\text{CO}_2$ ) в энергетику всех стран мира в качестве основного инструмента противодействия процессам глобального изменения климата, которые уже происходят [3, 4].

Технологии УТГХ- $\text{CO}_2$  сейчас уже разрабатываются и внедряются в исследовательских, пилотных и промышленных масштабах, а также определены перспективы их развития до 2050 года, когда использование технологий УТГХ- $\text{CO}_2$  позволит вместо увеличения эмиссии  $\text{CO}_2$  к 2050 году на 130% по сравнению с уровнем 2005 года достичь уменьшения эмиссии  $\text{CO}_2$  до 50% [5-7].

Как обосновано в Докладе МГЭИК [5] смягчение последствий глобального изменения климата возможно путем широкомасштабной реализации технологий УТГХ- $\text{CO}_2$ . Донбасс выделяется среди остальных регионов Европы наличием большого количества источников эмиссии диоксида углерода и других парниковых газов, готовой инфраструктуры транспортировки различных газов, а также самым большим потенциалом (рис. 1) геологического накопления сверхкритического  $\text{CO}_2$  [8]. Определены возможные направления транспортировки  $\text{CO}_2$  по имеющимся магистральным и распределительным трубопроводам от источников его эмиссии к участкам его долговременного хранения [9, 10].

Целью данного исследования является ранжирование экологических рисков как кластеров источников эмиссии  $\text{CO}_2$ , так и перспективных участков его геологического хранения с учетом логистических, демографических и геологических факторов реализации низкоуглеродных технологий в Донбассе.

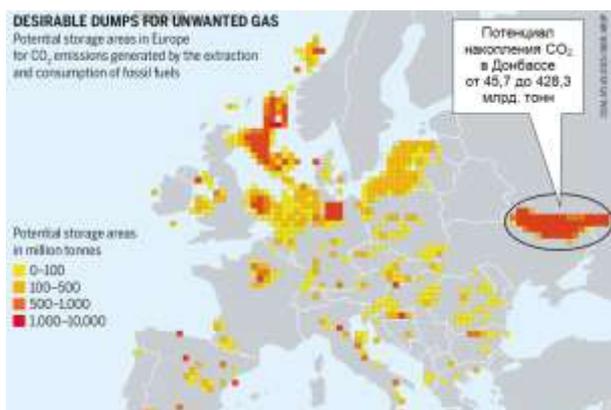


Рис. 1. Локализация потенциала накопления CO<sub>2</sub> в Европе [8]

**Основные объекты исследования.** На основе разработанной географической информационной системы (ГИС), которая охватывает территорию Днепропетровской, Донецкой, Запорожской, Луганской и Харьковской областей Украины [11] и содержит слой источников эмиссии CO<sub>2</sub>, которые представлены 12 угольными тепловыми электростанциями (маркер 1 на рис. 2), 13 металлургическими заводами (2), 14 коксохимическими заводами (3), 1 газовой теплоэлектроцентралью (4), 3 химическими заводами (5), 8 цементными заводами (6) и 39 действующими угольными шахтами (7). При этом, размер маркера соответствует пяти значениям годового объема выбросов CO<sub>2</sub>: от 1 Мт и менее до 10 Мт и более.

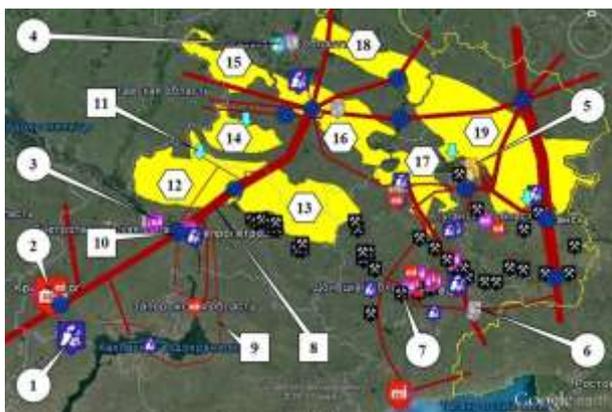


Рис. 2. Инфраструктура реализации технологии УТГХ-CO<sub>2</sub> в Донбассе [11]

Эта ГИС также содержит слой с элементами существующей на этих территориях газотранспортной системы, которые могут быть использованы для транспортировки CO<sub>2</sub> и содержат магистральные газопроводы (8), распределительные газопроводы (9), компрессорные станции (10) и подземные газовые хранилища (11). Анализ геологических структур [9] этих территорий с учетом демографических факторов позволил

дополнить ГИС слоем из 8 перспективных участков (12-19 на рис. 2) геологического хранения сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Вероятные утечки CO<sub>2</sub> при процессах улавливания на источниках эмиссии CO<sub>2</sub> и при транспортировке как по старым обычным трубам высокого давления, так и по новым специальным трубопроводам для жидкого CO<sub>2</sub>, будут иметь локальный аварийный характер и должны быстро устраняться. То есть существенного влияния на окружающую среду не будет происходить. А утечки CO<sub>2</sub> из геологических хранилищ могут оказывать значительное негативное воздействие как на человека, так и на окружающую среду.

Теперь рассмотрим конкретные параметры отдельных перспективных участков для геологического хранения CO<sub>2</sub>.

Участок № 1 (рис. 3) включает в себя полностью территорию Царичанский район Днепропетровской области, а также частично территории Магдалиновского, Новомосковского и Петриковского районов Днепропетровской области. Общая площадь этого участка составляет 4490 км<sup>2</sup> и на этой территории проживают 140878 человек.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Перещепино - 10150 человек; Царичанка - 7839 человек; Магдалиновка - 6493 человека.

Территория города Новомосковска с населением 70629 человек находится на границе данного участка и исключена из его общей площади.

В северной части этого участка находится действующее подземное хранилище газа (ПХГ) «Пролетарка», на базе которого можно организовать подземное хранилище CO<sub>2</sub> в соответствии с условиями его долговременного хранения.

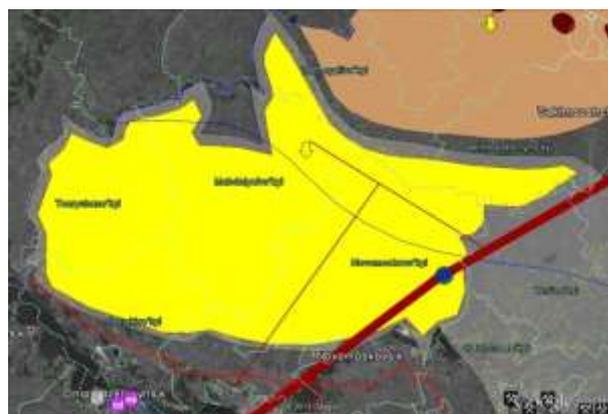


Рис. 3. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 1

Участок № 2 (рис. 4) включает в себя частично территории Зачепиловского, Сахновщинского, Кегичевского и Красноградского районов Харьковской области. При этом общая площадь

участка будет 2336 км<sup>2</sup>, где проживает 68340 человек.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Сахновщина - 8625 человек; Кегичевка - 6539 человек; Зачепиловка - 4409 человек.

Территория города Краснограда с населением 22 444 человек находится на границе данного участка вблизи нескольких девонских соляных штоков и исключена из его общей площади.

В северной части участка расположено действующее ПХГ «Кегичевка».

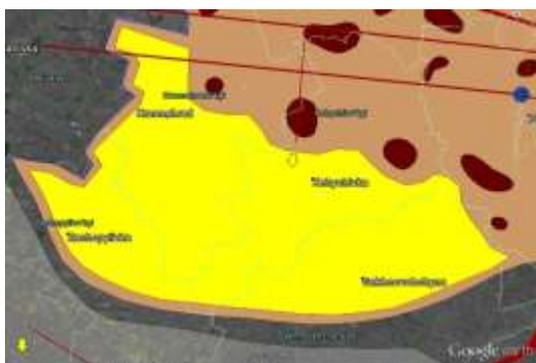


Рис. 4. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 2

Участок № 3 (рис. 5) включает в себя полностью территорию Юрьевского района Днепропетровской области, а также части территорий Близнюковского, Павлоградского, Петропавловского и Межевского районов Днепропетровской области, Лозовского района Харьковской области и Александровского района Донецкой области. Общая площадь этого участка составляет 4749 км<sup>2</sup> с населением 97324 человека.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Петропавловка - 9177 человек; Близнюки - 4939 человек; Вербки - 3822 человека.

Территория города Лозовая с населением 71100 человек находится на границе данного участка и исключена из его общей площади. Территория городов Белозерское (население 16214 человек) и Доброполье Донецкой области, а также города Павлоград (118800) и Терновка (29226) Днепропетровской области исключены из площади участка в связи с большим количеством действующих угольных шахт вблизи этих городов.

Участок № 4 (рис. 6) содержит полностью территорию Коломакского района Харьковской области и части территорий Краснокутского, Валковского, Нововодолажского и Красноградского районов Харьковской области. Общая площадь этого участка будет 1808 км<sup>2</sup> с проживающим населением в 58510 человек.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Новая Водолага - 13538

человек; Валки - 10381 человек; Краснокутск - 8008 человек.

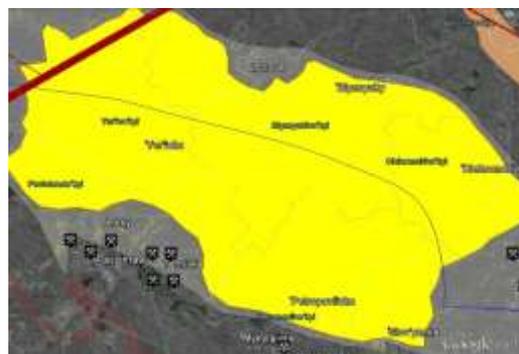


Рис. 5. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 3

Территории вблизи нескольких девонских соляных штоков исключены из этого участка.

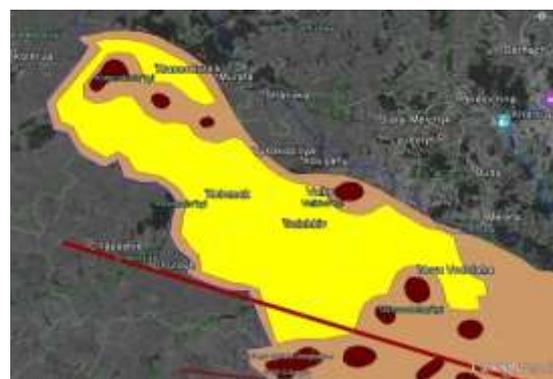


Рис. 6. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 4

Участок № 5 (рис. 7) содержит части территорий Змиевского, Балаклейского и Изюмского районов Харьковской области. Площадь этого участка равна 3693 км<sup>2</sup>, а проживающее на нем население составляет 132850 человек.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Изюм - 52030 человек; Балаклея - 32117 человек; Змиев - 16978 человек. Также исключены из этого участка территории расположенные вблизи девонских соляных штоков.

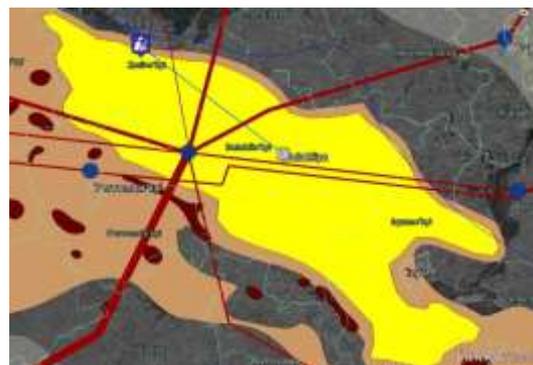


Рис. 7. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 5

Участок № 6 (рис. 8) состоит из части территорий Харьковского, Сугуевского, Волчанского, Печенежского, Шевченковского, Великобурлукского, Купянского и Двуречанского районов Харьковской области. Общая площадь этого участка составляет 3661 км<sup>2</sup>, на которой проживает 119251 человек.



Рис. 8. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 6

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Купянск – 30900 человек; Печенеги – 6033 человек; Двуречная – 4410 человек.

Участок № 7 (рис. 9) состоит из части территорий Артемовского, Краснолиманского и Славянского районов Донецкой области. Общая площадь этого участка без учета территорий крупнейших городов составляет 2626 км<sup>2</sup> с населением в 67572 человека.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Краматорск – 164283 человека; Славянск – 117994 человека; Артемовск – 77620 человек; Красный Лиман – 23307 человек; Соледар – 13151 человек; Сиверск – 12608 человек.

Кроме того на этом участке имеется множество заброшенных скважин и пустот, оставшихся после камерно-этажной разработки пластов каменной соли с использованием технологии глубинного выщелачивания.

А на северо-западной части этого участка находятся несколько девонских соляных штоков, что ограничивает возможности использования площадей этого участка.

Участок № 8 (рис. 10) состоит из полных территорий Новоайдарского, Станично-Луганского, Сватовского и Славяносербского районов, а также из части территорий Белокуракинского, Беловодского, Кременского, Новопсковского, Старобельского и Троицкого районов Луганской области. Общая площадь этого участка составляет 10522 км<sup>2</sup> с населением 263062 человек.

Крупнейшие населенные пункты, расположенные на участке: Сватово – 18417; Станица Луганская – 14543; Славяносербск – 9127;

Новоайдар – 9070; Белокуракино – 7969; Беловодск – 5000.

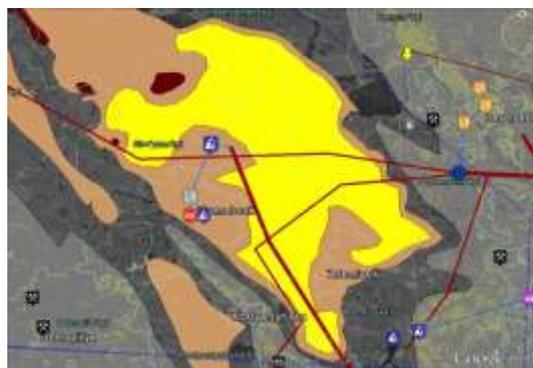


Рис. 9. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 7

На западной и южной стороне этого участка расположены законсервированные ПХГ «Краснопоповское» и «Вергунское», которые могут быть использованы на первоначальных этапах экспериментального закачивания CO<sub>2</sub> в геологические хранилища ранее эксплуатируемые для природного газа.



Рис. 10. Локализация перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub> № 8

Выше были представлены 8 участков для геологического хранения CO<sub>2</sub>, которые расположены на территориях различных областей восточной Украины и имеют разные демографические особенности. Для выбора приоритетного участка для пилотного внедрения технологий УТГХ-CO<sub>2</sub> необходимо учитывать как емкостные характеристики участков, так и их удаленность от кластеров источников CO<sub>2</sub>, плотность населения, проживающего на территории этих участков и вблизи него, а также другие косвенные параметры.

**Методика исследования.** Ранжирование вышеуказанных перспективных участков геологического хранения CO<sub>2</sub> можно выполнить методом Мультикритериального анализа (Multi-Criteria Analysis – MCA) [12] на основании данных, приведенных в Табл. 1 и 3, а также весовыми коэффициентами из Табл. 2 и 4.

При проведении этого ранжирования был использован МСА, основанный на методе расстояний, который позволяет учитывать не только абсолютные величины показателей каждого участка, но и степень их близости или дальности до показателей участка-эталона по данному показателю. Для этого необходимо параметры сравниваемых участков выразить в долях соответствующих параметров участка-эталона, взятого за единицу.

Для этого по каждому показателю  $X_{ij}$  (в каждом столбце Табл. 1 или Табл. 3) определяется наилучший элемент, который принимается за 1. Если наилучшим является максимальный, то затем все элементы этого столбца делятся на него, т.е. эталонный элемент:

$$X_{ij}^{\max} = X_{ij} / \max X_{ij} , \tag{1}$$

где  $i$  - номер параметра,  $j$  - номер участка.

Если наилучшим элементом является минимальное значение, то шкалу расчетов меняют таким образом, чтобы наименьшему результату соответствовала наибольшая сумма показателей, т.е. минимальный элемент делят на все остальные:

$$X_{ij}^{\min} = \min X_{ij} / X_{ij} . \tag{2}$$

Таким образом, создается матрица стандартизированных показателей, в которой наименее удаленный от точки эталона объект получает наивысшую оценку, т.е. чем меньше расстояние от эталона, тем лучше участок. Так как отдельные аспекты участков или кластеров могут оказывать неодинаковое влияние на эффективность участка или кластеров, то значимость показателей, составляющих матрицу, различна, и тогда каждому показателю  $X_{ij}^n$  ( $n = \max V \min$ ) присваивается весовой коэффициент ( $K_i$ ), который определяется экспертным путем. Тогда рейтинговая оценка определяется по формуле:

$$R_j = \sqrt{\sum_i K_i (X_{ij}^n)^2} . \tag{3}$$

Аналогичная методика используется и для ранжирования 10 кластеров источников эмиссии  $CO_2$ , которые состоят из близкорасположенных промышленных и энергетических предприятий [10, 11] и условно могут быть названы следующими названиями: Кластер № 1 (Криворожский); № 2 (Запорожский); № 3 (Днепропетровский); № 4 (Мариупольский); № 5 (Донецкий); № 6 (Луганский); № 7 (Углегорский); № 8 (Северодонецкий); № 9 (Славянский); № 10 (Харьковский).

### Результаты исследований

Таблица 1  
Параметры перспективных участков геологического хранения  $CO_2$

№ участка	Площадь участка (км <sup>2</sup> ) (ранг)	Количество человек, проживающих на участке (чел.) (ранг)	Средняя плотность населения на участке (чел./км <sup>2</sup> ) (ранг)	Количество населения крупных населенных пунктов на участке (ранг)	Итоговый рейтинг (место)
1	4490 (3)	140878 (7)	31,4 (5)	24482 (2)	<b>0,596 (4)</b>
2	2336 (7)	68340 (3)	29,2 (4)	19573 (1)	<b>0,707 (2)</b>
3	4749 (2)	97324 (4)	20,5 (1)	97565 (6)	<b>0,620 (3)</b>
4	1808 (8)	58510 (1)	32,4 (6)	35771 (3)	<b>0,579 (5)</b>
5	3693 (4)	132850 (6)	36,0 (8)	136538 (7)	<b>0,397 (8)</b>
6	3661 (5)	119251 (5)	32,6 (7)	45416 (4)	<b>0,472 (7)</b>
7	2626 (6)	67572 (2)	25,7 (3)	414099 (8)	<b>0,542 (6)</b>
8	10522 (1)	263062 (8)	25,0 (2)	64126 (5)	<b>0,740 (1)</b>

Таблица 2

Весовые коэффициенты параметров участков хранения  $CO_2$

№ п/п	Показатели	Весовые коэффициенты
1	Площадь перспективного участка геологического хранения $CO_2$	0,35
2	Количество человек, проживающих на перспективном участке геологического хранения $CO_2$	0,15
3	Средняя плотность населения на перспективного участка геологического хранения $CO_2$	0,25
4	Количество населения крупных населенных пунктов на перспективном участке геологического хранения $CO_2$	0,25

Таблица 3

Параметры кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>

№ кластера	Объем эмиссии CO <sub>2</sub> (Мт/год) (ранг)	Количество предприятий с улавливанием CO <sub>2</sub> (ед.) (ранг)	Длина дополнительных трубопроводов (км) (ранг)	Расстояние до ближайшего участка (км) (№ участка) (ранг)	Итоговый рейтинг (место)
1	23,576 (1)	5 (3)	75,3 (7)	174 (1) (9)	<b>0,667 (2)</b>
2	5,673 (6)	2 (9)	62,0 (5)	136 (1) (8)	<b>0,409 (7)</b>
3	5,508 (7)	7 (2)	63,2 (6)	47 (1) (4)	<b>0,318 (10)</b>
4	14,927 (3)	3 (7)	91,4 (8)	194 (7) (10)	<b>0,473 (6)</b>
5	17,930 (2)	16 (1)	199,4 (10)	89 (7) (7)	<b>0,496 (5)</b>
6	5,321 (8)	2 (10)	25,6 (3)	77 (8) (6)	<b>0,605 (4)</b>
7	2,694 (10)	4 (6)	47,3 (4)	66 (7) (5)	<b>0,338 (9)</b>
8	4,030 (9)	3 (8)	22,6 (1)	39 (8) (2)	<b>0,635 (3)</b>
9	5,722 (5)	4 (5)	25,5 (2)	19 (7) (1)	<b>0,696 (1)</b>
10	10,782 (4)	5 (4)	94,7 (9)	46 (5) (3)	<b>0,387 (8)</b>

Таблица 4

Весовые коэффициенты показателей кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>

№ п/п	Показатели	Весовые коэффициенты
1	Объем эмиссии CO <sub>2</sub> из источников антропогенного характера	0,4
2	Количество промышленных и энергетических предприятий с установками улавливанием CO <sub>2</sub>	0,1
3	Длина дополнительных трубопроводов по перекачке CO <sub>2</sub> высокого давления	0,3
4	Расстояние от кластера источников CO <sub>2</sub> до ближайшего перспективного участка геологического хранения CO <sub>2</sub>	0,2

По результатам итогового ранжирования с учетом параметров Табл. 1 и весовых коэффициентов получаем следующее распределение мест перспективных участков для геологического хранения CO<sub>2</sub>:

- 1 место: Участок № 8 (маркер 19 на рис. 2);
- 2 место: Участок № 2 (14);
- 3 место: Участок № 3 (13);
- 4 место: Участок № 1 (12);
- 5 место: Участок № 4 (15);
- 6 место: Участок № 7 (17);
- 7 место: Участок № 6 (18);
- 8 место: Участок № 5 (16).

Аналогичным образом можно выполнить ранжирование и кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>, которые подробно описаны в Рекомендациях по внедрению [10], где проанализированы большинство промышленных и энергетических предприятий Донбасса. При этом основные параметры кластеров показаны в Табл. 3.

По результатам итогового ранжирования получаем следующее распределение мест кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>:

- 1 место: Кластер № 9 (Славянский);
- 2 место: Кластер № 1 (Криворожский);
- 3 место: Кластер № 8 (Северодонецкий);
- 4 место: Кластер № 6 (Луганский);
- 5 место: Кластер № 5 (Донецкий);
- 6 место: Кластер № 4 (Мариупольский);
- 7 место: Кластер № 2 (Запорожский);
- 8 место: Кластер № 10 (Харьковский);
- 9 место: Кластер № 7 (Углегорский);

10 место: Кластер № 3 (Днепропетровский).

**Выводы.** Создана ГИС со слоями источников эмиссии CO<sub>2</sub>, газотранспортной системы и перспективных участков геологического хранения CO<sub>2</sub>, которая охватывает территорию Донбасса и близлежащих регионов и содержит информацию о геологии, экономике и демографии местности.

Используя метод МСА был определен рейтинг перспективных участков геологического хранения CO<sub>2</sub> с учетом ряда критериев (площадь участка; количество человек, проживающих на участке; средняя плотность населения на участке; численность населения крупных населенных пунктов, расположенных вблизи участка): 1 место занял участок № 8 с маркером 19 на рис. 2 с полезной площадью = 10522 км<sup>2</sup>; 2 место – участок № 2 (14) = 2336; 3 место – участок № 3 (13) = 4749; 4 место – участок № 1 (12) = 4490; 5 место – участок № 4 (15) = 1808; 6 место – участок № 7 (17) = 3661; 7 место – участок № 6 (18) = 2626; 8 место – участок № 5 (16) = 3693.

Аналогичным методом и учитывая для конкретных кластеров источников выбросов CO<sub>2</sub> ряд критериев (годовой объем эмиссии CO<sub>2</sub>, количество предприятий с оборудованием для улавливания CO<sub>2</sub>, длина необходимых дополнительных трубопроводов для CO<sub>2</sub>, расстояние от кластера до ближайшего перспективного участка геологического хранения CO<sub>2</sub>) был определен рейтинг кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>: 1 место имеет Славянский кластер с годовым объемом эмиссии CO<sub>2</sub> = 5.722 Мт; 2 –

Криворожский = 23.576; 3 – Северодонецкий = 4.030; 4 – Луганский = 5.321; 5 – Донецкий = 17.930; 6 – Мариупольский = 14.927; 7 – Запорожский = 5.673; 8 – Харьковский = 10.782; 9 – Угледорский = 2.694; 10 – Днепропетровский = 5.508.

Локализация границ перспективных участков геологического хранения CO<sub>2</sub> выполнена как с учетом геологических факторов, так и географических и демографических особенностей территорий участков и близкорасположенных населенных пунктов, а локализация кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub> определялась из логистических возможностей.

Ранжирование кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub> и перспективных участков геологического хранения CO<sub>2</sub> будет способствовать созданию пилотного проекта по реализации на Донбассе технологий УТГХ-CO<sub>2</sub>

Предлагаемая инфраструктура кластеров источников эмиссии CO<sub>2</sub>, трубопроводов для его транспортировки и участков для его хранения позволит уменьшить выбросы CO<sub>2</sub> на предприятиях промышленного и энергетического секторов экономики, а также смягчить последствия глобального изменения климата.

### Л и т е р а т у р а

1. Climate Change: The IPCC Response Strategies. – World Meteorological Organization / United Nations Environment Program: Intergovernmental Panel on Climate Change, 1990. – 332 p.
2. Доклад о мировом развитии – 2010: Развитие и изменение климата. – Международный банк реконструкции и развития / Всемирный банк, 2010. – 40 с.
3. Stern, N. The Economics of Climate Change: The Stern Review. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. – 662 p.
4. Impact of the financial crisis on carbon economics: Version 2.1 of the Global Greenhouse Gas Abatement Cost Curve. – McKinsey & Company, 2010. – 14 p.
5. Специальный доклад Межправительственной группы экспертов по изменению климата – Улавливание и хранение двуокиси углерода / Резюме для лиц, определяющих политику и Техническое резюме. – МГЭИК, 2005. – 58 с.
6. Обзор технологий улавливания и хранения углерода: возможности, препятствия, экономические аспекты и роль, рекомендуемая для ЕЭК ООН. – Организация объединенных наций / Европейская экономическая комиссия / Комитет по устойчивой энергетике (ECE/ENERGY), 2006. – 27 с.
7. Technology Roadmap – Carbon capture and storage. – International Energy Agency, 2010. – 52 p.
8. COAL ATLAS: Facts and figures on a fossil fuel – 2015, Heinrich Boll Foundation, Berlin, Germany, and Friends of the Earth International, London, UK. – Second English edition, March 2017. – 56 p.
9. Низко-углеродные возможности для промышленных регионов Украины: монография / Н. С. Шеставин [и др.]. – Дружковка: Юго-Восток, 2015. – 239 с.
10. Шеставин, М. С. Рекомендації з впровадження технологій уловлювання і зберігання діоксиду вуглецю на

сході України: наукове видання / М. С. Шеставин, В. В. Осетров, В. В. Юрченко. – Дружківка: Юго-Восток, 2015. – 48 с.

11. Недопекин, В. Ф. Анализ рисков адаптации на Донбассе технологий улавливания и хранения диоксида углерода / В. Ф. Недопекин, Н. С. Шеставин // Безопасность в техносфере: сборник статей / науч. ред. В. М. Колодкин. – Вып. 10. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2016. – С. 105-111.

12. ГОСТ Р ИСО/МЭК 31010 – 2011: Менеджмент риска – Методы оценки риска (ISO/IEC 31010:2009 – Risk management – Risk assessment techniques). – Москва: Стандартинформ, 2012, 74 с.

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

1. Climate Change: The IPCC Response Strategies. – World Meteorological Organization / United Nations Environment Program: Intergovernmental Panel on Climate Change, 1990. – 332 p.
2. Doklad o mirovom razvitii – 2010: Razvitie i izmenenie klimata. – Mezhdunarodnyj bank rekonstrukcii i razvitija / Vsemirnyj bank, 2010. – 40 s.
3. Stern, N. The Economics of Climate Change: The Stern Review. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. – 662 p.
4. Impact of the financial crisis on carbon economics: Version 2.1 of the Global Greenhouse Gas Abatement Cost Curve. – McKinsey & Company, 2010. – 14 p.
5. Special'nyj doklad Mezhpriavitel'stvennoj grupy jekspertov po izmeneniju klimata – Ulavlivanie i hranenie dvoukisi ugleroda / Rezjume dlja lic, opredelajushhh politiku i Tehnicheskoe rezjume. – MGJeIK, 2005. – 58 s.
6. Obzor tehnologij ulavlivanija i hranenija ugleroda: vozmozhnosti, prepjatstvija, jekonomicheskie aspekty i rol', rekomenduemaja dlja EJeK OON. – Organizacija ob#edinennyh nacij / Evropejskaja jekonomicheskaja komissija / Komitet po ustojchivoj jenergetike (ECE/ENERGY/2006/5), 2006. – 27 s.
7. Technology Roadmap – Carbon capture and storage. – International Energy Agency, 2010. – 52 p.
8. COAL ATLAS: Facts and figures on a fossil fuel – 2015, Heinrich Boll Foundation, Berlin, Germany, and Friends of the Earth International, London, UK. – Second English edition, March 2017. – 56 p.
9. Nizko-uglerodnye vozmozhnosti dlja industrial'nyh regionov Ukrainy: monografija / N. S. Shestavin [i dr.]. – Druzhkovka: Jugo-Vostok, 2015. – 239 s.
10. Shestavin, M. S. Rekomendacii z vprovadzhenija tehnologij ulovljuvanija i zberigannja dioksidu vuglecju na shodi Ukraini: naukove vidannja / M. S. Shestavin, V. V. Osetrov, V. V. Jurchenko. – Druzhkivka: Jugo-Vostok, 2015. – 48 s.
11. Nedopekin, V. F. Analiz riskov adaptacii na Donbasse tehnologij ulavlivanija i hranenija dioksida ugleroda / V. F. Nedopekin, N. S. Shestavin // Bezopasnost' v tehnosfere: sbornik statej / nauch. red. V. M. Kolodkin. – Vyp. 10. – Izhevsk: Institut komp'juternyh issledovanij, 2016. – S. 105-111.
12. GOST R ISO/MJeK 31010 – 2011: Menedzhment riska – Metody ocenki riska (ISO/IEC 31010:2009 – Risk management – Risk assessment techniques). – Moskva: Standartinform, 2012, 74 s.

Yurchenko V.V.

**RANKING OF ECOLOGICAL RISKS OF IMPLEMENTATION IN DONBASS OF THE**

**TECHNOLOGY OF CARBON DIOXIDE CAPTURE, TRANSPORTATION AND GEOLOGICAL STORAGE**

*Mitigating the effects of global climate change is possible through the implementation of carbon dioxide capture, transportation and geological storage technologies. Donbass is distinguished among the rest of Europe by the presence of a large number of sources of emissions of carbon dioxide and other greenhouse gases, a ready infrastructure for the transportation of various gases, as well as the greatest potential geological accumulation of supercritical carbon dioxide.*

*Environmental risks were ranked as clusters of sources of carbon dioxide emissions, as well as promising areas of its geological storage, taking into account logistical, demographic and geological factors for the implementation of low-carbon technologies in the Donbass. The most effective directions for the transportation of carbon dioxide from its emission sources to long-term storage sites have been determined.*

*The localization of the boundaries of promising areas for the geological storage of carbon dioxide has been carried out taking into account both geological factors and geographical and demographic features of the territories of the sites. Ranking clusters of carbon dioxide emission sources and promising areas of geological storage of carbon dioxide will contribute to the creation of a pilot project for the*

*implementation in Donbass of technologies for capturing, transporting and geological storage of carbon dioxide.*

*The proposed infrastructure for the implementation of this project will reduce emissions greenhouse gas emissions at enterprises of the industrial and energy sectors of the economy, as well as mitigate the effects of global climate change.*

**Key words:** *climate change, carbon dioxide, emission, capture, transportation, geological storage, environmental risks.*

**Юрченко Виктория Владимировна**, инженер, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет», г. Донецк  
**E-mail:** vika.yurchenko.donnu@mail.ru

**Yurchenko Viktoria Vladimirovna**, Engineer, State Educational Establishment of Higher Professional Education "Donetsk National University", Donetsk  
**E-mail:** vika.yurchenko.donnu@mail.ru

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

*Статья подана 20.03.2019 года*

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

УДК 373.5.016

**ДОМАШНИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ****Безверхний А.Л.****HOME LABORATORY WORKS****Bezverhniy 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, стр. 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. 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» [2]. [3]. 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, позволяю 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 навыком 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. Такая организация обучения соответствует метапредметному подходу в школьном образовании. Примеры лабораторных работ исследовательского характера были приведены в работе [4].

Мы предлагаем дополнить эту систему домашними лабораторными работами. Среди работ, которые выполняют учащиеся ГУ «ЛЮУ - СШ №1 имени профессора Льва Михайловича Лоповка» города Луганска, есть работы, названия которых прописаны в Примерных программах ЛНР. Их выполнение является обязательным для всех учащихся. Есть также дополнительные работы, которые выполняются учащимися в качестве домашних заданий или по желанию. Все перечисленные выше требования к лабораторным работам распространяются и на домашние лабораторные работы, включая требования к оформлению, которое, как правило, может быть вариативным. Мы считаем, что домашние лабораторные работы позволяют значительно расширить возможности физического эксперимента в приобретении учащимися опыта творческой деятельности. Поэтому часть этих работ носят исследовательский характер. Остальные работы требуют от учащихся умения выполнить измерения в домашних условиях с максимальной точностью. А иногда требуется самостоятельно подобрать оборудование. В любом случае времени для выполнения лабораторных работ в домашних условиях должно отводиться достаточно для получения качественных результатов и их анализа.

Наш опыт свидетельствует о том, что большинство учащихся с удовольствием выполняют домашние лабораторные работы, тем более что некоторым детям не хватает времени или умений, чтобы выполнить эксперимент в классе во время фронтальной лабораторной работы. Следует приветствовать, когда в выполнении заданий участвуют члены семьи. В последнее время мы практикуем фото- или видеотчеты учащихся о проделанной дома работе. В любом случае учитель должен провести в классе обсуждение результатов работ учащихся. Ниже приведены описания домашних лабораторных работ для разных классов.

### **1. Лабораторная работа. Изучение явления диффузии (7 класс)**

**Оборудование (вариативное):** вода, соль, емкости для получения раствора, нагреватель для воды, термометр, мерный цилиндр (мензурка), высокий сосуд для наблюдения диффузии (банка V~1л, пластиковая бутылка и т.д.), марганцовка, жидкости легче воды, часы.

#### Ход работы

1. Подготовьте растворы соли различной концентрации.

Пример:  $m_1 = 90$  г – воды

$m_2 = 10$  г – соли

Концентрация

$$n = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,1 \rightarrow n = 10\%$$

Растворять соль лучше в теплой воде.

2. Подкрасьте воду марганцовкой.

3. Налейте в сосуд для наблюдения диффузии

раствор соли ( $\approx \frac{1}{2}$  объема).

Определите начальную температуру раствора.

Аккуратно сверху налейте воду, желательно той же температуры.

4. Исследуйте протекание процесса диффузии с течением времени. Исследование сопроводите рисунками:

1) для начала процесса;

2) для взаимного проникновения жидкостей на

$\sim \frac{1}{2} V$ ;

3) для окончания процесса с указанием времени.

5. Исследуйте зависимость скорости диффузии

1) от  $t^0$  жидкостей (при неизменной концентрации);

2) от концентрации соли (при неизменной  $t^0$ ).

6.\* Повторите исследование для жидкостей более легких, чем вода по аналогичной методике.

7.\* Повторите исследования зависимости скорости диффузии в газах от тех же параметров (методику разработайте самостоятельно).

## 2. Лабораторная работа. Исследование взаимодействия заряженных тел (8 класс)

**Оборудование – самостоятельно**

Ход работы

1. Исследуйте интенсивность электрических взаимодействий наэлектризованных в результате трения тел:

– ручки, расчески, пробирка, пластмассовые линейки и т.д.;

– шерсть (натуральная и искусственная), ткани, бумага, резина и т.д.

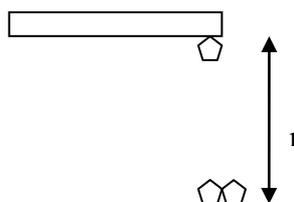
Индикаторы – мелкие листочки бумаги, гильза из фольги на нити, свой вариант.

Изменяемые параметры – расстояние, на котором наблюдается взаимодействие, угол отклонения нити.

Нить с гильзой можно привязать к линейке, линейку с противовесом поместить на край стола, чтобы нить с гильзой свободно свешивалась.

Напишите отчет об исследованиях. Форма – произвольная, но обязательно выделите те случаи, которые рассматривались.

**Пример.**



1. Расческа (1) + волосы:  $r = 1$  см.

2. Расческа (1) + шерсть:  $r = 6$  мм.

3. Расческа (2) + шерсть: не наблюдается и т.д.

Сделайте выводы – от чего и почему зависит интенсивность электрических взаимодействий.

**2. (дополнительное).** Исследуйте возможность получения на одном и том же теле заряда разных знаков (в результате трения различными веществами).

Индикатор – гильза из фольги на нити или проводящий шарик.

Эталон знака заряда можно выбрать свой. Например, пластмасса + шерсть: пластмасса – отрицательный заряд, шерсть – положительный.

Напишите отчет об исследованиях. Подготовьте демонстрационный вариант опыта для показа в классе.

## 3. Лабораторная работа. «Моя электрическая квартира» (8 класс)

1. Определите по указаниям на приборах (или в их паспортах) их мощности.

2. По мощности и напряжению определите ток, потребляемый приборами.

3. Определите сопротивление каждого прибора.

4. Определите работу перечисленных приборов за сутки и стоимость этой работы.

5. Сколько стоит посмотреть кинофильм по вашему телевизору?

6. Вычислите силу тока в вашей квартире при включении всех приборов одновременно и сопротивление квартиры в это время.

Результаты оформите в виде таблицы.

## 4. Лабораторная работа. Исследование движения при помощи стробоскопа (9 класс)

**Оборудование:** фотографии, на которых изображено падение теннисного и стального шариков одинаковых размеров при разных частотах вспышек стробоскопа, линейка.

Фото 1: теннисный, частота 10 Гц, угол  $10^0$ , масса 8 г.

Фото 2: стальной, частота 10 Гц, угол  $10^0$ , масса 200 г.

Фото 3: теннисный, частота 15 Гц, угол  $10^0$ , масса 8 г.

Фото 4: стальной, частота 10 Гц, угол  $15^0$ , масса 200 г.

Фото 5: стальной шарик, частота 15 Гц, угол  $15^0$ .

Фото 6: теннисный шарик, частота 15 Гц, угол  $15^{\circ}$ .

#### Ход работы

1. Рассмотрите внимательно фотографии падения теннисного шарика. Масса 8 г.

2. Измеряя перемещения шарика с начала движения до соответствующих положений, а также перемещения за последующие равные промежутки времени, определите характер движения. Измерения проведите для двух фото.

Объясните результаты.

3. Сравните силы сопротивления движению шарика на различных участках.

4. Повторите исследования для стального шарика. Масса 200 г.

5. Сделайте сравнительный анализ движения шариков.

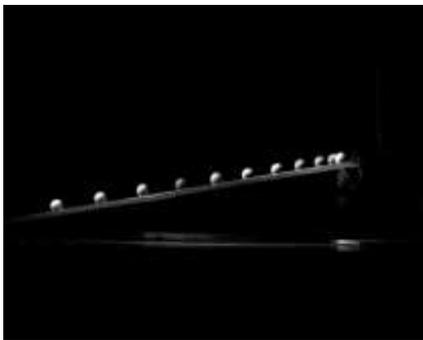


Фото 1. Теннисный шарик. Частота 10 Гц, угол  $10^{\circ}$

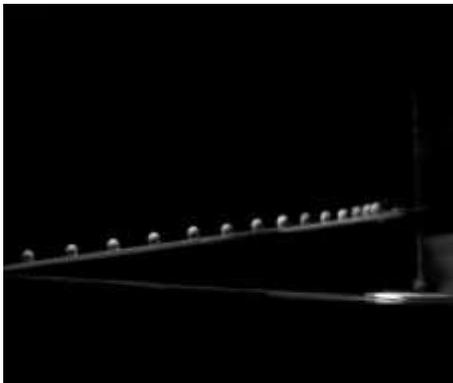


Фото 2. Теннисный шарик. Частота 15 Гц, угол  $10^{\circ}$

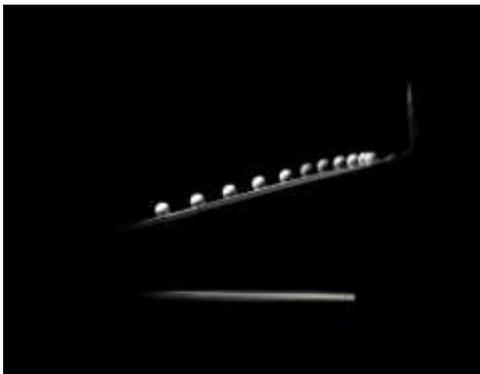


Фото 3. Стальной шарик. Частота 15 Гц. Угол  $15^{\circ}$

Примечание. Таких фотографий 6. Учащиеся получают задания по вариантам.

#### **5. Определение удельной теплоты парообразования воды (10 класс)**

**Оборудование:** вода, кастрюля из известного материала, термометр, часы, весы, мерный стакан.

#### Ход работы

1. Определите теплоемкость кастрюли:  
 $C = c \cdot m$ .

Для этого измерьте ее массу и найдите в таблицах удельную теплоемкость материала кастрюли –  $c$ .

2. Налейте в кастрюлю известную массу воды –  $m_B$ , определите начальную температуру –  $t_0$ .

3. Поставьте кастрюлю с водой без крышки на плиту. Включите плиту, одновременно засекая время начала нагревания. **Не меняя мощность плиты**, измерьте время до закипания –  $\tau_1$ . Если термометр позволяет, измерьте температуру кипения –  $t_k$  (для точности).

4. Не выключайте плиту еще некоторое время  $\tau_2$  (засеките), чтобы масса воды в кастрюле заметно уменьшилась.

5. Выключите плиту, кастрюлю накройте крышкой, дайте воде остыть. Измерьте конечную массу воды –  $m'_B$ .

#### **Формулы для расчетов**

$$\begin{cases} N \cdot \tau_2 = r \cdot m_n \\ N \cdot \tau_1 = (C + c_B \cdot m_B) \cdot \Delta t \end{cases}$$

где  $m_n = m_B - m'_B$ ,  $N$  – мощность плиты.

Рассчитайте удельную теплоту парообразования воды  $r$ .

Результаты оформите самостоятельно в виде таблицы.

6. Повторите измерения, взяв другую массу воды и время  $\tau_2$ .

7. Сделайте выводы, объясните причины погрешностей. Предложите меры по их минимизации и, как дополнительное задание, реализуйте их.

8 (дополнительное). Исследуйте зависимость  $r$  и  $t_k$  воды от концентрации соли.

#### **6. Определение характеристик компрессионного холодильника (10 класс)**

**Оборудование:** холодильник, инструкция по его эксплуатации, термометр, полиэтиленовый пакет, часы.

#### **Теоретические сведения**

В холодильнике – замкнутая система из соединенных последовательно трубопроводами компрессора, испарителя и конденсатора, заполненного хладагентом. Обычно применяется фреон-12. Он взрывобезопасен, не имеет запаха и обладает низкой температурой кипения ( $-29,8^{\circ}\text{C}$ ).

При работе компрессора происходит откачка паров фреона из испарителя; из-за пониженного давления процесс испарения ускоряется. Теплота, идущая на испарение, отбирается от среды, окружающей испаритель. Компрессором пары фреона сжимаются, их  $t^0$  увеличивается. В конденсаторе – теплообменнике, находящемся на задней стенке, они охлаждаются до комнатной температуры, отдавая часть тепла воздуху в комнате при постоянном давлении  $p_1$ . После прохождения фреона через капиллярную трубку в испаритель, его давление снижается от  $p_1$  до  $p_2$ . Здесь жидкий фреон при пониженном давлении опять испаряется,  $t^0$  понижается. Такая циркуляция фреона, связанная с теплообменом, происходит непрерывно, пока работает компрессор.

В конденсаторе выделяется количество теплоты

$Q_1 = Q_2 + A$ , где  $Q_2$  – тепло, полученное от среды, окружающей испаритель;  $A$  – работа электродвигателя.

Экономичность холодильника определяется холодильным коэффициентом

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

Хладопроизводительность – количество теплоты, которое отнимается у продуктов за единицу времени:

$$q = \frac{Q_2}{\tau}.$$

Ход работы

1. Выполнять работу можно с согласия родителей, ее удобно приурочить к плановому размораживанию холодильника. В холодильнике не должно быть продуктов.

2. Для измерения  $Q_2$ , отнятого у охлаждаемого тела, в испаритель необходимо поместить известное количество воды в полиэтиленовом пакете и измерить изменение ее температуры за известный промежуток времени.

Работу, совершенную электродвигателем за определенное время, найдите по известной паспортной мощности. Поскольку холодильник периодически включается и выключается, в расчетах следует пользоваться средней мощностью. Например, если холодильник мощностью 150 Вт работал 5 мин и 10 мин был выключен, то

$$N_{cp} = \frac{1}{3} \cdot 150 \text{ Вт} = 50 \text{ Вт}.$$

3. После полного размораживания включите холодильник, подождите, пока установится нормальный режим работы, т.е. через 20 – 25 мин (4 – 5 вкл. и выкл.).

4. За это время налейте в мерный стакан известное количество воды, измерьте ее начальную температуру, перелейте воду в пакет, завяжите его, дождитесь очередного включения положите пакет в испаритель, закройте дверцы. Зафиксируйте время начала работы холодильника  $\tau_0 = 0$ , **время работы до выключения  $\tau_1$  и время повторного включения  $\tau_2$ .**

5. Через время  $\tau$  выключите холодильник, достаньте пакет, вылейте воду в мерный стакан, измерьте конечную температуру.

**Оформление**

m, кг	$t_0, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\tau_1, \text{c}$	$\tau_2, \text{c}$	$\tau, \text{c}$	Q, Дж	A, Дж	$\varepsilon$	q, Дж/ч

$$Q = c \cdot m \cdot (t_1 - t_0), \quad c = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}.$$

$$A = N_{cp} \cdot \tau.$$

$$N_{cp} = N \cdot \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_2 - \tau_0}, \quad \tau_0 = 0 \text{ – момент}$$

помещения воды в холодильник и начала его работы,  $N$  – паспортная мощность.

$$q = \frac{Q}{\tau}.$$

**7. Лабораторная работа. Определение коэффициента поверхностного натяжения (10 класс)**

**Оборудование:** шприц, емкости с водой, соль, мерный стакан, термометр, линейка (штангенциркуль).

Ход работы

1. Определите диаметр отверстия шприца с максимальной точностью. Например, можно воспользоваться методом рядов.

2. Наберите в шприц известное количество воды. Заставьте воду вытекать отдельными каплями. Подсчитайте количество капель до полного вытекания воды.

Формулы для расчетов:

$m_0 \cdot g = \sigma \cdot l$ , где  $m_0$  – масса одной капли,  $l$  – длина окружности отверстия шприца;

$m_0 = \frac{m}{N}$ , где  $m$  – общая масса воды,  $N$  – число капель.

Рассчитайте коэффициент поверхностного натяжения воды  $\sigma$ .

3. Повторите опыт еще раз для другой массы воды.

4. Исследуйте зависимость  $\sigma$  от температуры.

5 (дополнительное). Исследуйте зависимость  $\sigma$  от концентрации соли.

Объясните результаты экспериментов. Результаты оформите самостоятельно (таблицы, графики).

### 8. Лабораторная работа. Определение показателя преломления воды (11 класс)

**Оборудование:** банка с водой, тетрадный лист, карандаш, стержень, транспортир, таблица синусов.

Ход работы

#### Задание 1.

1. Установите банку с водой на тетрадный лист. Обведите банку карандашом.

Прислоните стержень к банке – точка А на рисунке (вид сверху).

2. Посмотрите на стержень сквозь воду. Начните отводить голову в сторону и остановитесь тогда, когда часть стержня,

которая наблюдается сквозь воду, исчезает.

3. Не меняя положения головы и стержня, установите между стержнем и глазом карандаш так, чтобы он закрывал видимую над банкой часть стержня – точка В на рисунке.

4. Обзначьте точки А и В на листе, уберите банку, отметьте точку О. Закончите рисунок..

5. Поясните наблюдаемое явление. Почему луч ВС идет перпендикулярно радиусу ОВ?

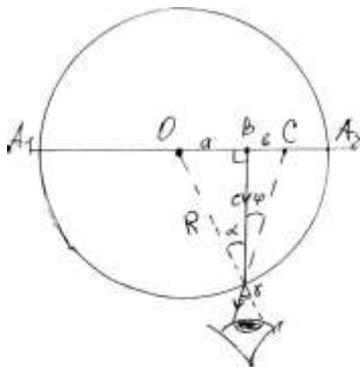
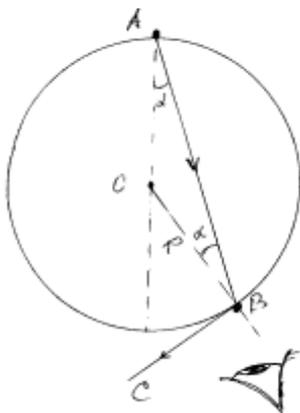
6. Измерьте угол  $\alpha$ . Воспользовавшись законом преломления, рассчитайте показатель преломления воды.

#### Задание 2.

1. Опустите стержень в воду. Подложите под банку с водой линейку. Установите стержень вертикально на диаметре  $A_1A_2$ . Наблюдайте «излом» стержня в воде. Поясните явление.

2. Добейтесь такого расположения стержня и глаза, чтобы величина мнимого сдвига стержня  $b = BC$  была равна его диаметру. (!) Стержень должен быть напротив глаза (см. рисунок).

3. Измерьте  $a$ ,  $b$ ,  $R$ . Рассчитайте показатель преломления  $n$ .



#### 4. Формулы для расчетов

$$1) c = \sqrt{R^2 - a^2}$$

$$2) \sin \alpha = \frac{a}{R} \Rightarrow \alpha = \arcsin \frac{a}{R}$$

$$3) \operatorname{tg} \varphi = \frac{b}{c} \Rightarrow \varphi = \operatorname{arctg} \frac{b}{c}$$

$$4) \gamma = \alpha + \varphi$$

$$5) n = \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha}$$

5. Сделайте выводы.

Примечание.

Добиться хорошего результата при определении показателя преломления воды указанными способами непросто. Поэтому мы даём учащимся подробный алгоритм действий. Но они должны пояснить наблюдаемые явления, подвести теорию под эксперимент, продемонстрировать умение добиваться точности и делать выводы, сравнивать способы измерения, выявлять причины погрешностей. Оба явления предварительно демонстрируются учителем в классе.

**Выводы.** Согласно современной концепции физического образования школьный курс физики должен быть построенным с учетом оптимального сочетания теоретического и эмпирического уровней познания. Экспериментальный метод исследования в школьном курсе физики должен пронизывать всё его содержание и методику преподавания.

Домашние лабораторные работы значительно повышает научный уровень преподавания физики в спецклассах. Как показывает наш опыт работы, систематическое выполнение работ исследовательского характера в домашних условиях не только положительно влияет на учебные достижения учащихся, но и значительно повышает интерес к обучению. Такую форму работы целесообразно применять и в непрофильных классах, предоставляя более подробные описания учащимся.

Для более полного использования возможностей физического эксперимента каждый учитель должен создать собственную систему различных видов эксперимента. Эта система может быть дополнена и другими видами, например экспериментальные задачи, индивидуальные экспериментальные исследования учащихся и другими. Всё это будет способствовать формированию у школьников опыта творческой деятельности.

#### Литература

1. Разумовский В.Г. Развитие творческих способностей учащихся в процессе обучения физике: Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1985.

2. Физика и астрономия: Учеб. для 7 кл. общеобразоват учреждений. / А.А. Пинский, В.Г. Разумовский, Ю.И. Дик и др.; Под ред. А.А. Пинского, В.Г. Разумовского. – М.: Просвещение, 1996. – 192 с.

3. Физика и астрономия: Проб. учеб. для 9 кл. общеобразоват учреждений. / А.А. Пинский, В.Г. , В.Г. Разумовский, А.И. Бугаев и др.; Под ред. А.А. Пинского, В.Г. Разумовского. – М.: Просвещение, 1996. – 303 с.

4. Безверхний А.Л. Развитие творческой деятельности учащихся средствами лабораторного эксперимента. – Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. № 2 [4], часть 1, 2017.

#### References

1. Razumovskiy V.G. Razvitie tvorcheskih sposobnostey uchashihhsya v protsesse obucheniya fizike: Posobie dlya uchiteley. – М.: Prosveschenie, 1985.

2. Fizika i astronomiya: Ucheb. dlya 7 kl. obsheobrazovat uchrezhdeniy. / A.A. Pinskiy, V.G. Razumovskiy, Yu.I. Dik i dr.; Pod red. A.A. Pinskogo, V.G. Razumovskogo. – М.: Prsveschenie, 1996. – 192 s.

3. Fizika i astronomiya: Prob. ucheb. dlya 9 kl. obsheobrazovat uchrezhdeniy. / A.A. Pinskiy, V.G. , V.G. Razumovskiy, A.I. Bugaev i dr.; Pod red. A.A. Pinskogo, V.G. Razumovskogo. – М.: Prosveschenie, 1996. – 303 s.

4. Bezverhniy A.L. Razvitie tvorcheskoy deyatelnosti uchashihhsya sredstvami laboratornogo eksperimenta. – Vestnik Luganskogo natsionalnogo universiteta imeni Vladimira Dalya. # 2 [4], chast 1, 2017.

**Bezverhniy A.L.**

#### HOME LABORATORY WORKS

*The paper examines the opportunities of the teacher in improving the effectiveness of teaching creative activity of students, 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

**E-mail:** bezverkhniy\_andrey@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 372.853+372.881.111.1

## ОСОБЕННОСТИ ИНТЕГРИРОВАННОГО ПРЕДМЕТНО-ЯЗЫКОВОГО ПОДХОДА (CLIL) В ОБУЧЕНИИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИКА»

Чернопятко Е.А., Бережкова О.В.

## PECULIARITIES OF TEACHING PHYSICS IN THE TERMS OF CONTENT AND LANGUAGE INTEGRATED APPROACH (CLIL)

Chernopiatko E.A., Berezhkova O.V.

*В статье рассматриваются особенности интегрированного обучения дисциплин естественного и гуманитарного цикла, специфика применения метапредметного подхода в обучении физики на английском языке. Представлена технология предметно-языкового интегрированного обучения (CLIL), ее методы и подходы в обучении на современном этапе.*

**Ключевые слова:** технология предметно-языкового интегрированного обучения (CLIL), интегрированное обучение.

**Введение.** Мир цифровых технологий и «информационного взрыва», который формирует взаимоотношения между человеком и знаниями в современном обществе, становится все сложнее с каждым днем, поэтому перед поколением Z стоит задача научиться решать проблемные задачи, критически относиться к обстоятельствам, уметь сравнивать альтернативные точки зрения и принимать обдуманные, взвешенные решения.

По статистике больше половины сайтов в Интернете используют английский язык как основной. В научной сфере 80% всех публикаций на английском языке. В связи с интенсивной научно-технической интеграцией возникает острая потребность не только в базовых знаниях английского языка, в умении применять английский язык в профессиональной сфере общения.

Многочисленные исследования, проведенные отечественными и зарубежными учеными, доказали, что улучшению и развитию когнитивных способностей человека может способствовать билингвальное обучение. Под когнитивными способностями понимают способности человека познавать, изучать, осознавать, воспринимать и перерабатывать внешнюю информацию, улучшать способность контроля исполнительских функций, которые задействованы при появлении новых, ранее не встречавшихся стимулов, тем самым обеспечивая когнитивную гибкость мозга. Возник вопрос о способах и механизмах преодоления когнитивных

издержек билингвального обучения. Анализ современной педагогической литературы показал, что европейскими учеными предложен инновационный интегрированный предметно-языковой подход, основанный на идее интеграции предметного обучения и обучения иностранному языку [1].

Общее число обучающихся, которые владеют английским языком на базовом или углубленном уровне, возрастает за счет увеличения часов обучения английскому языку в школе. Зачастую обучающиеся не отдают себе отчета в том, что знания языка являются лишь средством развития, но не основным источником познания. При этом их ключевые образовательные компетенции, основывающиеся на знаниях естественных дисциплин, не развивается на должном уровне, нет мотивации обучающихся к активному обучению путем использования практических методов, самообучения и саморазвития, не формируется инновационное, творческое отношение к обучению.

**Изложение основного материала.** Для подготовки подрастающего поколения к активному взаимодействию в глобализированном, социально-неоднородном по содержанию и уровню технологического развития мире, необходимы такие формы и средства обучения, которые обеспечат образовательные возможности через интегрированное обучение физики на английском языке. Именно учебный предмет «Физика» обладает огромным научным, техническим и гуманитарным потенциалом, который стремительно интегрируется практически во все сферы деятельности общества.

При обучении физики на английском языке должен использоваться такой подход в обучении, который позволил бы на практике реализовать принцип «двойного вхождения знаний». Имеется в виду, обеспечение развития иноязычной коммуникативной компетентности не только за счет изучения языковой дисциплины, а и через язык обучения неязыкового предмета, но в то же время,

не требовал бы от обучающихся и педагогов полного «погружения» в английский язык, как область лингвистических знаний.

Мировой опыт показывает, что при таких условиях наиболее перспективным методом является использование образовательной технологии предметно-языкового интегрированного обучения – Content and Language Integrated Learning (CLIL). Термин CLIL был введен в 1994 г. исследователем в области билингвального обучения и многоязычного образования D. Marsh в процессе работы по координации исследований о состоянии языкового образования в Европе [2].

В зарубежной педагогической литературе существует много различных определений понятия CLIL. В настоящей статье авторы опирались на определение CLIL, данное D. Marsh и H. Coyle: «CLIL – это подход к обучению, ориентированный на достижение двуединой цели, при котором второй язык (второй предмет) используется в качестве средства обучения предмету и одновременно является объектом изучения». В 2005 году он предложил термин CLIL для метапредметных интегрированных методов обучения, которые направлены на содержание предмета и языка [3]. CLIL имеет подход двойной направленности, где при изучении определенного образовательного содержания используется иностранный язык. По мнению O. Meyer CLIL – подход, который является эффективным как для изучения содержания определенной дисциплины, так и для изучения иностранного языка одновременно [4]. Данная технология позволяет взять во внимание все проблемы и эффективно реализовать современные подходы в обучении естественных и языковых дисциплин. Схематически принцип «4C» D. Coyle изобразила в виде треугольной пирамиды с четырьмя вершинами, каждая из которых обозначает один из компонентов данного принципа. Интересно, что компонент Communication (коммуникация) расположен в центре данной пирамиды, что говорит о том, что остальные компоненты (Content, Cognition, Culture) должны реализовываться через общение и коммуникацию [1]. Особую трудность представляет билингвальное обучение точным предметам, например, физике.

Основная суть технологии CLIL заключается в принципе «4C»:

1) Content – содержание: главная задача обучения – усвоение предметного содержания, формирование знаний, умений и навыков, предусмотренных программными требованиями по учебным предметам «Физика» и «Английский язык»;

2) Communication – общение: овладение необходимым языковым материалом и его использование в предметном общении на английском языке. Этот принцип предусматривает активную роль обучающихся в учебном процессе, где знания не подаются в готовом виде, а

формируются через общую деятельность и общение педагогов и обучающихся. При этом происходит восприятие и воспроизведение иностранного языка во всех видах речевых компетенций (аудирование, чтение, диалог, монолог и письмо);

3) Cognition – познание: развитие умственных способностей высокого уровня и навыков эффективного обучения;

4) Culture – культура: формирование межкультурного представления, способности воспринимать людей, вещи и явления через призму другой культуры, что является неотъемлемой частью эффективной межкультурной коммуникации и адаптации в современном мире.

Технология CLIL содержит две основные идеи, которые можно считать ее методологической основой, поскольку они непосредственно связаны с развитием образовательных компетенций обучающихся. Во-первых, подход фокусируется на теме, и обучающиеся изучают язык через содержание, т.е. основой технологии является предмет, а язык выступает средством. Если содержание предмета интересное и соответствующее для дальнейших исследований, мотивация обучения выше, чем при фокусировании на элементах языка (например, грамматики). Во-вторых, при использовании тем, с которыми обучающиеся познакомились ранее на родном языке, они смогут расширить область своих знаний. Такое знакомство в новом образе позволяет им обращать внимание на детали, которые прежде они упускали.

В ГУ ЛНР «Луганское общеобразовательное учреждение-лингвистическая гимназия № 36 им. Маршала Г.К. Жукова» учебные занятия по физике с обучением на английском языке проводятся в рамках дней науки и техники, в течение предметных недель физики и иностранных языков, а также на неделе интегрированных уроков. Физика на английском языке – это бинарный проект учителей физики и английского языка. Учитель-филолог работая по технологии CLIL, должен быть хорошо осведомлен о специфике «не своего» предмета, владеть академичным языком (свободно оперировать научными понятиями, терминами и др.), а также быть готовыми дать информацию об основных грамматических категориях в рамках темы предмета.

Применение технологии CLIL в учебном процессе лингвистической гимназии упрощает подготовку к уроку, т.к. учащиеся владеют разговорным английским языком. Технический английский не изучается в курсе средней школы, но благодаря внедрению технологии CLIL, изучение лексики технического языка проходит в увлекательной форме.

При использовании метода предметно-языкового обучения учителю физику необходимо осуществить отбор материалов, определить их цель, пересмотреть содержание изученного материала по

физике, выбрать методы, средства и формы организации учебного процесса, адекватные поставленной цели, спрогнозировать результат. Учителя, осуществляющие предметно-языковое обучение, должны владеть иностранным языком, причем особое внимание следует обращать на научность стиля речи на иностранном языке.

Учащиеся должны понимать на слух речь учителя и своих одноклассников в ситуациях повседневного общения, уметь представлять себя и других, задавать вопросы и отвечать на них, понимать короткие простые тексты, находя в них конкретную, легко предсказуемую информацию, писать небольшие эссе.

При планировании урока необходимо формулировать как предметные, так и языковые цели. Цели должны быть конкретны, достижимы, актуальны. На уроке физики при обучении по методике CLIL должны, по возможности, присутствовать все виды речевой деятельности, хотя особенности этого подхода таковы, что чтение занимает большую часть учебного времени. Также учитель может спланировать урок так, что часть материала представлена в виде аудиотекста. Аудирование можно сочетать с отработкой письменных навыков письмом (заполнение таблиц, построение схем, восстановление пропусков). При подборе учебного материала необходимо подбирать разнообразные по стилю аутентичные тексты, которые отвечают возрастным особенностям и уровню языковой подготовленности учащихся. Можно также использовать аудио и видео материалы. Тексты воспринимаются лучше, если они разбиты на небольшие части и сопровождаются иллюстрациями, схемами, картинками и т.д. Можно пользоваться интерактивными учебниками по физике на английском языке с использованием технологии AV.

В качестве домашнего задания учащимся можно предлагать различные картинки приборов, физических явлений которые необходимо подписать на английском языке и составить по 2-3 предложения с использованием этих слов. Это развивает письменные навыки.

**Результаты исследований.** Рассмотрим на конкретных примерах использование данной технологии на уроках физики в классах с углубленным изучением английского языка. Например, в 10 классе при рассматривании темы «Равноускоренное движение» («Uniformly Accelerated Motion») используем отрывок из произведения Дж. К. Джерома «Трое в лодке, не считая собаки»: «I put the cheeses on the top, and we started off at a shamble that would have done credit to the swiftest steam-roller ever built, and all went merry as a funeral bell, until we turned the corner. There, the wind carried a whiff from the cheeses full on to our steed. It woke him up, and, with a snort of terror, he dashed off at three miles an hour. The wind still blew in his direction, and before we reached the end of the street

he was laying himself out at the rate of nearly four miles an hour, leaving the cripples and stout old ladies simply nowhere». Учащимся предлагается сделать перевод отрывка с английского языка на русский.

Перевод: «Я положил сыр наверх, и мы припустились аллюром, который мог бы сделать честь самому быстрому из существующих паровых катков, и все шло превесело, словно во время похоронной процессии, пока мы не завернули за угол. Тут ветер пахнул ароматом сыра в сторону нашего скакуна. Тот пробудился от транса и, в ужасе всхрапнув, помчался со скоростью до трех миль в час. Ветер продолжал дуть в том же направлении, и не успели мы доехать до конца улицы, как наш рысак уже несся во весь опор, развивая скорость до четырех миль в час и без труда оставляя за флагом всех безногих калек и тучных леди».

Формулируем задания:

1. Охарактеризовать физическую ситуацию (Characterize the physical situation).
2. Вычислить ускорения коня (Calculate acceleration of the horse).

Для выполнения первого задания учащиеся должны указать, что в отрывке говорится о неравномерном движении (non-uniform motion), а именно – о равноускоренном (uniformly accelerated motion), потому что согласно тексту, можно считать, что ветер дул с постоянной скоростью (uniform speed), а значит, конь бежал равноускоренно. И поэтому, если его скорость составляла 3 мили в час, то конечная – 4 мили в час.

Двигаться равноускоренно коня заставил запах сыра, распространяющийся в результате диффузии в газе (diffusion in gases), а именно – в воздухе. Если учесть воздействие ветра как перемещение масс воздуха из области повышенного давления в области низкого, то в приведенном примере имеем вынужденную диффузию (forced diffusion).

Чтобы ответить на второй вопрос, сначала необходимо определить, какие величины, описывающие равноускоренное движение, даны в отрывке. Это начальная скорость (initial velocity) лошади 3 мили/ч; конечная (finite velocity) – 4 мили/ч; пройденный путь (displacement) конкретно не указан но, согласно тексту, можем считать, что до конца улицы конь пробежал 0,5 мили.

Тогда запишем условие и решим задачу:

$$v_0 = 3 \frac{\text{мили}}{\text{ч}};$$

$$v = 4 \frac{\text{мили}}{\text{ч}};$$

$$s = 0,5 \text{ мили};$$

$$a = ?$$

Решение:

1. Запишем формулу перемещения без учета времени:  $s = \frac{v^2 - v_0^2}{2a}$ .

2. Выразим ускорение:  $a = \frac{v^2 - v_0^2}{2s}$ ; подставим числовые значения  $a = \frac{16 - 9}{2 \cdot 1} = 7 \frac{\text{миль}}{\text{ч}}$ .

В системных единицах 1 миля = 1400 м, тогда  $a = \frac{7 \cdot 1400}{3600^2}, a = 0,0007 \frac{м}{с^2}$ .

Ответ:  $0,0007 \frac{м}{с^2}$ .

Используя отрывки из произведений художественной литературы на языке оригинала осуществляется межпредметная связь «физика – английский язык, английская литература, страноведение». Опыт показывает, что у учащихся устанавливается связь между естественными и гуманитарными науками, мышление школьников становится более гибким, подвижным, что очень важно для решения задач творческого характера [5].

Какова же необходимость внедрения этой новой методики? Ведь можно просто учить отдельно английский и физику. Но оказалось, что такие интегрированные уроки значительно повышают у обучающихся мотивацию к изучению языка. А в свете современных стремительно развивающихся информационных технологий и желанию многих учащихся научиться программированию, знание технического английского становится необходимым.

На уроке с применением технологии CLIL, язык выступает не целью, а средством изучения другого предмета. Ученики видят, что с помощью английского можно узнавать много нового и интересного в области физики. Изучение языка становится более осмысленным, так как он используется для решения конкретных задач. Внедрение языка необходимо начинать с терминологии. Необходимо завести словарь, в который учащиеся записывают термины, используемые на уроке. Также можно записывать новые слова и их перевод на доске и во время урока учащиеся периодически будут обращать внимание на новые слова. На последующих уроках необходимо повторение терминологии.

Современная концепция образования ставит перед всеми учебными дисциплинами три основные цели:

- раскрыть основы науки;
- систематизировать и обобщить знания, умения и навыки;
- способствовать выявлению и развитию способностей учащихся.

**Выводы.** Для выполнения обозначенных целей современное образование нуждается в разработке новой методологии, основанной на интегрированных процессах, в которых объектом исследования становятся все звенья образовательной системы и их взаимодействие с обществом и человеком. Одной из таких форм в преподавании является методика CLIL, где иностранный язык выступает в качестве инструмента для изучения других предметов. Язык интегрирован в общеобразовательную программу и знание языка становится средством изучения содержания предмета. У учащихся повышается мотивация использования языка на практике и

изучение языка становится более целенаправленным, так как язык используется для решения конкретных коммуникативных задач.

#### Литература

1. Зарипова Р.Р., Салехова Л.Л. К вопросу о лингвистических и когнитивных преимуществах интегрированного предметно-языкового подхода в обучении (CLIL) // Международный журнал экспериментального образования №8, 2015. – С.9-13.
2. Marsh D. CLTL / EMILE – the European Dimension: Actions, Trends and Foresights Potential. Brussels: The European Union, 2002.
3. Marsh D. Content and Language Integrated Learning: The European Dimension – Actions, Trends and Foresight Potential. Jyvaskyla: University of Jyvaskyla, Finland, 2002.
4. Meyer O. Towards quality-CLIL: successful planning and teaching strategies. Pulse, 2010. – № 33. – P. 11-29.
5. М.А. Олейник. Английский язык на уроках физики. // Научно-методический журнал «Физика. Все для учителя!» №1(13) январь 2012. – С.25-29.

#### Reference

1. Zaripova R.R., Salekhova L.L. K voprosu o lingvisticheskih i kognitivnyh preimushchestvah integrirovannogo predmetno-yazykovogo podhoda v obuchenii (CLIL) // Mezhdunarodnyj zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya №8, 2015. – S.9-13.
2. Marsh D. CLTL / EMILE – the European Dimension: Ac-tions, Trends and Foresights Potential. Brussels: The European Union, 2002.
3. Marsh D. Content and Language Integrated Learning: The European Dimension – Actions, Trends and Foresight Potential. Jyvaskyla: University of Jyvaskyla, Finland, 2002.
4. Meyer O. Towards quality-CLIL: successful planning and teaching strategies. Pulse, 2010. – № 33. – P. 11-29.
5. M.A. Olejnik. Anglijskij yazyk na urokah fiziki. // Nauchno-metodicheskij zhurnal «Fizika. Vse dlya uchitelya!» №1(13) yanvar' 2012. – S.25-29.

**Chernopyatko E.A., Berezhkova O.V.**

#### PECULIARITIES OF TEACHING PHYSICS IN THE TERMS OF CONTENT AND LANGUAGE INTEGRATED APPROACH (CLIL)

*The article considers peculiarities of integrated teaching of natural sciences and humanitarians and specificities of teaching Physics in English using the interdisciplinary approach. It is represented the technology of Content and Language Integrated Learning (CLIL), its methods and approaches in teaching at a modern stage.*

**Key words:** technology of Content and Language Integrated Learning (CLIL), integrated teaching.

**Чернопятко Екатерина Алексеевна** – учитель английского языка первой категории ГУ ЛНР «Луганское общеобразовательное учреждение-лингвистическая гимназия № 36 имени маршала Г.К. Жукова»  
**E-mail:** chernopyatko.ekaterina@mail.ru

**Бережкова Ольга Викторовна** – учитель физики высшей категории, учитель-методист ГУ ЛНР «Луганское общеобразовательное учреждение-лингвистическая гимназия № 36 имени маршала Г.К. Жукова»  
**E-mail:** teachov@yandex.ua

**Chernopyatko Ekaterina** – English teacher of the first category State Institution LNR «Lugansk educational institution-linguistic gymnasium № 36 named after Marshal G.K. Zhukov»

**E-mail:** chernopyatko.ekaterina@mail.ru

**Berezhkova Olga** – Higher category Physics teacher, methodologist teacher State Institution LNR «Lugansk

educational institution-linguistic gymnasium № 36 named after Marshal G.K. Zhukov»

**E-mail:** teachov@yandex.ua

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 378

## РОЛЬ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ УЧАЩИХСЯ

Гайтян С.В., Багдасарьян Л.В., Христиди Т.А.

### THE ROLE OF MATHEMATICAL AND NATURAL-SCIENTIFIC DISCIPLINES IN THE FORMATION OF PROFESSIONAL COMPETENCE OF STUDENTS

Gaityan S.V., Bagdasaryan L.V., Khristidi T.A.

*Рассмотрены вопросы выбора будущей профессии учащимися. Показана роль математических и естественнонаучных дисциплин в формировании профессиональной компетентности учащихся. В рамках профориентационной работы предложен круг вопросов и тем внеклассного мероприятия.*

**Ключевые слова:** выбор профессии, перечень популярных профессий, самоопределение ученика, профессиональная компетентность учащихся.

**Введение.** Для оценки деловых качеств будущего работника в настоящее время используется понятие «компетентность» и все реже используется понятие «профессионализм». Под понятием «компетентность» понимаются такие качества человека, как самостоятельность действий, творческий подход к любому делу, стремление довести его до конца, готовность постоянно учиться и обновлять свои знания, умение вести диалог и сотрудничать в коллективе, проявлять гибкость ума и способность к экономическому мышлению [1].

В связи с этим одной из основных задач современного образования, наряду с формированием гармонически развитой личности, является задача формирования профессионально компетентного выпускника. Определение выпускника, владеющего компетенциями, то есть тем, что он может делать, каким способом деятельности овладел, к чему он готов, – называют компетентностным подходом.

Компетентностный подход в профессиональном образовании – это новый интегральный взгляд на результат образования. По мнению современных педагогов, само приобретение жизненно важных компетентностей дает человеку возможность ориентироваться в современном обществе, формирует способность личности быстро реагировать на запросы времени. Таким образом, средние учебные заведения призваны вести систематическую работу по формированию профессиональной компетентности учащихся.

В структуре процесса формирования профессиональной компетентности учащихся можно выделить три компонента: целевой, содержательный и процессуальный. Целевой компонент определяется Государственным профессиональным стандартом, т.е. перечнем видов профессиональной деятельности. Содержательным компонентом являются рабочие учебные программы по предметам, а процессуальный компонент – это организация обучения с использованием современных приемов, методов и средств обучения.

**Изложение основного материала.** Профессиональные компетенции учащихся формируются в ходе теоретической и практической подготовки в образовательных учреждениях. Путь к выбору той или иной профессии проходит во многих случаях через развитие у школьников интереса к учебным предметам математического и естественнонаучного цикла. Существует несколько путей формирования профессиональных компетенций учащихся:

– учебные и лабораторно-практические занятия дисциплин естественнонаучного цикла, в ходе которых изучаются технологические процессы производства;

– летняя практика, экскурсии, в ходе которых появляется возможность не только наблюдать за организацией рабочего процесса на предприятиях, но и закреплять профессиональные умения на производстве;

– участие в профессиональных фестивалях, конкурсах, мастер-классах, конкурсах профессионального мастерства.

Средствами формирования и развития профессиональных компетенций учащихся являются проектная деятельность, деловые игры, ИКТ-технологии, активные методы обучения, нетрадиционные уроки и др.

Следует отметить, что общеобразовательная естественнонаучная подготовка в системе профессионального образования является

обязательной и существенно влияет на формирование личности и профессиональные качества будущего специалиста, уровень его мобильности, конкурентоспособности и востребованности на рынке труда. Дисциплины естественнонаучного цикла формируют у учащихся единую картину мира – важнейший элемент мировоззрения. Методологические основания естественных наук рассматривали: В.А. Асеев, Б.В. Кедров, В.Н. Кузнецов, Н.Н. Моисеев, А.Д. Суханов, Г.П. Щедровицкий и др. Известно, что чем выше уровень сформированности научного мировоззрения, тем увереннее чувствует себя специалист в своей профессии, быстрее повышает квалификацию, более успешен в карьерном росте. Однако узкопредметный подход к преподаванию естественнонаучных дисциплин, как показывают исследования, не позволяет в полной мере решать данную задачу [2].

Современные естественнонаучные дисциплины – это огромный объем знаний, включающий в себя сущность природных явлений, научных фактов, понятий, законов, которые изучаются в рамках разных учебных дисциплин: окружающего мира, биологии, географии, физики, химии, астрономии и др. Непосредственно с этими учебными предметами связано и математическое образование, позволяющее использовать систему математических знаний и умений для анализа, прогнозирования и моделирования различных природных явлений и процессов [3]. Своевременное овладение математическим аппаратом обеспечивает подготовку учащихся к изучению физики, химии, биологии посредством математических методов и с позиций современной математической теории и математической логики [4].

Именно дисциплины математического и естественнонаучного цикла помогают ученикам обрести самостоятельность в принятии решения. У школьников вырабатываются [5]:

- способности к самостоятельному приобретению знаний и умений;
- основы критического мышления;
- самостоятельность мыслительной деятельности, которая позволяет им приходиться к определенным выводам, решениям, рекомендациям [4].

Комплексное сочетание знаний математики и дисциплин естественнонаучного цикла с профориентационной работой позволяет учащимся самоопределиваться в профессии. Е.А. Климов подчеркивал важность профориентационной работы: «Надо всячески помогать подростку получить широкую ориентировку в мире профессии. Он должен стать автором проекта и строителем своего жизненного пути» [6].

Именно школьные предметы – физика, математика, химия, биология, география, окружающий мир, технология дают огромные возможности для разнообразных исследований и

проектирования: от небольших краткосрочных (в пределах одного урока) до длительных и глубоких, которые оформляются в научно-исследовательские работы. В процессе реализации проектов у многих учащихся формируется интерес к предмету, на базе которого вполне можно сформировать интерес и к профессии. Очень эффективным является проектно-исследовательский метод в плане профориентационной работы. Этот метод практико-ориентированный, так как дает учащимся возможность профессиональной пробы в процессе реализации проекта. Лучшие исследовательские и проектные работы учащихся участвуют в ученических научно-практических конференциях, где учащиеся получают навыки публичного выступления, диспута, самоанализа и возможности самореализации. Таким образом, в ходе проектно-исследовательской деятельности происходит подготовка будущего специалиста, умеющего проектировать, прогнозировать и анализировать алгоритм достижения результата, что крайне необходимо для решения производственных задач [7].

**Результаты исследований.** Проектно-исследовательский метод по профессиональному самоопределению учащихся применяется на разных этапах обучения:

1-й этап (1-4 классы). Знакомство с профессиями родителей. Знакомство с миром профессий. Вовлечение учащихся во всевозможные виды деятельности.

2-й этап (5-7 классы). Изучение способностей учащихся. Изучение индивидуальных психологических особенностей учащихся. Изучение профессиональных намерений, интересов. Взаимодействие классных руководителей с учителями-предметниками по выявлению способностей, склонностей. Знакомство с миром профессий, с востребованными профессиями. Мир навсегда исчезнувших профессий. Необычные профессии.

3-й этап (8-9 классы). Активизация интереса к выбору профессии. Формирование правильного понимания сущности профессии и самоопределение. Компьютерная диагностика профессиональной предрасположенности. Уточнение сведений об учебных заведениях, об ошибках в выборе профессии. Выбор профиля обучения в старшей школе. Участие в научных обществах. Построение профориентационного профильного пространства.

4-й этап (10-11 классы). Углубленное изучение предметов. Участие в научных обществах. Тематические экскурсии. Анкетирование. Знакомство с центром занятости. Построение профориентационного профильного пространства.

**В рамках профориентационной работы в средних учебных заведениях проводятся различные внеклассные мероприятия, имеющие названия: «Физика в твоей будущей профессии», «В каких профессиях нужна математика?»,**

«Значение математики в различных профессиях», «Востребованные профессии связанные с химией», «Информатика, математика – основа профессии программист» и т.п. Предложенные мероприятия рассчитаны на учащихся младшего и среднего звена. Данный выбор обусловлен важностью и востребованностью вопроса: учащиеся уже с младшего школьного возраста должны сделать важный для их дальнейшей судьбы выбор профиля или вида будущей профессиональной деятельности. Однако программные знания недостаточны для ориентации учеников в мире современных профессий, так как дают лишь поверхностные представления об использовании предметных знаний в различных профессиях, а также о способах деятельности соответствующих специалистов.

Рассмотрим содержание мероприятия «Физика в твоей будущей профессии». Физика – одна из самых важных и древних наук. Благодаря ей, происходит изучение множества различных процессов. Поэтому специальности, связанные с физикой, будут актуальны еще долгое время. Физика – фундаментальная наука, применение которой используется во многих сферах деятельности [8].

Круг вопросов и тем, которые рассматриваются в ходе данного мероприятия:

**1. Физика в живой и неживой природе.** Электрические явления в живой природе, электрические рыбы, живые ткани. Проявление законов механики и тепловой физики в поведении животных. Особенности зрения в живой природе. Дефекты зрения и их коррекция оптическими приборами. Физика и погода, значение прогноза погоды для человека. Приборы для определения параметров атмосферы. Особенности работы метеорологов и синоптиков.

**2. Физика и физики.** Основные этапы истории физики. Выдающиеся открытия в физике. Знаменитые ученые-физики. Профессии, связанные с физикой.

### **3. Физика и техника:**

3.1. Физика и космонавтика. Освоение космоса: основные этапы, первые успехи и современные достижения.

3.2. Физика и электротехника. Познание природы электрических явлений – величайшее достижение человечества. Творцы электродинамики. Основные законы электричества, их применения для решения экспериментальных и практических задач на современном этапе.

3.3. Физика и военное дело. Зарождение военной техники, изобретения Архимеда. Использование законов физики в военном деле – в артиллерии, авиации, морском флоте.

3.4. Физика и автомобиль. Автомобиль – чудо техники. Физические явления, используемые при

движении автомобиля. ДВС в автомобилях. Безопасность участников движения и пешеходов.

**4. Физика и медицина.** Современные способы диагностики и лечения заболеваний, основанные на использовании физических законов. Измерение давления, электрокардиография. Использование в медицине оптических, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей, ультразвука и лазера.

**5. Физика и музыка.** Музыкальные звуки и шумы. Основные характеристики звука. Благозвучие и диссонанс. Электромusикальные инструменты, компьютерная музыка.

**6. Физика и экология.** Охрана природы – глобальная проблема современности. Экологические проблемы, антропогенное воздействие на окружающую среду. Использование мобильных и радиотелефонов, микроволновых печей и других бытовых приборов.

**7. Физика в профессии повара.** Энергетическая ценность пищевых продуктов (внутренняя энергия, содержащаяся в продуктах). Различная теплопроводность и различная температура кипения жидкостей (вода, масло). Конвекция, теплопроводность, излучение в приготовлении пищи. Печь-гриль. Испарение и кипение в процессе приготовления пищи.

**8. Физика в профессии метеоролога.** История возникновения термометра и его различные виды. Жидкостный барометр и барометр-анероид. Необходимость сведений о погоде людям различных профессий. Насекомые и растения-барометры. Атмосферное электричество. Погода по народным приметам.

**9. Слесарь-сантехник, газосварщик, их физические проблемы. Физика в профессии токаря: сегодня и завтра.**

В ходе мероприятия учащимся предлагают изучить список профессий, связанных с физикой: физик-инженер, физик-механик, инженер-конструктор, инженер-нефтяник, инженер по ядерной физике, специалист в компьютерных технологиях, инженер-технолог, архитектор и др., составить эссе, высказать мнение в выборе профессии.

Мероприятие показывает учащимся, что знания по физике нужны не только в профессии инженера, строителя, конструктора, но и в профессии военного, повара, акробата, художника и еще во многих других. При проведении данного внеклассного мероприятия используются метод проектов. В основе этого проекта лежит развитие познавательных, творческих навыков учащихся, умений самостоятельно конструировать свои знания, умений ориентироваться в информационном пространстве, развитие критического мышления с использованием презентаций, видеоклипов, стенгазет и т.п. для выбора будущей профессии.

**Выводы.** Выбор профессии – одно из самых главных решений в жизни человека. Каждый из нас в детстве мечтал стать летчиком, учителем,

пожарным, врачом или продавцом. Современные абитуриенты зачастую находятся в затруднительном положении. На фоне стремительного изменения рынка труда и соответственно перечня популярных профессий, им необходимо выбрать именно то направление, которое актуально не только в данный момент, но и будет высоко цениться через несколько десятилетий.

По нашему мнению, обучение математике и дисциплинам естественнонаучного цикла должно быть ориентировано не столько на получение конкретных знаний и умений, сколько на профессиональное образование с помощью этих предметов. Таким образом, профессиональные компетенции учащихся формируются средствами математических и естественнонаучных дисциплин.

#### Литература

1. Некрасова С.В. Формирование профессиональной компетентности обучающихся // Молодой ученый. – 2016. – №17. – С. 140-142. – URL <https://moluch.ru/archive/121/33405/> (дата обращения: 10.04.2019).
2. Скрипко З. А. Роль естественнонаучного знания в формировании профессиональных качеств выпускников, получающих начальное профессиональное образование // Вестник ТГПУ. 2009. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-estestvennonauchnogo-znaniya-v-formirovanii-professionalnyh-kachestv-vypusknikov-poluchayuschih-nachalnoe-professionalnoe> (дата обращения: 10.04.2019).
3. Федорова В.Н. Межпредметные связи естественно-математических дисциплин. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1980. – С. 12-27.
4. Воробьева О.В., Хизбуллина Р.З., Саттарова Г.А., Якимов М.С. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ЗНАНИЙ В СОВРЕМЕННОЙ ШКОЛЕ // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 2.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26170> (дата обращения: 10.04.2019).
5. Воробьева О.В. О роли автономии как образовательной цели в овладении иностранным языком // Мир педагогики и психологии. – 2016. – № 4. – С. 12-15.
6. Климов Е. А. Как выбирать профессию / Е. А. Климов. М.: Просвещение. 1990. – 150 с.
7. Лумбунова Н. Б. Роль математических и естественнонаучных дисциплин в формировании общих компетенций специалиста среднего звена // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2018. – № 3 (март). – С. 153-162. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-matematicheskikh-i-estestvennonauchnyh-distiplin-v-formirovanii-obschih-kompetentsiy> (дата обращения: 11.04.2019).
8. <https://obrazovanie.guru/karera/professii-svyazannye-s-fizikoj-i-ih-osobennosti.html> obrazovanie.guru – Заголовок с экрана: Главный образовательный портал. Профессии, связанные с физикой, и их особенности. URL <https://moluch.ru/archive/121/33405/> (data obrashcheniya: 10.04.2019).
2. Skripko Z. A. Rol' estestvennonauchnogo znaniya v formirovanii professional'nyh kachestv vypusknikov, poluchayushchih nachal'noe professional'noe obrazovanie // Vestnik TGPU. 2009. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-estestvennonauchnogo-znaniya-v-formirovanii-professionalnyh-kachestv-vypusknikov-poluchayuschih-nachalnoe-professionalnoe> (data obrashcheniya: 10.04.2019).
3. Fedorova V.N. Mezhpredmetnye svyazi estestvenno-matematicheskikh disciplin. Posobie dlya uchitelej. – M.: Prosveshchenie, 1980. – S. 12-27.
4. Vorob'eva O.V., Hizbullina R.Z., Sattarova G.A., Yakimov M.S. OSOBNOSTI FORMIROVANIYA ESTESTVENNONAUCHNYH ZNANIJ V SOVREMENNOJ SHKOLE // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. – 2017. – № 2.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26170> (data obrashcheniya: 10.04.2019).
5. Vorob'eva O.V. O roli avtonomii kak obrazovatel'noj celi v ovladenii inostrannym yazykom // Mir pedagogiki i psihologii. – 2016. – № 4. – S. 12-15.
6. Klimov E. A. Kak vybirat' professiyu / E. A. Klimov. M.: Prosveshchenie. 1990. – 150 s.
7. Lumbunova N. B. Rol' matematicheskikh i estestvennonauchnyh disciplin v formirovanii obshchih kompetencij specialista srednego zvena // Nauchno-metodicheskij ehlektronnyj zhurnal «Koncept». – 2018. – № 3 (mart). – S. 153-162. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-matematicheskikh-i-estestvennonauchnyh-distiplin-v-formirovanii-obschih-kompetentsiy> (data obrashcheniya: 11.04.2019).
8. <https://obrazovanie.guru/karera/professii-svyazannye-s-fizikoj-i-ih-osobennosti.html> obrazovanie.guru – Zagolovok s ehkrana: Glavnyj obrazovatel'nyj portal. Professii, svyazannye s fizikoj, i ih osobennosti.

#### Reference

1. Nekrasova S.V. Formirovanie professional'noj kompetentnosti obuchayushchihhsya // Molodoj uchenyj. – 2016. – №17. – S. 140-142. –

#### Gaityan S.V., Bagdasaryan L.V., Khristidi T.A. THE ROLE OF MATHEMATICAL AND NATURAL-SCIENTIFIC DISCIPLINES IN THE FORMATION OF PROFESSIONAL COMPETENCE OF STUDENTS

*The questions of choice of future profession by students are considered. The role of mathematical and natural science disciplines in the formation of professional competence of students is shown. In the framework of career guidance offered a range of issues and themes of extracurricular activities.*

**Key words:** choice of profession, list of popular professions, student self-determination, professional competence of students.

**Гайтян Светлана Валерьевна** – учитель начальных классов первой категории, муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа № 34 пгт. Джубга муниципального образования Туапсинский район  
**E-mail:** [school4@tpi.kubannet.ru](mailto:school4@tpi.kubannet.ru)

**Багдасарьян Лариса Владимировна** – учитель начальных классов первой категории, муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа № 34 пгт. Джубга муниципального образования Туапсинский район  
**E-mail:** [school4@tpi.kubannet.ru](mailto:school4@tpi.kubannet.ru)

**Христиди Татьяна Александровна** – заместитель директора по учебно-воспитательной работе, учитель математики высшей категории, муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа № 34 пгт. Джубга муниципального образования Туапсинский район  
**E-mail:** school4@tpi.kubannet.ru

**Gaityan Svetlana Valerievna** – a primary school teacher of the first category, municipal budgetary educational institution secondary school № 34 pgt Dzhubga municipal formation Tuapse district  
**E-mail:** school4@tpi.kubannet.ru

**Bagdasaryan Larisa Vladimirovna** – a primary school teacher of the first category, a municipal budgetary

educational institution secondary school № 34 pgt. Dzhubga municipal formation Tuapse district  
**E-mail:** school4@tpi.kubannet.ru

**Khristidi Tatyana Aleksandrovna** – deputy director for educational work, teacher of mathematics of the highest category, municipal budgetary general educational institution secondary school № 34 pgt. Dzhubga municipal formation Tuapse district  
**E-mail:** school4@tpi.kubannet.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

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. Для создания полноценной системы лабораторного практикума, конечным этапом которой было бы сформированы методы исследовательской работы учащихся по различным тематикам»*

**Ключевые слова:** исследовательская компетентность, натурный физический эксперимент, лабораторный физический практикум.

На современном этапе цели образования определяют общее направление всей системы образования. Они направлены на формирование и всестороннее развитие творческой, активной личности школьника, формирование у обучающихся умений самостоятельно приобретать и применять знания, подготовку их к последующей трудовой и общественной деятельности, о чем свидетельствуют работы Л.Е. Андреевой, В. И. Байденко, В.А. Болотова, И.А. Зимней, В.В. Серикова, Ю.Г. Татура, Ю.В. Фролова, А.В. Хуторского, А.А. Шаповалова, В.Д. Шадрикова и др.

Физика является экспериментальной наукой, в рамках школьного курса физики можно выделить видов экспериментов. В рамках реализации деятельностного подхода особое место занимает эксперимент, который выполняют обучающиеся с реальным оборудованием. В этом случае можно говорить о формировании исследовательской компетентности обучающихся на основе экспериментальной деятельности. Необходимость ее формирования заложена в

концепции профильного обучения в учреждениях, обеспечивающих получение общего среднего образования, так как основными задачами (профильного) физического образования являются: развитие творческих способностей обучающихся, формирование системы представлений, ценностных ориентаций, познавательных, предметных и исследовательских умений и компетенций, обеспечивающих выпускнику готовность к продолжению профессионального образования.

Было выявлено, что в условиях подготовки к предпрофильному физическому обучению (8 и 9 классы) и обучению на профиле физической направленности (10-11 классы), обучение необходимо трансформировать таким образом, чтобы повысить активность обучающихся в самостоятельном получении знаний, приобретении умений осуществлять практическую деятельность. Этому могут способствовать широко внедряемый в настоящее время исследовательский метод обучения. Однако, на практике в организации исследовательской деятельности обучающихся существует ряд проблем. Основной проблемой является необходимость высокой степени помощи обучающимся со стороны педагога при организации и реализации исследовательской работы, так как школьники не подготовлены к этой деятельности. Для организации самостоятельной исследовательской деятельности обучающихся необходимо их последовательно (поэтапно) обучать исследовательской деятельности, планированию самостоятельной работы, а

также созданию условий для мотивации на данный вид деятельности.

Формируя поэтапно компоненты исследовательской компетентности у обучающихся будет осуществлен переход от простой для них деятельности (по получению навыков работы), к более сложной – исследовательской, что способствует появлению мотивации к самостоятельной исследовательской деятельности и более эффективному формированию исследовательской компетентности. При этом степень самостоятельности работы обучающегося будет возрастает, а мера педагогической помощи со стороны учителя убывать.

Выполнение натурального физического эксперимента позволяет обучающемуся получить значимый для него результат, что положительно влияет на его эмоциональное и мотивационное состояние. Получение результата в процессе выполнения эксперимента, вывода расчётных формул, выполнения расчётов, построения таблиц и графиков, анализа результатов требует от обучающегося высокой степени организации своего труда, глубоких знаний по исследуемому явлению, умения прогнозировать получаемый результат и др. Если обучающиеся для себя ставят целью выполнения натурального эксперимента получить «число», например определить жесткость пружины или системы пружин, то учитель перед собой ставит целью сформированность у обучающихся определенных компонентов исследовательской компетентности (например, методов нахождения средних величин, построения и анализ графиков). Таким образом, натуральный физический эксперимент можно рассматривать как процессуальную основу формирования исследовательской компетентности обучающихся.

Для формирования исследовательской компетенции разработана авторская методика последовательной организации исследовательской деятельности в рамках выполнения ими натурального физического эксперимента

Целевой компонент методики формирования исследовательской компетентности обучающихся включает в себя совокупность исследовательских компетенций, формирование которых реализовано поэтапно в соответствии с разработанной моделью.



Рис. 1. Модель методики формирования исследовательской компетентности обучающихся при выполнении ими натурального физического эксперимента

Исходя из предложенных сущностей исследовательской компетентности и натурального физического эксперимента были разработаны следующие критерии сформированности исследовательской компетентности: 1) Наличие необходимых системных знаний, без которых выполнение исследовательской работы невозможно; 2) способности к исследовательским умениям; 3) опыт в самостоятельности выполнения исследовательской работы.

Содержательный компонент представляет собой содержание системы занятий по проведению (выполнению) конкретных натуральных экспериментов. В рамках разработанной системы предложены описания по выполнению натуральных экспериментов для обучающихся (три уровня сложности выполнения) и пояснений для проведения экспериментов для преподавателей (учителей).

Процессуальным компонентом формирования исследовательской компетентности обучающихся выступает выполнение натуральных физического эксперимента. Выполнение натуральных физического эксперимента в соответствии с заявленными целями приводят к формированию определенных исследовательских компонентов в зависимости от содержания конкретных лабораторных работ и экспериментальных задач. Этот элемент реализуется посредством модели методики формирования ИК в процессе выполнения натуральных физического эксперимента.

В соответствии с разработанной методикой могут быть реализованы следующие варианты работы обучающегося: а) «У» – высокий уровень педагогической помощи со стороны учителя обучающемуся; б) «У/О» – степень педагогической помощи со стороны учителя ослабевает, обучающийся способен выполнять отдельные этапы (виды) исследовательской работы; в) «О» – обучающийся самостоятельно выполняет работу, педагогическая помощь со стороны учителя минимальна или ее совсем нет.

Модель носит этапный характер. Этапность заключается в последовательном формировании компонентов исследовательской компетентности у обучающихся в соответствии с ее уровнем сформированности на данном этапе.

В ходе эксперимента были разработаны лабораторные работы по физике и описания к

ним (7-11 классы) и физический практикум (9-11 классы) согласно ГОС.

В соответствии с поставленными целями исследования, используя штатное школьное физическое оборудование опытно-экспериментальная работа прошла в ГУ «Луганская специализированная школа I-III ступеней № 1 имени профессора Льва Михайловича Лоповка», Луганская школа № 57, ГУ «Луганский лицей иностранных языков», Алчевский социально-экономический лицей, Луганская школа № 60 имени 200-летия г. Луганска, «ЛУВК «Интеллект», ГБОУ «Лутугинский УВК школа-лицей», Краснодонская городская гимназия). В эксперименте участвовали 360 обучающихся.

#### Литература

1. A.V. Hrytskykh. Organization of research work of future teachers of physics in credit-modular system // Strategy of Quality in Industry and Education»: International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number, – Varna, 2013., –С. 217-220
2. Грицких А.В. Организация исследовательской работы учащихся средних школ в учебных лабораториях вузов как средство формирования их интереса к изучению физики // Тезисы докладов// Региональная научно-практическая конференция «Открытые физические чтения» – Луганск: ЛУ имени Тараса Шевченко, 2015. –С. 43
3. Формування дослідної компоненти предметної компетентності учнів під час виконання лабораторного фізичного практикуму А. Грицких, К.Чернобай, А. Шарова // Наукові записки. – Випуск 7. – Серія. Проблеми методики фізико-математичної і технологічної освіти. Частина 3. Кіровоград: РВВ КДПУ ім. В. Винниченка, 2015. с. 140-144
4. Система организации исследовательской работы учеников профильных классов посредством электронных и натуральных физических лабораторных практикумов // Электронные ресурсы в непрерывном образовании :труды VI Международного научно-методического симпозиума «ЭРНО-2017» (Адлер). – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2017. С.16-19.

#### References

1. A.V. Hrytskykh. Organization of research work of future teachers of physics in credit-modular system // Strategy of Quality in Industry and Education»: International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus Special number, – Varna, 2013., –S. 217-220
2. Gritskih A.V. Organizatsiya issledovatel'skoy raboty uchashchih'sya srednih shkol v uchebnyih laboratoriyah vuzov kak sredstvo formirovaniya ih interesa k izucheniyu fiziki // Tezisyi dokladov// Regional'naya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Otkryitye fizicheskie chteniya» –Lugansk: LU imeni Tarasa Shevchenko, 2015. –S. 43
3. Formuvannya doslidnoyi komponenti predmetnoyi kompetentnosti uchniv pid chas vikonannya laboratornogo fizichnogo praktikumu A. Gritskih, K.Chernobay, A. Sharova // NaukovI zapiski. – Vipusk 7. – SerIya. Problemi metodiki metodiki flziko-matematichnoYi I tehnologIchnoYi osvlti. Chastina 3. Klrovograd: RVV KDPU Im. V. Vinnichenka, 2015. s. 140-144

4. Sistema organizatsii issledovatel'skoy raboty uchenikov profilnykh klassov posredstvom elektronnykh i naturnykh fizicheskikh laboratornykh praktikumov // Elektronnyie resursyi v nepreryivnom obrazovanii :trudy VI Mezhdunarodnogo nauchno-metodicheskogo simpoziuma «ERNO-2017» (Adler). – Rostov-na-Donu : Izdatel'stvo Yuzhnogo federal'nogo universiteta, 2017. S.16-19.

**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 practicum laboratory works; the place and significance of students' research competence in the performance of natural physical experiments have been examined.*

*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.*

**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: Белых А.С.** д.п.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 378.02:37.022

## ЛИНГВОМЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ-МЕДИКОВ ФИЗИКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯЗЫКА-ПОСРЕДНИКА

Коврижных Д.В.

## LINGUISTIC AND METHODOLOGICAL APPROACH TO EVALUATION OF THE INPUT CONTROL IN THE TEACHING INTERNATIONAL MEDICAL STUDENTS PHYSICS USING THE INTERIM LANGUAGE

Kovrizhnykh D.V.

*В статье представлен анализ результатов входного тестирования по физике на английском языке иностранных студентов Волгоградского государственного медицинского университета, проведенного в период с 2015 г. по 2018 г. Приведены статистические характеристики, включая проверку на соответствие выборки нормальному закону распределения, описательная статистика и корреляционный анализ. В статье указаны интегральные данные за весь указанный период и по годам, а также показатели, позволяющие сравнивать результаты выполнения заданий различных частей теста в группах с более высокой и более слабой предварительной подготовкой иностранных студентов по физике на английском языке.*

**Ключевые слова:** физика на английском языке, обучение иностранных студентов, физика в медицинском вузе.

**Введение.** Активная позиция российских вузов на международном рынке образовательных услуг является не только результатом интеграции российской высшей школы в мировое образовательное пространство, но и показателем востребованности российского образования за рубежом. При том, что в вузах РФ в 2016/2017 академическом году обучалось более 300 тыс. иностранных учащихся, мы занимаем седьмую позицию, уступая по количеству студентов таким странам, как Австралия, Германия, Франция и др. [7]. Одной из причин лидерства в этой области англоговорящих стран можно назвать большую распространенность в мире английского языка, который во многих странах является вторым государственным. Тем не менее, развитие международной составляющей образовательной деятельности вузов РФ является отражением глобальных процессов в образовании – общемировое количество иностранных студентов увеличилось с 4,1 млн. человек в 2011 г. до 5,5 млн.

человек в 2017 г. [7], при этом доля российского образования за этот период выросла с 4,5 % до 5,7%.

Как известно, среди российских вузов по понятным причинам лидерами по количеству иностранных студентов являются технические и так называемые «классические» университеты – так, в топ-20 вузов РФ по количеству зарубежных учащихся в 2016/2017 академическом году вошли только три медицинских университета, набрав вместе менее 11% от общей численности зарубежных граждан, обучавшихся в первых двух десятках вузов из указанного списка в отмеченный выше период [7]. При этом медицинские вузы в числе первых российских университетов освоили и массово внедрили обучение иностранных учащихся с применением языка-посредника, сумев тем самым повысить качество обучения и увеличить количество представителей дальнего зарубежья [1, 2]. Очевидно, в условиях жесткой конкуренции в области международного образования необходимо не только удерживать имеющиеся позиции, но и расширять их как отдельными вузами РФ, так и российским образованием в целом, что требует пристального внимания со стороны методистов-исследователей к качеству оказания образовательных услуг; данная работа посвящена обучению физике на английском языке в медицинских вузах (на примере ВолгГМУ).

Применяемые при обучении физике на английском языке иностранных студентов ВолгГМУ подходы, методы и приемы представлены в [3, 5, 6], используемая система тестирования и дальнейшая лингвометодическая оценка результатов проведенного тестирования представлена в [4]. В данной работе обратим внимание на анализ результатов входного тестирования иностранных студентов ВолгГМУ по физике на английском языке, проведенного с 2015 г. по 2018 г. Кратко напомним, что сравнительная оценка готовности

зарубежных студентов-первокурсников к изучению физики на языке-посреднике проводится по полученным в результате проведенного теста количественным данным, характеризующим владение физической терминологией на английском языке, навыки письменной монологической речи на материале физики, а также понимание содержания текстов с физическим содержанием (описания физических явлений, свойств физических понятий и объектов и т.д.). Лингвометодический подход к исследованию данного феномена позволяет дать интегральную оценку знания физики и владения языком обучения на материале физики. Поступающие на англоязычное отделение лечебного факультета ВолгГМУ иностранные граждане представляют такие страны, как Индия, Малайзия, Египет, Китай, Нигерия, Ирак, Гана, Йемен, Канада, Иордания, Шри-Ланка, Ливан, Палестина и Израиль (2015-2018 гг.), и имеются основания полагать, что возможна некоторая неоднородность в уровне их начальной подготовки по физике на английском языке, связанной главным образом с особенностями школьного физического образования в этих странах.

Целью данной работы является оценка результатов проведенного входного тестирования, включая поиск взаимосвязей между результатами выполнения его частей, в том числе с проведением группировки количественных данных по различным критериям.

**Изложение основных материалов.** В 2015 г. нами было протестировано 109 иностранцев-первокурсников из 7 стран [3], в 2016 г. – 136 студентов первого курса ВолгГМУ из 5 стран [6], в 2017 г. – 208 зарубежных студентов из четырех стран [5], в 2018 г. – 223 студента из 8 стран, итого – 676 студентов из 14 стран. Рис. 1 иллюстрирует количественное распределение студентов по годам за указанный период.

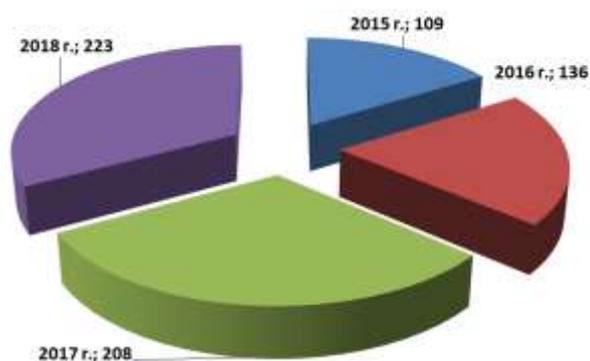


Рис. 1. Удельный вес студентов по годам

Выполнение заданий первой части теста составило 51,6% в 2015 г., 66,8% в 2016 г., 54,7% в 2017 г. и 61,8% в 2018 г., при этом средневзвешенный показатель за указанный период составляет 58,6% (Рис. 2). Выполнение заданий второй части теста в 2015 г. составило 69%, в 2016 г.

– 51,2%, в 2017 г. – 45,7%, в 2018 г. – 36,6%, что в среднем составило 48,3%. Задание третьей части теста было выполнено в 2015 г. на 17%, в 2016 г. – на 31,7%, в 2017 г. – 13,8%, в 2018 г. – 34,4%, в среднем – 23,5%. Результаты выполнения заданий четвертой части теста составили в 2015 г. 18,7%, в 2016 г. – 37,8%, в 2017 г. – 33,0%, в 2018 г. – 24,8%, в среднем – 29,2% (Рис. 2).

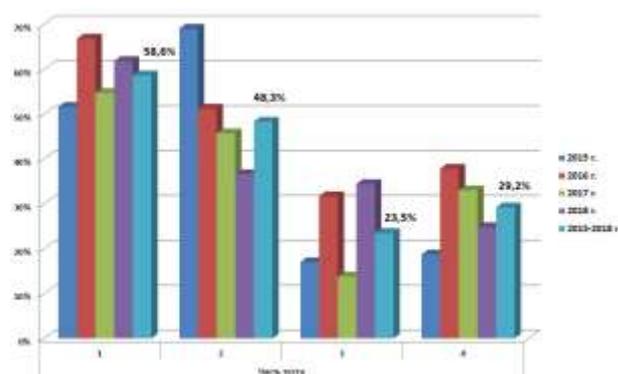


Рис. 2. Результаты входного тестирования иностранных студентов 1 курса по физике на английском языке

Приведенные выше цифры, во-первых, подтверждают наличие заметного разброса в уровне подготовке по физике поступающих на первый курс иностранных студентов медвуза. Во-вторых, мы наблюдаем явное ухудшение с годами показателей монологического высказывания по физике на английском языке у выпускников зарубежных школ, что, скорее всего, является отражением тенденций в школьном физическом образовании в тех странах, представители которых обучаются в вузах РФ (на примере ВолгГМУ). В-третьих, мы наблюдаем стабильно более низкие показатели третьей и четвертой частей теста, связанных с пониманием содержания физического текста (по сравнению с выполнением заданий первой и второй частей теста).

Для данных по всем частям теста были проведены тесты Колмогорова-Смирнова, Лиллиефорса и W-тест Шапиро-Уилка, которые не подтвердили соответствие выборки нормальному закону распределения ( $p < 0,01$ ). Также проверено наличие взаимосвязи полученных количественных данных – так, коэффициент корреляции (здесь и далее Спирмена) результатов выполнения заданий первой и второй частей теста составляет 0,34, первой и третьей 0,19, первой и четвертой 0,38, второй и третьей 0,06, второй и четвертой 0,21, третьей и четвертой 0,26. Таким образом, между полученными данными сильной связи не обнаружено, что позволяет сделать вывод о том, что в разных заданиях теста не проверяются заведомо взаимосвязанные между собой характеристики.

Тем не менее, можно предположить, что студенты с более высокими результатами выполнения одного из заданий теста, по другим заданиям также будут иметь лучшие показатели. В качестве рабочей выдвинем гипотезу, что студенты с более высоким

уровнем владения физической терминологией на языке-посреднике лучше понимают физический текст (как пример письменной речи с физическим содержанием) на неродном языке и описывают физические явления, величины и т.д. Действительно, без владения физтерминологией невозможно ни высказать свое мнение по существу рассматриваемого в учебном процессе физического понятия, явления или закона, равно как и понять суть проблемы с физическим содержанием, что распространяется как на лекционные формы проведения занятий, так и на лабораторные и семинарские занятия. Обучающийся не поймет задачу, в которой приведены неизвестные ему термины, описание хода лабораторной работы или экспериментального физического оборудования едва ли станет понятным, если в тексте или устной речи преподавателя присутствуют неизвестные студенту специальные физические лексические единицы. При этом следует отметить, что навыки, связанные с получением и представлением информации по физике не обязательно развиваются одновременно, но именно они влияют на оценку результатов обучения и в немалой степени являются формой предъявления результатов учебного процесса.

Для проверки выдвинутой гипотезы результаты тестов были разделены на две группы, при этом в качестве критерия распределения данных в группы с высокими и низкими показателями были выбраны оценки выполнения заданий первой части теста, так как за указанный период результаты их выполнения носят относительно стабильный характер. В данном распределении на группы представители первой группы выполнили менее половины (не более трех заданий) первой части теста, что составило 35,3% от всех протестированных первокурсников, в то время как в состав второй группы вошли иностранные студенты, выполнившие больше половины (не менее четырех) заданий первой части (64,7%, Рис. 3).

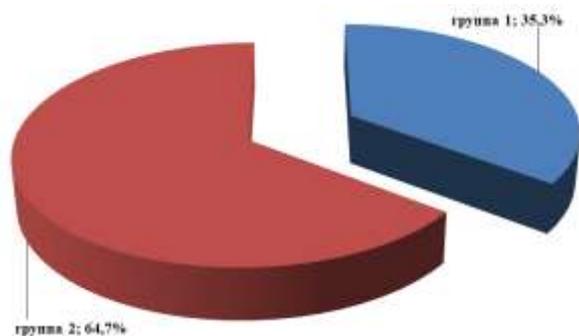


Рис.3. Количественный состав в группах (распределение 1)

В первой группе выполнение заданий первой части теста составило в среднем 30,5%, второй части – 37,1%, третьей части – 14,4%, четвертой части – 14,3%, во второй группе – 73,1% в среднем по заданиям первой части теста, 54,4% – по заданиям второй части, 28,4% – по третьей части

теста и 37,3% по четвертой части теста (Рис. 4). Действительно, если данные по первой части входного теста отражают по сути критерии разделения данных по группам, то средние показатели по второй, третьей и четвертой частям теста в первом приближении являются подтверждением справедливости выдвинутой выше гипотезы. Однако нельзя не отметить, что в группе 1 средние показатели выполнения заданий второй части входного теста почти на четверть выше, чем первой, а в группе 2 – на четверть ниже, при этом в абсолютном значении вторая группа содержит более высокие показатели. Сравнение результатов выполнения заданий третьей и четвертой частей входного теста в группе 1 иллюстрирует практически одинаковые значения, при том, что в группе 2 в среднем показатели выполнения четвертой части почти на треть превышают процент выполнения заданий третьей части теста. Проверим, имеется ли взаимосвязь между данными внутри групп. В первой группе данных коэффициент корреляции для результатов выполнения заданий первой части теста с заданиями второй части равен 0,29, с третьей 0,01, с четвертой 0,35; коэффициент корреляции результатов выполнения заданий второй части теста с третьей равен -0,07, с четвертой 0,15; коэффициент корреляции результатов выполнения заданий третьей части теста с результатами выполнения заданий четвертой части равен 0,18.

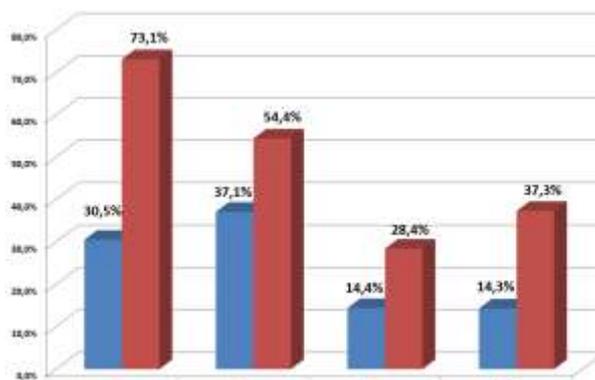


Рис.4. Выполнение заданий теста в группах (распределение 1).

Во второй группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с заданиями второй части равен 0,13, с третьей 0,12, с четвертой 0,15; второй части теста с третьей 0,04, с четвертой 0,10; третьей части с четвертой частью 0,25. Как видно из представленных данных, коэффициенты корреляции внутри групп меньше, чем во всей выборке и в некоторых случаях принимают отрицательные значения.

Затем данные по результатам тестирования были разделены на близкие к равным части по количеству студентов в группах. В первую группу были собраны данные, содержащие выполнение не

более четырех заданий в первой части теста (55,5% от общего количества первокурсников, Рис. 5), а во вторую группу – не менее пяти заданий в первой части теста (44,5%).

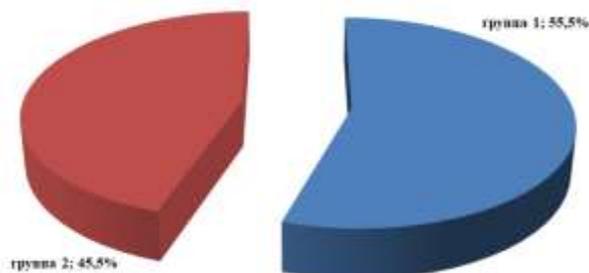


Рис. 5. Количественный состав групп (распределение 2)

В первой группе в среднем выполнение заданий первой части теста составило 40,3%, второй части – 41,1%, третьей части – 18,2%, четвертой части – 20,3%, во второй группе – 81,6% в среднем по заданиям первой части теста, 57,3% – по заданиям второй части, 30% – по третьей части теста и 40,3% по заданиям четвертой части теста (Рис. 6). Как иллюстрируют приведенные данные, и подобное разбиение в первом приближении подтверждает справедливость выдвинутой выше гипотезы. Мало того, в отличие от первого способа распределения данных по группам, в данном случае можно наблюдать сохранение тенденции, наблюдаемой в данных по всей выборке. Тем не менее, в данном распределении нам также не удалось установить наличие связи между результатами выполнения заданий теста – в первой группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с заданиями второй части равен 0,29, с третьей 0,12, с четвертой 0,37; второй части теста с третьей -0,03, с четвертой 0,17; третьей части с четвертой частью 0,28.

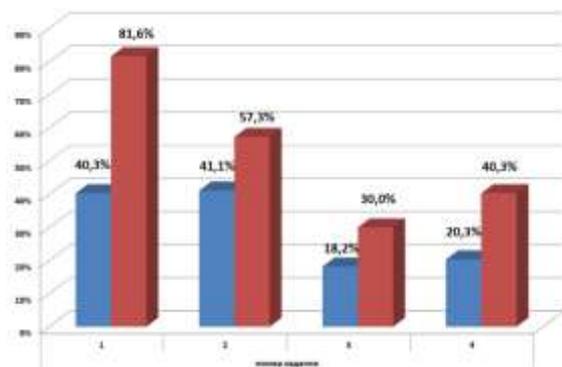


Рис. 6. Выполнение заданий теста по группам (распределение 2)

Во второй группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с результатами выполнения заданий второй части теста равен -0,02, с третьей 0,17, с четвертой 0,11; второй части теста с третьей 0,07, с четвертой 0,12; третьей части теста с четвертой 0,21.

Далее для проверки выдвинутой выше гипотезы мы провели разделение экспериментальных данных на четыре группы по результатам выполнения первой части теста 1 – в первую группу (крайне низкий уровень) включены результаты выполнения до одного задания первой части входного теста включительно, во вторую (низкий уровень) – данные, связанные с выполнением двух и трех заданий, в третью (удовлетворительный уровень) – четырех и пяти, четвертую (достаточный уровень) – шести и семи выполненных заданий. По результатам выполнения заданий входного теста объем первой группы составил 8,8%, второй – 26,5%, третьей и четвертой – 40,5% и 24,2% соответственно (рис. 7).

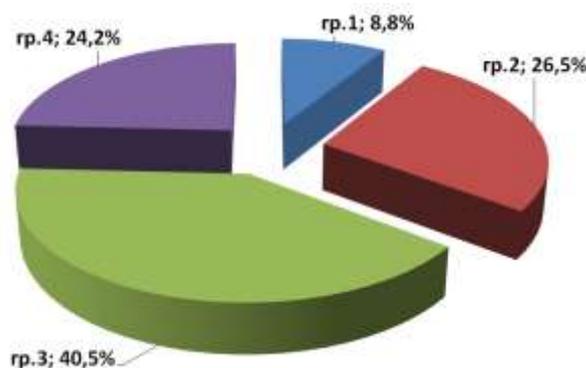


Рис. 7. Количественный состав групп (распределение 3)

Обращает внимание факт, что самая многочисленная группа относится к так называемому «удовлетворительному» уровню. В первой группе в среднем выполнение заданий первой части теста составило 11,6%, во второй – 36,9%, в третьей группе – 64,3%, в четвертой – 90%; задания второй части теста выполнены в первой группе на 28,3%, во второй группе – 40,0%, в третьей – 52,2%, в четвертой – 58,1%; третья часть теста в первой группе выполнена на 17%, во второй – на 13,5%, в третьей – 22,7%, в четвертой – 38,0%. Выполнение четвертой части теста в первой группе выполнены на 2,1%, во второй группе – на 18,3%, в третьей – 33,5%, в четвертой – 43,7% (Рис. 8).

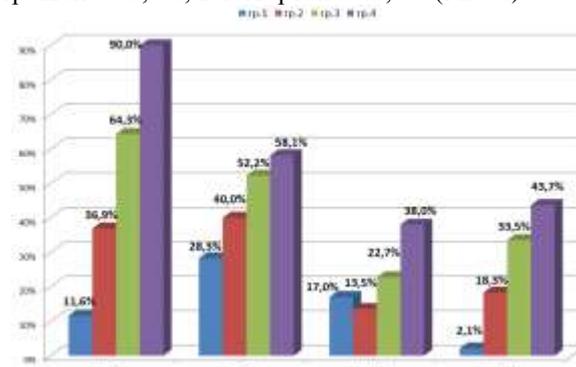


Рис. 8. Выполнение заданий теста по группам (распределение 3)

Усредненные показатели выполнения заданий частей теста в представленных группах имеют заметные различия, и приведенные выше средние значения практически достоверно укладываются в линейную зависимость (за исключением результатов выполнения третьей части теста представителями первой группы). Однако внутри каждой группы данные расположены менее организованно – в первой группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с заданиями второй части равен -0,13, с третьей 0,08, с четвертой -0,0006; второй части с третьей -0,03, с четвертой -0,17; третьей части с четвертой частью 0,17.

Во второй группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с результатами выполнения заданий второй части теста равен 0,24, с третьей 0,08, с четвертой 0,19; второй части с третьей -0,07, с четвертой 0,17; третьей части с четвертой 0,15.

В третьей группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с результатами выполнения заданий второй части теста равен 0,16, с третьей -0,06, с четвертой 0,08; второй части теста с третьей -0,03, с четвертой 0,07; третьей части с четвертой 0,17.

В четвертой группе данных коэффициент корреляции результатов выполнения заданий первой части теста с результатами выполнения заданий второй части теста равен -0,18, с третьей 0,03, с четвертой 0,07; второй части теста с третьей -0,11, с четвертой 0,11; третьей части теста с четвертой 0,32.

**Результаты исследования.** Представленные результаты иллюстрируют наличие явной неоднородности в подготовке по физике на английском языке иностранных медиков-первокурсников. Коэффициенты корреляции не подтверждают наличие сильной связи, что свидетельствует о том, что в тесте не проверяются заведомо взаимосвязанные характеристики. При этом следует отметить, что усредненные данные выполнения заданий различных частей теста по годам неплохо между собой согласуются (коэффициент корреляции результатов 2015 г. и 2016 г. составляет 0,75, для данных 2015 г. и 2017 г. 0,79, для 2016 г. и 2017 г. 0,94, 2016 г. и 2018 г. 0,87, но для 2017 г. и 2018 г. 0,65, а для 2015 г. и 2018 г. 0,50), что позволяет предположить возможное наличие зависимости уровня подготовки первокурсников от года выпуска. Тем не менее, выдвинута рабочая гипотеза, для ее проверки проведена группировка данных по уровню подготовки несколькими способами, получены объемы выборок в группах с различным уровнем подготовки студентов по физике на английском языке. Установлено, что более подготовленные к изучению физики на английском языке иностранные студенты медвуза между собой имеют более заметные отличия в предметных знаниях и языковых умениях на материале физики по

сравнению с теми студентами, у которых подготовка оценивается более низкими показателями. По результатам сравнения средних значений выполнения заданий в группах мы получили подтверждение гипотезы о взаимосвязи владения физтерминологией, навыками монологического высказывания на материале физики и пониманием содержания физического текста, при этом у студентов, по-разному владеющих специальной физической лексикой, навыки монологического высказывания на материале физики и понимание текста с физическим содержанием проявляются по-разному. Имеются основания полагать, что отсутствие высоких значений коэффициентов корреляции количественных показателей выполнения заданий внутри групп свидетельствует о необходимости поиска нелинейных форм зависимости, а также дополнительных факторов и критериев группировки.

**Выводы.** Проведенный эксперимент показал, что владение студентом физической терминологией на языке-посреднике относится к необходимым условиям для изучения физики на неродном языке, однако при этом достаточным условием для объяснения наблюдаемого физического явления или изученного физического понятия не является, а также не может гарантировать понимание им физического текста. Тем не менее, как одно из необходимых условий изучения физики на неродном языке, в этой работе указанный признак выступил в качестве критерия группировки данных и позволил проверить выдвинутую выше гипотезу. Представленные данные подтверждают, что обучение физике на неродном для обучающихся языке представляет собой многогранный феномен, заслуживающий не только детального изучения, но и постоянной диагностики поступающего для изучения физики контингента студентов с целью учета особенностей подготовки иностранных студентов медвуза по физике на английском языке – корректировки методики чтения лекций и организации лабораторного практикума.

#### Литература

1. Верстаков Е.С. О методическом обеспечении лабораторного практикума по физике в условиях иноязычной дидактической среды. / Е.С. Верстаков, Д.В. Коврижных // Вестник ВолГМУ. – 2005. – № 13. – с. 85–88.
2. 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. 2009. – Т. 15, № 2. – С. 72–78.
3. Коврижных Д. В. Лингвометодическая технология оценки результатов обучения иностранных студентов физике на языке-посреднике в медвузе / Д. В. Коврижных // Физическое образование в вузах. 2018. – Т. 24, № 1. – С. 148–161.

4. 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.

5. Коврижных Д. В. О критериях и проблемах оценки коммуникативных навыков у иностранных студентов при изучении физики на языке-посреднике в медвузе // Физика в системе современного образования (ФССО-2017): материалы XIV Междунар. науч. конф. (с. Дивноморское, 17–22 сентября 2017 г.); Донской гос. техн. ун-т – Ростов н/Дону: ДГТУ, 2017. – С. 286–287.

6. Коврижных Д. В. Оценка коммуникативных навыков у иностранных студентов при выполнении лабораторного практикума по физике на языке-посреднике в медвузе в условиях ФГОС // Современный физический практикум: сб. тезисов докл. XIV Междунар. учебно-метод. конф. – М.: Издательский дом МФО, 2016. – С. 117-118.

7. Экспорт российских образовательных услуг: Статистический сборник. Выпуск 8 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. – М.: ЦСПИМ, 2018. – 536 с.

#### References

1. Verstakov E.S. O metodicheskom obespechenii laboratornogo praktikuma v usloviyakh inoyazychnoy didacticheskoy sredy. / E.S. Verstakov, D.V. Kovrizhnykh. // Vestnik VolGMU. – 2005. – # 13. – p. 85–88. [in Russian]

2. Danilchuk V. I. The Peculiarities of Physics Laboratory Training Organization with Application of Interim Language in the Conditions of Humanitarization of Physical Education / V. I. Danilchuk, D. V. Kovrizhnykh // Physics in Higher Education. 2009. – V. 15, # 2. – pp. 72-78. [in Russian]

3. Kovrizhnykh D.V. Linguistic and Methodical Technology of Evaluation of Results of Teaching International Medical Students Physics Using Interim Language / D.V. Kovrizhnykh // Physics in Higher Education. 2018. – V. 24, # 1. – pp. 148-161. [in Russian]

4. 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. [in Russian]

5. Kovrizhnykh D. V. About criteria and difficulties of evaluation of communicative skills of international medical students in the study of Physics using interim language // Physics in system of modern education (PSME-2017): Abstracts of XIV International Conference «Physics in system of modern education» (v. Divnomorskoye, 17–22 September

of 2017); Don State Technical University – Rostov-on-Don: DSTU, 2017. P. 286–287. [in Russian]

6. 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 «Modern Physics Workshop» – M.: Publishing House of MPS, 2016. – pp.117-118. [in Russian]

7. Export of Russian educational services: Statistical Collection. Issue 8 / Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. — M.: Center for Social Forecast and Marketing, 2018. — 536 p. [in Russian]

**Kovrizhnykh D.V.**

#### LINGUISTIC AND METHODOLOGICAL APPROACH TO EVALUATION OF THE INPUT CONTROL IN THE TEACHING INTERNATIONAL MEDICAL STUDENTS PHYSICS USING THE INTERIM LANGUAGE

*The article presents an analysis of the results of the entrance test in Physics in English of international students of the Volgograd State Medical University, conducted in the period from 2015 to 2018. The statistical characteristics are given, including a test for compliance of the sample with the normal distribution law, descriptive statistics and correlation analysis. The article presents the integral data for the entire period and for each year, as well as indicators to compare the results of the tasks of different parts of the test in groups with higher and weaker preliminary training of foreign students in Physics in English.*

**Keywords:** *Physics in English, Teaching International Students, Teaching Physics in Medical University.*

**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

**Kovrizhnykh Denis V.** 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:** **Белых А.С.** д.п.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 372.853:37.022

## ПУНКТУАЦИЯ ЯЗЫКА ФИЗИКИ

Коврижных Д.В.

## THE PUNCTUATION OF PHYSICS LANGUAGE

Kovrizhnykh Denis V.

*The paper presents the problems associated with the punctuation of the language of physics, that is, with the features of the representation of the values of physical quantities, as well as taking into account the accuracy of the values presented in the calculation of the final value, including the estimation of the error. Examples of physical problems in which punctuation errors of different nature are made are given.*

**Key words:** language of Physics, punctuation of Physics language.

In Physics language the names of physical concepts compose terminology, symbolic (or ideographic, to be more accurate) designation of physical quantities is widely used [1, 2, 7], the relationships between physical quantities are represented by syntax of Physics language and formulated in Physics laws, rules, principles, equations [8]. Since Physics is the experimental science, then the language of Physics should take into account the peculiarities of Physics both as science and as academic subject. The composition of Physics language depends on the content of the course of Physics and types of classes – in lectures, solving physics problems and laboratory experiments even the physical terminology is different. Indeed the lectures usually do not cover many questions which become important in experimental part of the study – e.g. elements of measuring instruments scales, controls of experimental equipment, methods for direct and indirect obtaining physical quantities, etc. In this sense the vocabulary of physics problems may cover terminology of both lecture course and laboratory practice.

On one hand solving physics problems is a separate independent type of educational activity, but on another hand in terms of Physics language it must be a kind of bridge linking lectures and experimental classes. If in the theoretical study of laws of Physics students mostly deal with conceptual, syntax and terminological parts of Physics language including ideographic designation of physical values, then while carrying out laboratory experiments and solving physics problems it's necessary to pay attention to the questions related to so called 'punctuation'. For instance, if a student

records the result of measurement of object's length as 100 mm and then converts it into 0.1 m then can we accept such transformation as correct? Can we suppose that the result of computation of acceleration by dividing net force of 50 N by object's mass of 30 kg is correct if the answer received is 1.667 m/s? If a student makes measurement of an object's size using a micrometer with zero reading of  $-0.02$  mm and precision of measurement of 0.01 mm and after receiving the results of 3.02 mm, 3.01 mm, 3.02 mm, 3.02 mm and 3.02 mm, then can we accept 3.038 mm as the correct result? In the long list of difficulties connected with peculiarities of Physics language there is a significant part which could be related to punctuation in indications of physical quantities.

Formally many rules linked with the recording the results of measurement or computation belong to mathematics, but physicists may have another point of view on the same regulations. For example, in mathematical transformations the information about the number of significant figures or number of digits after floating point may be necessary or the approximation of results of computation must be done – in other words, rarely used mathematical operations become in Physics trivial actions we often do not pay attention to. That's true, we really pay not enough attention to such questions and make the students do the mistakes and ignore the raising of the precision level in the results of computations.

One kind of the mistakes is linked with the error of a physical quantity, which by default is half the last digit of the value. In other words, the number of figures after floating point is one of the forms of representation of the measurement precision which is mostly important in addition and subtraction of extensive quantities.

In this sense the comprehension of additive physical quantities is not a simple question for the students – for example, pressure (as intensive quantity) of the gas in a vessel in the condition of thermal equilibrium is not equal to the sum of pressures of portion of the gas after imaginary division of the vessel into several parts; on another hand due to Dalton's law the total pressure of a mixture of gases is equal to the sum of partial pressures.

Another side of this kind of problems is the number of significant figures in numerical value of a physical quantity – for example, when we read “500 m” initially it’s not clear whether the meaning is  $500 \pm 0.5$  m, fifty tens or five hundreds. The number of significant figures determines the accuracy of multiplication and division, evolution and involution, etc., and it is one of the reasons of representation of a numerical magnitude of a physical quantity in a standard form.

The example of mixture of different precision levels: “A 1000-kg car is moving at 30 m/s. A braking force of 6000 N is applied for 4.0 s. What is the velocity of the car when the brakes are released? [5]” Certainly not all zeros in numerical magnitudes of mass and force are significant, and in the answer we can leave not more than two digits. In another example “A net force of 4000 N is applied to a car at rest whose weight is 10,000 N. What will the car’s speed be after 8 s? [3]” the presented answer of 31.45 m/s looks excessively precise as definitely not all zeros in the force and weight are significant. In next example “An object of mass 8.0 kg is whirled round rapidly in a vertical circle of radius 2 m with a constant speed of 6 m/s [9]” maximum calculated tension in the string is 224 N. These examples illustrate that such kind of mismatches in given data is quite frequent.

Since the presence of the only significant figure in a problem allows imply only one significant figure in the answer, in many problems given data contain two or three digits. Another problem represents example of equal number of significant figures in given data: “You are on the roof of a the physics building, 46.0 m above the ground. Your physics professor, who is 1.80 m tall, is walking alongside the building at 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. [10]” In this case the height of the building is precise to decimeters and the height of the professor is precise to centimeters, therefore before subtraction the second numerical value should be approximated to 1.8 m with two digits as well as the answer.

In any case it’s clear that the number of significant figures in physics problems cannot be less than two else the result solving of the problems is not cognitive. Next problem is the example in which the precision of given time raises the doubts due to difference in the human reaction time and default error of mentioned value of time: “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. a) How tall is the cliff? b) If air resistance is neglected, how fast will she be moving just before she hits the ground? [10]” Let the discussion of the humane component in this and the previous problems be left out of this article.

The trend of writing equal number of significant figures in given values may produce a little bit unusual in terms of Physics language examples of physics

problems: “A first stone is dropped from a roof of a building. 2.00 s after that, a second stone is thrown straight down with an initial speed of 30.0 m/s, and it is observed that the two stones land at the same time... [4]” Really both values look strange – both the moving at 108 km/h stone and very high precision of time difference between the beginning of the movements of the stones. There are no doubts in the given number of significant figures in the next problem: “To stop a car, first you require a certain reaction time to begin braking; then the car slows at constant rate. Suppose that the total distance moved by your car during these two phases is 56.7 m when its initial speed is 80.5 km/h, and 24.4 m when its initial speed is 48.3 km/h. What are your reaction time and the magnitude of the acceleration? [6]” The question for discussion concerns the necessity of approximation of reaction time and estimation of correctness of the values.

Thus, the punctuation of Physics language includes questions that directly or indirectly relate to the forms of representation of the quantitative values of the physical quantities with its accuracy and, if necessary, specification the error including the number of significant figures and digits after floating point in the processing calculations and results of measurements. Also punctuation issues include the calculation of the absolute or relative error of the obtained physical quantity which is not included in this article.

As we can see from the above examples, punctuation of Physics language deals with different peculiarities of representation of numerical values of physical quantities and it’s not easy to find in Physics textbooks enough problems in which a student has to designate the required number of significant figures and to relate it to real values. Thus the range of issues described above deserving greater attention on the part of the specialists in methods of teaching physics.

### Литература

1. Коврижных Д.В. Язык физики: начало движения [Текст] / Д.В. Коврижных // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. 2018. № 5(11). – С. 358–361.
2. Коврижных Д.В. Язык физики: проверяем «азбуку» [Текст] / Д.В. Коврижных, В.В. Соловьев // Физика в школе. – 2018. № 5. – С. 25-32.
3. Arthur Beiser. Schaum’s Outline of Theory and Problems of Applied Physics. Fourth Edition. Schaum’s Outline Series. — McGRAW-HILL, 2004. — 465 p.
4. Douglas C. Giancoli. PHYSICS: principles with applications / Douglas C. Giancoli. — Fifth Edition. — PRENTICE HALL, 1998.
5. Edwin R. Jones, Richard L. Childers. Contemporary college physics / Edwin R. Jones, Richard L. Childers. — 3<sup>rd</sup> ed. 2001 update. 1025 p.
6. Halliday, David. Fundamentals of Physics / David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker. – Seventh Edition. – Wiley International Edition, 2005. 1248 p.
7. Kovrizhnykh D.V. The Language of Physics. Difficulties of Translation. // Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University. – 2017. № 2(4) P.1. – p. 285–288.

8. Kovrizhnykh D.V. The Language of Physics. Syntax Errors. // Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University. – 2018. № 5(11). – p. 285–288.

9. Nelkon & Parker. Advanced Level Physics. Michael Nelkon and Philip Parker. 7<sup>th</sup> Edition. 1995 CBS Publishers & Distributors, New Delhi-110002. India. Published by Longman International Education (GCSE Standard). — 927 p.

10. Sears and Zemansky's University Physics: with Modern Physics. — 11<sup>th</sup> Edition / Hugh D. Young, Roger A. Freedman. Contributing Author A. Lewis Ford. 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley. International Edition. 1761 p.

#### References

1. Kovrizhnykh D. V. The language of Physics. Beginning of the Movement / D. V. Kovrizhnykh // Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University. 2018. # 5(11). – P. 358–361.

2. Kovrizhnykh D. V. Physics Language: Checking the “alphabet” / D. V. Kovrizhnykh, V. V. Soloviev // Physics at School. – 2018. # 5. – P. 25–32.

3. Arthur Beiser. Schaum's Outline of Theory and Problems of Applied Physics. Fourth Edition. Schaum's Outline Series. — McGRAW-HILL, 2004. — 465 p.

4. Douglas C. Giancoli. PHYSICS: principles with applications / Douglas C. Giancoli. — Fifth Edition. — PRENTICE HALL, 1998.

5. Edwin R. Jones, Richard L. Childers. Contemporary college physics / Edwin R. Jones, Richard L. Childers. — 3<sup>rd</sup> ed. 2001 update. 1025 p.

6. Halliday, David. Fundamentals of Physics / David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker. – Seventh Edition. – Wiley International Edition, 2005. 1248 p.

7. Kovrizhnykh D.V. The Language of Physics. Difficulties of Translation. // Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University. – 2017. № 2(4) P.1. – p. 285–288.

8. Kovrizhnykh D.V. The Language of Physics. Syntax Errors. // Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University. – 2018. № 5(11). – p. 285–288.

9. Nelkon & Parker. Advanced Level Physics. Michael Nelkon and Philip Parker. 7<sup>th</sup> Edition. 1995 CBS Publishers & Distributors, New Delhi-110002. India. Published by Longman International Education (GCSE Standard). — 927 p.

10. Sears and Zemansky's University Physics: with Modern Physics. — 11<sup>th</sup> Edition / Hugh D. Young, Roger A. Freedman. Contributing Author A. Lewis Ford. 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley. International Edition. 1761 p.

**Коврижных Д.В.**

#### ПУНКТУАЦИЯ ЯЗЫКА ФИЗИКИ

*В работе представлены проблемы, связанные с пунктуацией языка физики, то есть с особенностями представления значений физических величин, а также учета точности представленных величин при расчете искомой величины, включая оценку погрешности расчетной величины. Приведены примеры физических задач, в которых допущены пунктуационные ошибки различного характера.*

**Ключевые слова:** язык физики, пунктуация языка физики.

**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

**Kovrizhnykh Denis V.** 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: Белых А.С.** д.п.н., проф. ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 53:37.091.3–029:6

## ПРИНЦИП ПОЛИТЕХНИЗМА В ОБУЧЕНИИ ФИЗИКЕ В ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ШКОЛАХ

Пустынникова И.Н., Плешакова В.И.

## THE PRINCIPLE OF POLYTECHNIC EDUCATION IN TEACHING PHYSICS IN COMPREHENSIVE SCHOOL

Pustynnikova I.N., Pleshakova V.I.

*В данной статье рассматриваются особенности реализации принципа политехнизма в общеобразовательных школах на уроках физики. Обсуждается содержание политехнической подготовки учащихся, инновационные технологии, формы и методы обучения. Раскрывается проблема систематизации и обобщения технического знания в обучении физике. Конечной целью является обоснование необходимости применения принципа политехнизма на уроках физики в школе, практическая реализация принципа связи школы с жизнью, с социальной практикой. Приводятся примеры информации политехнического характера, которые можно использовать при изложении различных тем курса физики в общеобразовательной школе.*

**Ключевые слова:** дидактика физики, принцип политехнизма, школьное образование.

**Введение.** Изучение объектов техники в курсе физики средней школы является одним из самых важных компонентов общей задачи политехнической подготовки учащихся. При определении содержания прикладных вопросов в курсе физики традиционно исходят из необходимости освещения физических основ ведущих отраслей техники и технологии: энергетики, машиностроения, контрольно-измерительной техники и устройств, регулирующих технологические процессы (элементы автоматизации, электроники), транспорта (автомобильный, железнодорожный, воздушный), связи (телефон, радио, телевидение, Интернет). Эти сведения должны быть органически связаны с учебным материалом фундаментального характера, углублять и конкретизировать его, не нарушая систему и логику курса физики как науки. Обучение школьников физике должно помогать развитию технической культуры, иными словами, обеспечивать формирование у учащихся не только представлений о закономерностях и физической сущности явлений природы, но и о роли физики в развитии техники и технологий. Оно должно быть

направлено на усвоение учащимися общенаучных принципов современного производства и овладение практическими навыками обращения с разнообразным оборудованием и техническими приспособлениями, на формирование способности легко сориентироваться в принципах работы современной техники, что является важным условием подготовки школьников к выбору будущей профессиональной деятельности. Достижение этих целей возможно при активном применении при обучении физике одного из базовых принципов дидактики – принципа политехнизма.

**Целью настоящей работы является:**

– обоснование необходимости применения принципа политехнизма на уроках физики в основной школе, а также выявление дидактических условий реализации политехнического образования при изучении курса физики;  
– разработка научно обоснованной и педагогически целесообразной методической системы, обеспечивающей формирование у учащихся политехнических умений и навыков в процессе изучения физики в общеобразовательных школах.

Объектом исследования выступает учебно-практическая деятельность учащихся при изучении физики, а предметом исследования является процесс формирования у учащихся политехнических умений и навыков.

**Изложение основного материала.**

Политехнизм – (от греч. *poly* – много и *techne* – искусство) – это система обучения, при которой обучаемые теоретически и практически знакомятся с главными отраслями производства. Данное обучение направлено на «...ознакомление учащихся в теории и на практике с основными научными принципами современного производства и особенностями общественных и производственных отношений, формирование трудовых умений и навыков, профессиональную ориентацию учащихся» и которое, тем самым, создаёт

«...фундамент последующей профессиональной подготовки» [1, с. 5].

Рассматривая развитие системы политехнического обучения в образовании можно сделать вывод о том, что она на каждом этапе своего становления изменяла свое содержание, которое соответствовало уровню развития техники и технологий. При этом менялось содержание принципа политехнизма.

Основы политехнического образования включают в себя общую теорию трудовой деятельности в сфере современной техники. В общеобразовательных школах в процессе политехнического образования необходимо изучать основные положения этой теории. Это обуславливается тем, что предметом научного исследования в области трудовой деятельности становится не только сама по себе техника и человек как субъект производства, но и согласование его физических и психических возможностей, эстетических вкусов и других социальных качеств со свойствами современных технических систем.

Содержание политехнических знаний представляет собой систему научных понятий, фактов, законов, отражающих единые и общие основы современной техники, современного производства и принципы управления ими. Политехнические знания как система в обозначенном смысле состоят из совокупности элементов – понятий, законов естественных, технических, математических, общественных наук.

Политехническое образование в школе является одной из важнейших составных частей воспитания. Ученики на практике знакомятся с основными научными принципами современного производства и особенностями общественных и производственных отношений. Оно формирует основные трудовые умения и навыки, профессиональную ориентацию учащихся, способствует сознательному выбору трудового пути, создаёт основу последующей профессиональной подготовки.

С 90-х годов прошлого века представления о содержании принципа политехнизма в обучении физике нашли отражение в учебном пособии для студентов педагогических вузов под редакцией С.Е. Каменецкого и Н.С. Пурьшевой [2, с. 40-43]. Это содержание авторы раскрывают как знания об основных направлениях научно-технического прогресса, основных отраслях современного производства, физических основах функционирования современных технических объектов и технологических процессов; экологические знания; умения пользоваться измерительными приборами. Отмечается необходимость в формировании мировоззрения и развитии творческих технических способностей учащихся, умений «...ориентироваться в окружающем (во многом сегодня технократическом) мире». Подчеркивается, что при

реализации принципа политехнизма нужно учитывать современные условия развития общества [2, с. 49].

Обучение в общеобразовательной школе в условиях реализации принципа политехнизма на современном этапе развития системы образования должно быть ориентировано на решение комплекса задач:

I. Сформировать учебную среду, соответствующую задачам политехнической подготовки учащихся по предмету и современным требованиям к уровню технического обеспечения учебного процесса:

- системы технических объектов (учебного оборудования по предмету – приборов, инструментов и материалов, аппаратной техники), обеспечивающих формирование у учащихся необходимого опыта технической деятельности;
- дидактических средств политехнической направленности (учебников и учебных пособий, цифровых ресурсов, программного обеспечения, учебных раздаточных материалов).

II. Сформировать технические знания и умения учащихся (техническая грамотность):

- конкретные научно-технические: о назначении, истории изобретения, устройстве, физических основах работы технических объектов и технологических процессов, разновидностях и областях применения технических объектов (в том числе в отраслях производства и технологических процессах, в которых они применяются);
- о способах и технологиях создания технических объектов;
- о правилах обращения с техническими объектами и формируемых на их основе нормах «технического поведения».

III. Сформировать готовность (техническая компетентность) учеников к решению задач прикладного характера, связанных с использованием технических знаний в различных сферах повседневной и трудовой деятельности.

Результат политехнической подготовки учащихся должен проявляться на личностном, метапредметном, предметном (общем и частном) уровнях.

В современной школе остро ставится вопрос о создании «системы специализированной подготовки (профильного обучения) в старших классах общеобразовательной школы, которая ориентирована на индивидуализацию обучения и социализацию обучающихся, в том числе с учетом реальных потребностей рынка труда <...>, отработки гибкой системы профилей и кооперации старшей ступени школы с учреждениями начального, среднего и высшего профессионального образования» [3, с. 29]. Одним из оснований для создания данной системы являются: развитие промышленности, сельского хозяйства, механизация производства. При этом именно использование принципа политехнизма при изучении физики в

школах поможет решить важнейшие задачи современного образования. Наука не стоит на месте, повышается ее роль в мире современной техники, что является основной предпосылкой к политехнизации образования в школах.

Политехническое образование и воспитание школьников включает в себя: представления о современной научной картине мира, способы получения и обработки материалов, воспитание технического способа мышления; усвоение учащимися общенаучных принципов современного производства и овладение практическими навыками обращения с орудиями труда. Полученные знания должны быть связаны с учебным материалом, рассматривать и углублять его, не нарушая систему изучения курса физики как науки.

При этом многие авторы [4; 5] обращают внимание на необходимость изучения школьниками социальных и экологических аспектов развития техники, обосновывают необходимость введения с этой целью в программу школьного курса физики специальных учебных тем обобщающего характера, например, «Влияние радиоактивных (электромагнитных) излучений на живые организмы», «Физика и техника» и так далее.

Согласно государственным образовательным стандартам по физике для среднего общего образования одним из итогов обучения школьников должно стать «понимание физических основ и принципов действия (работы) машин и механизмов, средств передвижения и связи, бытовых приборов, промышленных технологических процессов, влияния их на окружающую среду <...>, развитие умения планировать в повседневной жизни свои действия с применением полученных знаний законов механики, электродинамики, термодинамики и тепловых явлений с целью сбережения здоровья <...>, формирование собственного отношения и оценки необходимости научных знаний; взаимосвязи различных способов представления механического движения; практического значения изученных физических законов в природе и технике; проявления закона сохранения и превращения механической энергии; эффективности использования машин и механизмов; значения света для жизни на Земле» [6].

Во время уроков по физике ученики изучают основы важнейших отраслей, знакомятся с принципами их организации, узнают, как устроены и работают наиболее распространенные технические устройства, как выявлять и устранять их неполадки, изготавливая несложные изделия и детали на занятиях по трудовому обучению или на факультативных занятиях, приобретают навыки обработки материалов. На практических занятиях школьники получают навыки контроля и самоконтроля, организации рабочего места, необходимые каждому.

Важно сформировать у каждого ученика ключевые составляющие технической культуры:

техническую грамотность, базирующуюся на системе современных технических знаний и умений, и технические компетенции: ключевые, базовые и специальные (в частности начальные профессиональные), определяющие готовность школьника к решению разнообразных технических задач.

При изучении технических вопросов в курсе физики основной школы в рамках реализации принципа политехнизма рассматривают [4; 5] следующие методические проблемы:

1. Выделение критериев отбора технического материала для школьного курса физики.

2. Определение уровня политехнических знаний и умений, который должны освоить учащиеся.

3. Разработка и реализация методики изложения учителем технических вопросов.

4. Разработка дидактических средств для самостоятельной работы школьников при изучении прикладных аспектов школьного курса физики.

5. Рассмотрение роли межпредметных связей в реализации принципа политехнизма.

6. Формирование бережного отношения к объектам природы и техники.

7. Обучение применению физических знаний для анализа основных направлений охраны окружающей среды.

8. Изложение перспектив развития техники и технологий.

9. Формирование интереса школьников к физике и технике.

Именно отсутствие систематического упоминания связи физики и техники, при изложении материала, приводит к тому, что учащиеся не могут использовать теорию, законы, принципы для объяснения и научного обоснования устройства и принципа действия технического оборудования, машин и механизмов. Поэтому знания учащихся носят формальный характер, а трудовые действия и операции являются недостаточно осознанными. Поэтому при изучении физики в школе надо больше внимания уделять вопросам практического применения физических знаний. Следует знакомить учащихся с физическими явлениями, лежащими в основе работы бытовых приборов, приводить примеры использования физических законов и явлений в окружающем мире, используя как пример научные изобретения, а так же предметы, которые используются каждым в быту.

Например, при изучении темы «Динамика тел, движущихся по окружности» можно рассказать о применении центробежных сил в промышленности и сельском хозяйстве, а именно: центробежное литье, центробежные сушилки, молочные сепараторы.

При изучении темы «Резонанс» уместно упомянуть о специальных вибраторах-уплотнителях, которые используют для уплотнения сыпучего основания под фундаменты и дороги, а

также для уплотнения бетона; о язычковом частотомере; о способах гашения нежелательных вынужденных колебаний.

**Выводы.** К сожалению, современное состояние политехнического обучения не обеспечивает в полной мере востребованный в обществе уровень технической культуры учеников и не содействует ориентации их на технические профессии. Принцип политехнизма должен являться одним из основных принципов построения учебно-воспитательной работы школы. Анализ методики использования данного принципа при изучении физики в основной школе показал, что при систематическом его использовании на уроках физики он позволит создать условия для осознанного профессионального самоопределения учащихся в соответствии со способностями, склонностями, личностными особенностями. Политехнизм позволяет обеспечить широту кругозора будущих специалистов, высокий уровень их профессионализма и общей культуры, развитие их способности быстро ориентироваться в современной технике и технологии производства. Ученики учатся использовать новые знания, формы и методы с учетом потребностей рынка труда и обеспечения сознательного выбора учащимися будущей профессии. В условиях постоянного развития техники и технологий необходимо рассматривать политехническое обучение с новых позиций и выделять тенденции в обновлении содержания данного принципа.

#### Л и т е р а т у р а

1. Пустынникова И.Н., Дорошенко О.Н. Использование принципа политехнизма при изучении физики в основной школе // Актуальные аспекты дополнительного профессионального образования: модели, проблемы, перспективы: сб. материалов Международной электронной научно-практической конференции с 1 по 31 октября 2018 года / Под ред. А. И. Чернышева, Т. Б. Волобуевой и др. – В 4-х томах. – Т. 2. – Ч. 2. – Донецк: Истоки, 2018. – С. 109-114.
2. Каменецкий С.Е. Теория и методика обучения физике в школе: общие вопросы: уч. пособие для студ. высш. пед. уч. завед. / С.Е. Каменецкий, Н.С. Пурешева, Н.Е. Вазеевская и др.: под ред. С.Е. Каменецкого, Н.С. Пурешевой. – М.: Академия, 2000. – 368 с.
3. Концепция профильного обучения на старшей ступени общего образования // Народное образование. – 2002. – №9. – С. 29.
4. Основы методики преподавания физики в средней школе: уч. пособие для студ. / В.Г. Разумовский, А.И. Бугаев, Ю.И. Дик: под ред. А.В. Перышкина и др. – М.: Просвещение, 1984. – 160 с.
5. Разумовский В.Г. Физика и научно-технический прогресс: кн. для учителя / В.Г. Разумовский, Э.М. Браверман, Н.Е. Вазеевская и др.: под ред. А.Т. Глазунова, В.Г. Разумовского и др. – 2-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1988. – 176 с.
6. Государственный образовательный стандарт основного общего образования [Электронный ресурс] от 30.07.2018 г. № 678. – URL: <https://dnr-online.ru/download/ob-utverzhdennii-gosudarstvennogo-obrazovatel'nogo-standarta-osnovnogo-obshhego-obrazovaniya/>

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

1. Pustynnikova I.N., Doroshenko O.N. Ispol'zovanie principa politehnizma pri izuchenii fiziki v osnovnoj shkole // Aktual'nye aspekty dopolnitel'nogo professional'nogo obrazovaniya: modeli, problemy, perspektivy: sb. materialov Mezhdunarodnoj jelektronnoj nauchno-prakticheskoj konferencii s 1 po 31 oktjabrja 2018 goda / Pod red. A. I. Chernysheva, T. B. Volobuevoj i dr. – V 4-h tomah. – T. 2. – Ch. 2. – Doneck: Istoki, 2018. – S. 109-114.
2. Kameneckij S.E. Teorija i metodika obuchenija fizike v shkole: obshhie voprosy: uch. posobie dlja stud. vyssh. ped. uch. zaved. / S.E. Kameneckij, N.S. Puryшева, N.E. Vazheevskaja i dr.: pod red. S.E. Kameneckogo, N.S. Puryshevoj. – M.: Akademija, 2000. – 368 s.
3. Konceptcija profil'nogo obuchenija na starshej stupeni obshhego obrazovaniya // Narodnoe obrazovanie. – 2002. – №9. – S. 29.
4. Osnovy metodiki prepodavaniya fiziki v srednej shkole: uch. posobie dlja stud. / V.G. Razumovskij, A.I. Bugaev, Ju.I. Dik: pod red. A.V. Peryshkina i dr. – M.: Prosveshhenie, 1984. – 160 s.
5. Razumovskij V.G. Fizika i nauchno-tehnicheskij progress: kn. dlja uchitelja / V.G. Razumovskij, Je.M. Braverman, N.E. Vazheevskaja i dr.: pod red. A.T. Glazunova, V.G. Razumovskogo i dr. – 2-e izd., pererab. – M.: Prosveshhenie, 1988. – 176 s.
6. Gosudarstvennyj obrazovatel'nyj standart osnovnogo obshhego obrazovaniya [Elektronnyj resurs] ot 30.07.2018 g. № 678. – URL: <https://dnr-online.ru/download/ob-utverzhdennii-gosudarstvennogo-obrazovatel'nogo-standarta-osnovnogo-obshhego-obrazovaniya/>

**Pustynnikova I.N., Pleshakova V.I.**

#### THE PRINCIPLE OF POLYTECHNIC EDUCATION IN TEACHING PHYSICS IN COMPREHENSIVE SCHOOL

*The article deals with the specific features of realization of the polytechnic principle in teaching. It outlines the main objectives of polytechnic training of pupils and discusses the learning model of technical issues in the course of physics at the comprehensive school. The article highlights the necessity of formation of pupils' technical knowledge and skills, which would make the basis of their technical culture. Polytechnic training of secondary school students is considered as one of the significant social factors that affect the provision of society with skilled engineers and workers. The article considers the existing secondary school method of realization of the principle of polytechnic education. The authors attract the readers' attention to the importance of additional polytechnic training of pupils associated with technological innovations. Much attention is given to examples of using polytechnic principle on the practice lesson. It helps to consolidate learning through practical application.*

**Keywords:** didactics, the principle of polytechnic, school education.

**Пустынникова Ирина Николаевна** кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры общей физики и дидактики физики Государственного образовательного учреждения Высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет».  
**E-mail:** irina1070pin@mail.ru

**Плешакова Виктория Игоревна** студентка 2-го курса физико-технического факультета Государственного

образовательного учреждения Высшего  
профессионального образования «Донецкий  
национальный университет».

**E-mail:** vikapleshakova97@gmail.com

**Pustynnikova Irina** candidate of pedagogical sciences,  
assistant professor, assistant professor of general physics and  
didactics of physics State educational institution of Higher  
vocational education «Donetsk National University».

**E-mail:** irina1070pin@mail.ru

**Pleshakova Victoria Igorevna** 2nd year student of the  
Faculty of Physics and Technology State educational  
institution of Higher vocational education «Donetsk National  
University».

**E-mail:** vikapleshakova97@gmail.com

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

Статья подана 18.03.2019

УДК 37.018.14

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ У СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ «ФИЗИКА»

Харченко Е.И., Чаленко А.В., Савенко О.П.

## INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE FORMING OF PROFESSIONAL COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS

Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.

*В статье рассмотрены условия реализации компетентностного и проектного подходов при подготовке студентов-физиков. Рассматриваются особенности проектного подхода при обучении студентов физиков на примере таких разделов учебной деятельности как курсовое и дипломное проектирование, совместные научно-исследовательские проекты.*

**Ключевые слова:** компетентностный подход, компьютерная грамотность, базовые компетенции, проектный метод, научно-исследовательская деятельность, научно-исследовательские умения, научно-исследовательская компетенция.

**Введение.** Глобальные изменения, происходящие в современном обществе вследствие возрастающих темпов научно-технического прогресса, выдвигают новые требования к процессам модернизации образования в высшей школе, требуют внедрения современных инновационных педагогических технологий в образовательный процесс, призванных к формированию творческой личности, способной к профессиональной деятельности и к профессиональному саморазвитию.

К таким инновационным технологиям относятся проектный и компетентностный подходы. Целью компетентностного подхода 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.

Проблемам компетентностного подхода в литературе посвящено достаточно работ. В работе [1] приводится список ключевых компетенций и дано их определение. Соотношение видов

компетенций и этапов обучения рассматривается в работе [2]. Компетентностные модели бакалавра и магистра в области техники и технологий были предложены в работе [3]. В работе [4] рассматриваются ключевые компетенции для различных типов профессий. Авторы работы [5] 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.

Метод проектов возник во второй половине девятнадцатого века. Он основан на идеях Джона Дьюи и его последователей В.Х. Килпатрика, Е. Паркхерста и др. В России проектному методу посвящены работы С.Г. Шацкого, П.П. Блонского и других ученых.

Проектное обучение определяется как «деятельность, в результате которой студенты обучаются путем вовлечения в решение реальных задач и при этом несут определенную ответственность за организацию образовательного процесса» [7, 8].

**Изложение основного материала.** Цель проектного метода: развивать познавательные интересы; интеллектуальные, творческие и коммуникативные способности студентов, определяющие формирование компетентной личности, способной к самоопределению и жизнедеятельности в информационном обществе, ясно представляющей свои ресурсные возможности и способы реализации выбранного жизненного пути [9].

Задачи проектного метода: создать условия, при которых студенты:

- самостоятельно приобретают знания из разных источников;
- учатся пользоваться приобретенными знаниями для решения познавательных и практических задач;
- приобретают коммуникативные умения, работая в различных группах;

- развивают у себя исследовательские умения;
- развивают системное мышление;
- овладевают способами учебно-познавательной, информационно-коммуникативной, рефлексивной деятельности;
- осваивают основные компетенции этих видов деятельности [9].

Одной из главных целей обучения в вузе становится формирование проектной компетенции будущего специалиста [10]. Эта цель может быть достигнута в процессе проектирования – самостоятельной деятельности студентов по созданию или идеального объекта, основанной на взаимосвязи теории и практики, системном подходе к решению проблемы, комплексном представлении таких процессов как моделирование, планирование, прогнозирование [11].

Рассмотрим сущность компетентного подхода.

Была предложена компетентная модель специалиста по специальности «Физика», включающая 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 естественнонаучной 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].

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).

Математическая подготовка студента специальности «Физика» осуществляется в течение всего периода обучения, должна быть рассчитана на многоуровневость (бакалавр-магистр) и на многопрофильность подготовки и должна быть направлена на формирование профессионально-прикладной математической компетенции выпускника как одной из составляющих профессиональной компетентности.

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.

К основным формам организации образовательного процесса при подготовке студентов-физиков можно отнести следующие: лабораторные работы, курсовое проектирование, совместные научно-исследовательские работы студентов и преподавателей по темам, направленным на решение реальных практических и научных задач, научно-производственная практика.

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.

Рассмотрим особенности проектного подхода к обучению студентов-физиков в современном университете.

К основным формам организации образовательного процесса при подготовке студентов-физиков можно отнести следующие: лабораторные работы, курсовое проектирование, совместные научно-исследовательские работы студентов и преподавателей по темам, направленным на решение реальных практических и научных задач, научно-производственная практика.

Реализация проектного подхода в процессе обучения может заключаться в следующем. Перед

группой студентов ставится проблема в общем виде. Задача обучающихся – подготовить проект для решения проблемы. Он должен включать в себя следующие этапы:

1. Подготовительный: определение конкретной задачи; работа с научной литературой; разработка методики проведения эксперимента, составление схем эксперимента; подбор оборудования для эксперимента; подбор и приготовление необходимых для эксперимента материалов.

2. Технологический: сборка установки, проверка ее работы, при необходимости модернизация и совершенствование установки.

3. Экспериментальный: проведение эксперимента на собранной установке, проведение независимых измерений для доказательства полученных результатов.

4. Вычислительный: обработка полученных данных и их анализ, расчет грубых, систематических и случайных погрешностей, построение графиков.

5. Заключительный: обсуждение и оформление результатов исследования, написание отчёта, написание выводов.

Отдельную роль с точки зрения формирования профессиональных компетенций в научно-исследовательской области у студентов физиков играют научно-исследовательские проекты [12]. Целью данных проектов является получение научного знания, обладающего признаками новизны, практической значимости. Данные проекты должны быть максимально приближены к подлинным научным исследованиям.

В структуру научно-исследовательских проектов должны входить:

- актуальность избранной темы, формулировка проблемы, определение объекта и предмета исследования;

- постановка цели и связанных с ней задач;

- выдвижение гипотезы решения обозначенной проблемы с последующей ее проверкой;

- описание теоретических и экспериментальных методов исследования,

- обсуждение и оформление результатов исследования, выводы;

- внешняя оценка [13].

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.

В частности, курсовые работы и дипломные проекты могут иметь в основном теоретический характер, в то время как совместные научно-исследовательские работы студентов и преподавателей должны быть направлены на решение реальных практических и научных задач.

**Результаты исследований.** 1. Подготовка специалистов по направлению «Физика» должна

базироваться на компетентностном подходе и проектном 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.

2. Внедрение проектного подхода в процесс обучения студентов-физиков будет в значительной мере способствовать формированию профессиональных компетенций студентов в области научно-исследовательской деятельности.

**Выводы.** Таким образом можно сказать, что внедрение таких инновационных технологий как проектный и компетентностный подходы будет способствовать развитию научно-исследовательских умений студентов – умению анализировать проблемную ситуацию, проводить поиск проблемы, ставить задачу, осуществлять отбор необходимой информации, планировать и проводить эксперимент, фиксировать и анализировать результаты, проводить обработку результатов эксперимента строить гипотезы, обобщать, делать выводы. При этом приобретается умение работать в команде, коммуникативные умения. Все это будет в значительной мере способствовать формированию компетентной личности, способной к профессиональной деятельности в области физики и смежных областях наук.

#### Литература

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. 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.

5. Шишов С.Е., Кальней В.А. Мониторинг качества образования в школе. – М.: Педагогическое общество России, 1999. – 320 с.

6. Равен Дж. Компетентность в современном обществе: выявление, развитие и реализация. Пер. с англ. – М., 2002.

7. Morgan, A. Theoretical aspects of project-based learning in higher education / A. Morgan // British Journal of Educational Technology. – 1983. – Vol. – №1. – January.

8. Павловская С.И., Сироткина Н.Г. Анализ опыта проектной деятельности при преподавании управленческих дисциплин в вузах... Экономические науки. – 2014. – №4.

9. Нефедова Н.А. Проектный метод в блоке дополнительного образования вуза. Вектор науки: ТГУ – Тольятти, 2012. – №1. – С. 259-262.

10. Любимов, А.К., Борисова И.И., и др. Внедрение проектно-ориентированных методов в практику обучения в высшей школе; под ред. А.К. Любимова. – Н. Новгород: [Б. и.], 2015. – С. 4.

11. Махотин, Д.А. Проектный подход к технологии обучения в системе высшего профессионального образования. Качество, инновации, образование. – 2005. – №1. – С. 11-21.

12. Лыштваев Е.Ю., Харченко Е.И., Чаленко А.В. Формирование профессиональных компетенций в области научно-исследовательской деятельности у студентов направления «физика». Вестник Луганского нац. Ун-та им. В. Даля, №2(4) Ч.1. 2017. С. 289-291.

13. Яковлев Н. Ф. Проектная деятельность в образовательном учреждении [электронный ресурс]: учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – М.: ФЛИНТА, 2014. – 144 с.

#### References

1. Raven Dzh. Pedagogicheskoe testirovanie: problemy, zabluzhdeniya, perspektivy. Per. s angl. – М.: Koshto-centr, 1999.

2. S. Uiddet, S. Holliford. Rukovodstvo po kompeteniyam. Per. s angl. – М.: HIPPO, 2003. – 224 s.

3. SHadrikov V.D., Puzankov D.V., Fedorov I.B. Dvuhstupenchataya sistema podgotovki specialistov v oblasti tekhniki i tekhnologii. / Metodicheskie materialy. Sankt-Peterburg, 2004.

4. Harchenko E.I., Savenko O.P. Opredelenie klyuchevykh kompetentnostej pri razrabotke proektov professional'nogo samoopredeleniya molodezhi. // Upravlinnya proektami ta rozvitok virobniictva. Zbirnik naukovih prac'. – №3 (8) – 2003. – S.41-46.

5. SHishov S.E., Kal'nej V.A. Monitoring kachestva obrazovaniya v shkole. – М.: Pedagogicheskoe obshchestvo Rossii, 1999. – 320 s.

6. Raven Dzh. Kompetentnost' v sovremennom obshchestve: vyyavlenie, razvitie i realizaciya. Per. s angl. – М., 2002.

7. Morgan, A. Theoretical aspects of project-based learning in higher education / A. Morgan // British Journal of Educational Technology. – 1983. – Vol. – №1. – January.

8. Pavlovskaya S.I., Sirotkina N.G. Analiz opyta proektnoj deyatel'nosti pri prepodavanii upravlencheskih disciplin v vuzah... EHkonomicheskie nauki. – 2014. – №4.

9. Nefedova N.A. Proektnyj metod v bloke dopolnitel'nogo obrazovaniya vuza. Vektor nauki: TGU – Tol'yatti, 2012. – №1. – S. 259-262.

10. Lyubimov, A.K., Borisova I.I., i dr. Vnedrenie proektno-orientirovannykh metodov v praktiku obucheniya v vysshej shkole; pod red. A.K. Lyubimova. – N. Novgorod: [B. i.], 2015. – S. 4.

11. Mahotin, D.A. Proektnyj podhod k tekhnologii obucheniya v sisteme vysshego professional'nogo obrazovaniya. Kachestvo, innovacii, obrazovanie. – 2005. – №1. – S. 11-21.

12. Lyshtvan E.YU., Harchenko E.I., CHalenko A.V. Formirovanie professional'nyh kompetencij v oblasti nauchno-issledovatel'skoj deyatel'nosti u studentov napravleniya «fizika». Vestnik Luganskogo nac. Un-ta im. V. Dalya, №2(4) CH.1. 2017. S. 289-291.

13. YAKovlev N. F. Proektnaya deyatel'nost' v obrazovatel'nom uchrezhdenii [ehlektronnyj resurs]: ucheb. posobie. – 2-e izd., ster. – М.: FLINTA, 2014. – 144 s.

**Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Savenko O.P.**

#### INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE FORMING OF PROFESSIONAL COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS

*There have been considered the terms of realizing competence-based approach in training physics students in the article. The features of competence-based approach in training physics students by means of such educational activities as course project, graduate thesis and joint scientific and research works have been studied.*

**Key words:** *competence-based approach, computer literacy, basic competencies, project-based approach, scientific and research activity, scientific and research skills, scientific and research competence*

**Харченко Евгений Иванович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**Email:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**Email:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Савенко Ольга Павловна** – старший преподаватель кафедры «Теория и практика перевода германских романских языков» ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**Email:** savenko@gmail.com

**Kharchenko Evgenyi Ivanovich** – candidate of physical and mathematical sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**Email:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Chalenko Anzhelika Valerievna** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**Email:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Savenko Olga Pavlovna** – senior lecturer of the chair of translation and interpreting of Romance and Germanic languages of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**Email:** savenko@gmail.com

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 53:372.8

## РОЛЬ ОБЩЕГО ФИЗИЧЕСКОГО ПРАКТИКУМА В ФОРМИРОВАНИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТОВ-ФИЗИКОВ

Харченко Е.И., Чаленко А.В., Лыштван Е.Ю.

## THE ROLE OF GENERAL LABORATORY COURSE OF PHYSICS IN THE FORMING OF PROFESSIONAL AND RESEARCH COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS

Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Lyshtvan E. Yu.

*В работе рассмотрены вопросы формирования научно-исследовательских компетенций студентов-физиков в процессе проведения общего физического практикума с применением проектного подхода, заключающегося в применении творческих исследовательских заданий. Показано, что внедрение проектного подхода в общий физический практикум будет стимулировать научно-исследовательскую деятельность студентов, развивать их исследовательские умения.*

***Ключевые слова:** исследовательские умения, профессиональные компетенции, проектный подход, творческие задания.*

**Введение.** Происходящие в современном обществе изменения, обусловленные возрастанием роли экономики знаний, выдвигают новые требования к процессам 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, «общепрофессиональные компетенции», «профессиональные компетенции».

**Изложение основного материала.** Выпускник, освоивший программу бакалавриата, должен обладать следующими компетенциями:

*общепрофессиональные компетенции:*

- способность использовать в профессиональной деятельности базовые знания фундаментальных разделов математики, создавать

математические модели типовых профессиональных задач и интерпретировать полученные результаты с учетом границ применимости моделей (ОПК-2);

- способность использовать базовые теоретические знания фундаментальных разделов общей и теоретической физики для решения профессиональных задач (ОПК-3);

*профессиональные компетенции:*

- научно-исследовательская деятельность:

- способность использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин (ПК-1);

- способность проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта (ПК-2);

*научно-инновационная деятельность:*

- готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований (ПК-3);

- способность применять на практике профессиональные знания и умения, полученные при освоении профильных физических дисциплин (ПК-4);

- способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований (ПК-5);

Выпускник, освоивший программу магистратуры, должен обладать следующими профессиональными компетенциями, соответствующими виду профессиональной деятельности, на который (которые) ориентирована программа магистратуры:

*научно-исследовательская деятельность:*

- способность самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области физики и решать их с помощью современной аппаратуры и информационных технологий с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта (ПК-1);

*научно-инновационная деятельность:*

- способность свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения научно-инновационных задач, и применять результаты научных исследований в инновационной деятельности (ПК-2).

**Результаты исследований.** Основной задачей университетского образования является подготовка специалистов, способных к постоянному творческому поиску, самостоятельному приобретению новых знаний и обладающих навыками научного подхода к решению задач современного производства.

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.

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 умений, 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].

К основным формам организации образовательного процесса при подготовке студентов-физиков можно отнести следующее: общий физический практикум, практика, курсовое проектирование, совместные научно-исследовательские работы студентов и преподавателей по темам, направленным на решение реальных практических и научных задач.

Предложена следующая структура исследовательских умений [3]:

*практические умения:* подготовительные умения; технологические умения; измерительные умения; вычислительные умения; организационные умения; коммуникативные умения;

*интеллектуальные умения:* проведение мысленного эксперимента; теоретическое обоснование результатов эксперимента; поиск альтернативного решения и выбора рационального решения; оценки границ применимости; умение самостоятельно работать с информацией [3].

Важную роль, на наш взгляд, в формировании научно-исследовательских компетенций, должен играть общий физический практикум. Для этого, помимо лабораторных работ, входящих в общую программу, должны выполняться задания, носящие творческий характер, т.е. предлагается использование исследовательского метода обучения.

Творческие задания могут иметь различную направленность, например, проектирование и изготовление экспериментальных установок, позволяющих провести новые эксперименты; исследовательские задания с различным содержанием, проведение вычислительного эксперимента с последующей проверкой, и т.п. При этом можно использовать классификацию учебно-творческих задач, предложенных в работе [10]. Эта классификация позволяет установить признак основания для классификации, типы и виды творческих задач, формируемые исследовательские умения.

По сути дела, в этом случае реализуется проектный подход к профессиональному образованию.

**Выводы.** Таким образом можно сказать, что внедрение проектного подхода в общий физический практикум, на наш взгляд, 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). Все это будет в значительной мере способствовать формированию профессиональных компетенций студентов в области научно-исследовательской деятельности.

#### Литература

1. Харченко Е.И. Проблемы формирования компетентностной модели специалиста по специальности «Прикладная физика» / Е.И. Харченко, А.В. Чаленко, // Вісник Кременчуцького державного університету. – 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. Андреев В.И. Дидактика воспитания и самовоспитания творческой личности. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1988.

#### References

1. Harchenko E.I. Problemy formirovaniya kompetentnostnoj modeli specialista po special'nosti «Prikladnaya fizika» / E.I. Harchenko, A.V. Chalenko, // Visnik Kremenchuk'kogo derzhavnogo universitetu. – Kremenchuk, 2008. – № 5 (52), ch. 1. – S. 101-103.
2. Dambueva A.B. Formirovanie issledovatel'skikh umenij studentov-fizikov kak uslovie razvitiya ih professional'noj kompetentnosti / Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V.P. Astaf'eva. – Krasnoyarsk, 2012. – №3. – S. 59-63.
3. Fedina O.V. Formirovanie issledovatel'skikh umenij studentov-fizikov mladshih kursov sredstvami praktikuma // Vestnik Stavropol'skogo gosudarstvennogo universiteta. – Stavropol', 2008. – №56. – S. 36-45.
4. Muhambetova A.B. Razvitie issledovatel'skikh umenij uchashchihhsya v obuchenii biologii // Obrazovanie i samoobrazovanie. 2008. – №2. – S. 100-114.

5. Mahotin D.A. Proektnyj podhod k tekhnologii obucheniya v sisteme vysshego professional'nogo obrazovaniya / D. A. Mahotin // Kachestvo. Innovaciya. Obrazovanie. 2005. – №1. – S. 11-21

6. Andreev V.I. Didaktika vospitaniya i samovospitaniya tvorcheskoj lichnosti. – Kazan': Izd-vo Kazanskogo un-ta, 1988.

#### **Kharchenko E.I., Chalenko A.V., Lyshtvan E. Yu. THE ROLE OF GENERAL LABORATORY COURSE OF PHYSICS IN THE FORMING OF PROFESSIONAL AND RESEARCH COMPETENCIES OF PHYSICS STUDENTS**

*There have been considered some problems of forming scientific and research competencies of physics students in the process of general physical laboratory course with the project-oriented approach lying in the use of creative research tasks.*

**Key words:** research skill, professional competencies, project-oriented approach, creative tasks.

**Харченко Евгений Иванович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**Email:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Чаленко Анжелика Валериевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Лыштван Елена Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** lustva\_lena@mail.ru

**Kharchenko Evgeniy Ivanovich** – candidate of physical and mathematical sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**Email:** kharchenko\_ei@mail.ru

**Chalenko Anzhelika** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Lyshtvan Elena** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** lustva\_lena@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 37.018.14

## ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ПРОЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

Чаленко А.В., Воробьев С.Г., Поляченко Е.Ю., Мартынюк Н.А.

## FEATURES OF THE USE OF THE PROJECT METHOD DURING THE PHYSICS TRAINING PROCESS

Chalenko A.V., Vorobjov S.G., Polyachenko E.Yu., Martynyuk N.A.

*В данной статье рассмотрен метод проектов как одно из направлений образования, которое оказывает влияние на развитие различных компетенций и неординарных способностей обучаемых. Предложенная классификация по видам проектов позволяет упростить выбор, а алгоритм работы над проектом можно использовать в процессе изучения физике.*

**Ключевые слова:** исследовательский проект, творческий проект, тематический проект, практико-ориентированный проект, физика, стык наук.

**Введение.** Методы проектного планирования и управления показали свою востребованность и эффективность в современном обществе, которое находится в состоянии непрерывного развития и глобализации. Система образования в таком обществе так же должна изменяться и совершенствоваться, чтобы соответствовать запросам со стороны общества и государства. Обновленная система образования должна не просто передавать через поколения знания, умения и навыки, а и формировать такие новые качества человека, как инициативность, инновационность, мобильность, гибкость, динамизм и конструктивность. Общество нуждается в творчески активных личностях, способных систематично, последовательно и качественно решать существующие проблемы в науке, экономике и др. сферах. Выпускники средних и высших учебных заведений должны быть готовы эффективно встраиваться в социальную деятельность и, обладая базисным уровнем знаний, быть способными совершенствовать свои знания на протяжении жизни, т.е. обладать общеучебными компетенциями.

**Изложение основных материалов.** Практика организации образовательного процесса в школах и вузах показывает, что в полной мере выпускники школ и вузов не соответствуют заявленным требованиям общества и государства, т.к. стремительно меняются условия и средства профессиональной деятельности, а система

образования оставаться в состоянии внутренней замкнутости и самодостаточности. Устаревшее и перегруженное содержание школьного образования не обеспечивает выпускникам общеобразовательной школы фундаментальных знаний, важнейших составляющих стандарта образования наступившего века. Профессиональное образование, в свою очередь, еще не способно в должной мере решить проблему «кадрового голода», обусловленного новыми требованиями к уровню квалификации выпускников.

Одним из важнейших направлений образования является внедрение в учебный процесс педагогических технологий, ориентируемых на развитие различных компетенций и неординарных способностей обучаемых с активной, инициативной позиции в процессе обучения [1]. Метод проектов относится к одной из технологий, применяемых в современной школе. Понятия «метод проектов», «проектная методика» и «технология проектного обучения» считаем синонимами и сопоставимыми между собой.

Метод проектов возник в 20-е годы XX века. Его основоположником считается Джон Дьюи. Этот метод привлек внимание русских педагогов. В 1905 году под руководством русского педагога С.Т. Шацкого была организована группа педагогов, которые пытались активно вводить проектные технологии в практику обучения. Однако в начале 30-х годов произошла резкая смена методов преподавания в учебных заведениях и Постановлением ЦК ВКП(б) от 1931 года метод проектов был окончательно запрещен в практике обучения. И лишь в середине XX века слово «проект» бытовало ранее в технической культуре, стало использоваться в различных областях социокультурной практики. Привычными стали обсуждения театральных, литературных, политических, социальных и прочих проектов. При этом имеется в виду наличие некоторого плана, замысла реализации будущей деятельности.

Проектирование снова оказывается той силой, которая способна разрешить многие тупиковые проблемы отечественного образования [2].

Напомним, что проект – это совокупность определенных действий, документов, предназначенных для создания реального объекта, предмета, или теоретического продукта. В основе проектных технологий находится развитие у обучаемых познавательных способностей, умения самостоятельно получать знания и ориентироваться в информационном пространстве, развитие критического мышления.

Метод проектов, как обучающая технология, предполагает совокупность исследовательских, поисковых, проблемных методов, творческих по своей сути. Главной особенностью проектного метода является проблема постановки учебных целей и задач, которые помогают преподавателю сформировать пути достижения, предположить необходимый инструментарий, методический материал, инструкции, опыт. [3]

Разнообразие классификаций проектов можно систематизировать и представить по видам:

– по предмету и содержанию (монопроект – в рамках одной области знаний и межпредметный проект);

– по виду деятельности (исследовательский, приключенческий, игровой, информационный, практико-ориентированный, литературно-творческий, социально-ориентированный);

– по характеру координации проекта (непосредственный, неявный);

– по характеру контактов (внутренний, региональный, международный);

– по количеству участников (личностные, парные, групповые);

– по протяженности проведения проекта (краткодействующий – одна неделя, средней протяженности – до одного месяца, долгосрочный – один учебный год);

– по уровню творчества (репродуктивный, конструктивный, творческий);

– по результатам (доклад, альбом, сборник, каталог, альманах; макет, схема, план-карта; видеофильм, презентация; выставка и др.).

В современном естествознании физика является одной из лидирующих наук и имеет самый высокий уровень сложности, поэтому особенностью системы выполнения проектов по физике является совместная творческая работа учителя и учащегося, преподавателя и студента по определенному алгоритму работы над проектом:

1. Выбор возрастной категории в проекте.

2. Формулировка темы проекта.

3. Формулировка основополагающего вопроса и проблемных вопросов по теме проекта.

4. Формулировка дидактических целей проекта.

5. Формулировка методических задач.

6. Формулировка проблемы (выбор темы индивидуальных исследований).

7. Выдвижение гипотез решения проблем.

8. Определение творческого названия проекта.

9. Формирование групп для проведения исследований и определение формы представления результатов.

10. Обсуждение плана работы по количеству участников.

11. Обсуждение возможных источников информации, вопросов защиты авторских прав.

12. Самостоятельная работа каждого участника проекта.

13. Подготовка отчета о проделанной работе. Представление конечного продукта проекта.

14. Защита полученных результатов и выводов.

15. Оценивание результатов проекта. Рефлексия.

Метод проектов в процессе обучения физике может быть использован достаточно широко, что позволяет педагогу в значительной степени изменить мотивацию учебной деятельности обучаемого, формируя его положительную направленность: чувство достижения результата, содержательности и значимости выполняемой работы, возрастание самоуважения, признание со стороны окружающих, ожидание успеха при защите.

Наиболее интересными и доминирующими при изучении физики являются следующие проекты: исследовательские, практико-ориентированные, творческие и тематические. Раскроем содержание и суть каждого из рассматриваемых проектов.

Исследовательские проекты подразумевают деятельность обучаемых по решению творческих задач с заранее неизвестным или частично неизвестным результатом. Предлагаем наличие основных этапов, характерных для любой научной работы: обоснование актуальности темы исследования, предмета и объекта исследования, формулировка целей и задач, выявление поиска и источников информации, выдвижение гипотезы, определение путей решения проблемы, сбор данных, их анализ и синтез, обсуждение и оформление полученных результатов, выступление с докладом о полученных результатах.

Творческий проект – это самостоятельно разработанный и изготовленный конечный продукт (альманахи, театрализация, видеофильм, репортаж, презентации продуктов совместного труда и т.п.) от идеи до ее воплощения при минимальном участии педагога. Творческие проекты имеют не столь строго проработанную структуру, однако строятся в известной логике: проектирование, выработка первоначальных идей, их анализ и выбор одной, планирование, изготовление, оценка.

Практико-ориентированный проект представляет собой специальным образом

оформленную детальную разработку определенной проблемы (или технологии ее решения), нацеленную на достижение позитивного практически значимого результата. Иначе говоря, практико-ориентированный проект обязательно предполагает практическую реализацию, т.е. создание конечного продукта, который может быть использован в жизни, затрагивающее интересы всех участников проекта либо направленное на решение проблем. Данный вид проекта нацелен на социальные интересы самих участников проекта или внешнего заказчика. Например, на основе полных исследований при решении проблемы конечным продуктом могут быть разработанные документы: программа действий, направленная на преодоление выявленных проблем; справочный материал; методические рекомендации; словарь терминов; модель; конструкторские изделия; приборы, стенды, инструкции; проект виртуального музея, зимнего сада, наглядные пособия и т.д.

Тематический проект – это проект на стыке физики и другой науки. Чаще всего физику связывают с биологией и экологией, т.к. при изучении объектов и процессов обязательно рассматривается вопрос влияния и взаимодействия с окружающей средой. Такие проекты способствуют формированию эмоционально-положительного отношения к окружающему миру, умению видеть его красоту и неповторимость, развитию эстетических чувств у всех участников образовательного процесса.

**Результаты исследований.** Перечислим темы, которые можно использовать в проектной деятельности при обучении физике в средних и высших заведениях:

*исследовательские проекты:*

- Альтернативные источники энергии
- Анализ функциональных зависимостей физических величин
  - Биомеханика человека
  - Бионика
  - Биофизика человека
  - В мире зеркальных поверхностей
  - «В погоне за циклом Карно»
  - В чем секрет термоса
  - Вакуум на службе у человека
  - Вакуум. Энергия физического вакуума
  - Введение в физику черных дыр
  - Вертикальный полет
  - Вибрации и фазы вынужденного вращения
  - Гравитационные силы и их значение в масштабах планеты Земля
    - Гроза, молния и гром в художественной литературе и физике
    - Давление и его значение в практической деятельности человека
      - Давление морских глубин
      - Динамика космических полетов

- Динамическая усталость полимеров
- Электричество в жизни растений
- Проект создания альтернативного двигателя
- Экспериментальный расчет плотности насекомого

*творческие проекты:*

- Сказка на стекле
- Сказка на физический лад «Колобок»
- Сказка о строении атома
- Сказочные задачи
- Динамометр демонстрационный
- Урок-игра «Законы Ньютона»
- Урок-путешествие в страну «Физика»
- Устный журнал «Атомная физика от А до Я»

*Устный журнал «Физика и живая природа»*  
*практико-ориентированные проекты:*

- Проект «Домашний инкубатор»
  - Проект «Оптические системы»
  - Проект «Реактивное движение»
  - Сборник качественных задач
  - Солнечный водонагреватель
  - Солнечный дом
  - Твердомер и его использование
  - Установка для изучения быстро протекающих процессов
    - Устройство для беспроводной передачи электроэнергии
    - Устройство и работа многоствольного самострела
      - Устройство оперативной памяти
      - Устройство соленоидного электромагнитного ускорителя масс и способы повышения его КПД
        - Устройство фонтана в саду
        - Учебный стенд для изучения свойств конденсатора
          - Учебный комплекс для изучения трансформатора
            - Учебно-методическая разработка по физике «Свободное падение»
              - Газета «Электролиз и его применение в промышленности»
                - Электронная образовательная таблица «Великие ученые-физики»
                  - Электронное пособие «Молния»
                  - Электронное пособие «Физика в литературных произведениях»
                    - Электронное пособие «Физические основы зрения»
                      - Электронное пособие для лабораторных работ по физике
                      - Электронная система зажигания
- экологические проекты:*
- Влияние автотранспорта на окружающую среду

- Влияние блуждающего тока на коррозию металла
  - Влияние внешних звуковых раздражителей на структуру воды
  - Влияние внешних факторов на зрение человека
  - Влияние выбросов двигателя внутреннего сгорания на окружающую среду
  - Влияние звуков и шумов на организм человека
  - Влияние излучения на здоровье человека
  - Влияние инфразвука на организм человека
  - Влияние лазерного излучения на всхожесть семян растений
  - Влияние магнитного и электростатического полей на скорость и степень прорастания семян культурных растений
  - Влияние магнитного поля Земли и электромагнитного излучения на жизнь и здоровье человека.
  - Влияние магнитного поля на рост кристаллов
  - Влияние магнитной активации на свойства воды
  - Влияние электромагнитного излучения на живые организмы и организм человека
  - Двигатель. Автомобиль. Экология
  - Звук и его влияние на окружающую среду, вещество и организм
  - Исследование влияния шума на организм человека
  - Практическое использование нетрадиционных источников электрической энергии
  - Практичность и экологичность спортивного инвентаря и одежды
  - Экологические проблемы космоса
- Работа над проблемой обучения методом проектов в курсе физики дает свои положительные результаты:
- возможность подробно изучить тему, полученный материал;
  - возможность закрепить учебный материал по теме проекта;
  - возможность подобрать литературу и информационные материалы для теоретической части проекта;
  - понять, как применяются законы физики на практике;
  - научиться работе в команде.
- Метод проектов относится к технологиям XXI века, т.к. предусматривает умение выпускников школ и вузов адаптироваться к стремительно изменяющимся условиям жизни человека.
- «Познавая что-либо, я знаю, для чего это мне нужно, где и как я могу эти знания применять», – вот основной тезис современного понимания метода проектов, который и привлекает многие образовательные системы, стремящиеся найти

разумный баланс между академическими знаниями и прагматическими умениями [4].

**Выводы.** В заключение отметим, что метод проектов направлен на формирование у обучающихся чувства ответственности за конечный результат, правильности выводов, за качество создаваемого продукта, вырабатывает самостоятельность, творческий подход и креативность. Таким образом, активное внедрение метода проектов обеспечивает возрастание познавательной активности всех участников образовательного процесса и повышает эффективность процесса обучения.

#### Литература

1. Петухова Е.А., Кравченко Г.В. Использование метода проектов в обучении студентов вуза средствами информационных технологий // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2017. №3 (43). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-metoda-proektov-v-obuchenii-studentov-vuza-sredstvami-informatsionnyh-tehnologiy> (дата обращения: 18.03.2019).
2. Свечников К. Л. Метод проектов в истории советской школы // КПЖ. 2007. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-proektov-v-istorii-sovetskoy-shkoly> (дата обращения: 18.03.2019).
3. Заграй Н. П. Проектные методы обучения как основа образовательного процесса в техническом вузе // Известия ЮФУ. Технические науки. 2008. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proektnye-metody-obucheniya-kak-osnova-obrazovatel'nogo-protsessa-v-tehnicheskom-vuze> (дата обращения: 18.03.2019).
4. М.В. Серкова. Метод проектов: сущность и условия применения на уроках физики. // Научно-методический журнал «Физика. Все для учителя!» №6(18) январь 2012. – С.22-23.
5. Коваленко Ю. А., Никитина Л. Л. Проектная деятельность студентов в образовательном процессе вуза // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №20. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proektnaya-deyatelnost-studentov-v-obrazovatel'nom-protsesse-vuza> (дата обращения: 18.03.2019).

#### References

1. Petuhova E.A., Kravchenko G.V. Ispol'zovanie metoda proektov v obuchenii studentov vuza sredstvami informacionnyh tekhnologij // Uchenye zapiski. Elektronnyj zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta. 2017. №3 (43). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-metoda-proektov-v-obuchenii-studentov-vuza-sredstvami-informatsionnyh-tehnologiy> (data obrashcheniya: 18.03.2019).
2. Svechnikov K. L. Metod proektov v istorii sovetskoy shkoly // KPZH. 2007. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-proektov-v-istorii-sovetskoy-shkoly> (data obrashcheniya: 18.03.2019).
3. Zagraj N. P. Proektnye metody obucheniya kak osnova obrazovatel'nogo processa v tekhnicheskom vuze // Izvestiya YUFU. Tekhnicheskie nauki. 2008. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proektnye-metody-obucheniya-kak-osnova-obrazovatel'nogo-protsessa-v-tehnicheskom-vuze> (data obrashcheniya: 18.03.2019).

4. M.V. Serkova. Metod proektov: sushchnost' i usloviya primeneniya na urokah fiziki. // Nauchno-metodicheskij zhurnal «Fizika. Vse dlya uchitelya!» №6 (18) yanvar' 2012. – S.22-23.

5. Kovalenko YU. A., Nikitina L.L. Proektnaya deyatel'-nost' studentov v obrazovatel'nom processe vuza // Vest-nik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. №20. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proektnaya-deyatelnost-studentov-v-obrazovatelnom-protssesse-vuza> (data obrashcheniya: 18.03.2019).

**Chalenko A.V., Korsunov K.A., Polyachenko E.Yu.**  
**ORGANIZATIONAL-METHODICAL CONDITIONS FOR FORMATION AND DEVELOPMENT OF RESEARCH ACTIVITY OF STUDENTS SCIENTIFIC SOCIETY**

*This article describes the method of projects as one of the areas of education, which affects the development of various competencies and extraordinary abilities of students, an active, initiative position in the learning process. A classification by type of projects and an algorithm for working on a project are presented, and topics that can be used in the process of teaching physics are proposed.*

**Key words:** research activity, scientific society of studying youth, organizational and methodical conditions.

**Чаленко Анжелика Валериевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Воробьев Сергей Германович** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Поляченко Елена Юрьевна** – старший преподаватель кафедры информатики и программной

инженерии ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

**Мартынюк Надежда Анатольевна** – студентка 2 курса специальности «Физика» ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** kaf\_fizkhim@mail.ru

**Chalenko Anzhelika** - candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Vorobjov Sergey** - candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** delfin\_lg@mail.ru

**Polyachenko Elena** – senior lecturer of the chair informatics and programs engineering of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

**Martynyuk Nadezhda** - 2nd year student of the specialty "Physics" of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** kaf\_fizkhim@mail.ru

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

*Статья подана 16.04.2019*

УДК 37.018.14

## ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ НАУЧНОГО ОБЩЕСТВА

Чаленко А.В., Корсунов К.А., Поляченко Е.Ю.

## ORGANIZATIONAL-METHODICAL CONDITIONS FOR FORMATION AND DEVELOPMENT OF RESEARCH ACTIVITY STUDENTS SCIENTIFIC SOCIETY

Chalenko A.V., Korsunov K.A., Polyachenko E.Yu.

*В данной статье рассмотрен алгоритм подготовки исследовательской работы, начиная с выбора темы исследования до его публичной защиты. Несмотря на разнообразие научных сфер, особенно тех, которые находятся на стыке наук, при написании исследовательской работы сохраняется общая логическая схема разработки проекта. Особое внимание уделено организационно-методическим условиям достижения положительного результата исследовательской деятельности.*

**Ключевые слова:** исследовательская деятельность, научное общество учащейся молодежи, организационно-методические условия.

**Введение.** Современный этап мирового социально-экономического развития характеризуется внедрением наукоемких технологий, что усиливает влияние науки на все отрасли жизнедеятельности человека. Научно-методическая подготовка служит важнейшей составляющей профессионализма действующих специалистов и залогом высокого уровня профессиональной готовности выпускников – будущих специалистов.

Организационной базой и фундаментом для формирования знаний, умений и навыков научно-методической деятельности служит учебно-исследовательская и научно-исследовательская работа студентов в научных обществах учащейся молодежи (НОУМ). Научное общество учащейся молодежи является самостоятельным формированием, которое объединяет учащихся общеобразовательных и средних профессиональных учебных заведений, а также студентов вузов, 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 [1].

**Изложение основных материалов.** Под исследовательской деятельностью в целом понимается такая форма организации работы, которая связана с решением студентами НОУМ исследовательской задачи с неизвестным заранее или частично известным решением (ответом). Учебно-исследовательская деятельность – это деятельность, главной целью которой является образовательный результат, она направлена на развитие у студентов исследовательского типа мышления. Научно-исследовательская деятельность – это вид деятельности, направленный на получение новых объективных научных знаний.

В исследовательской деятельности является главным не овладение новыми и неизвестными фактами в избранной научно-тематической сфере на сегодняшний момент, а освоение алгоритма ведения исследования, умениям и навыкам, которые могут быть использованы в исследовании любой сложности и тематики. Следует отметить, что работа проводится под руководством опытного компетентного специалиста – научного руководителя. Следует отметить, что получения студентами новых знаний в избранной тематической сфере являются важнейшим вектором развития самообразования. Однако основным в исследовательской деятельности остается решение исследовательской задачи и экспериментальное подтверждение полученного результата.

При всей ответственности педагога за качество планируемой работы необходимо помнить, что исследовательская работа требует максимальной самодисциплины и самостоятельности от начинающего исследователя. Научный руководитель лишь указывает и расставляет вехи на пути исследования, советует и ориентирует студента в потоке информации (в выборе научной проблематики, в поиске литературы, в обзоре возможных методологий).

Исследовательская деятельность требует определенной подготовки, как исследователя, так и педагога. В этой совместной работе успех зависит от подготовленности каждого из ее участников, но основная доля ответственности ложится на научного руководителя работы, исполняющего в данном случае роль ведущего, опытного участника.

Анализ литературы показал, что существует три основных формы реализации научного руководства: научная опека, обсуждение и консультирование. Как правило, имеет место переход от развернутого и последовательного сопровождения студента к свернутому и эпизодическому (дающая возможность для проявления его максимальной активности и самостоятельности при выполнении исследования).

Научная опека охватывает все этапы выполнения исследования – от обсуждения темы до отработки выступления при защите выполненной работы (рекомендуется на начальных этапах обучения исследовательской деятельности).

Обсуждение предполагает тематическое или эпизодическое отслеживание педагогом хода и результатов исследования студента, предоставляя ему достаточную самостоятельность и активность при проведении исследования (уровень магистранта).

Консультирование связано с максимальной самостоятельностью и активностью студента при проведении исследования и обращением к научному руководителю только на основных этапах работы и в отдельных ситуациях (уровень аспирантуры) [2].

Основная задача исследовательской работы состоит в том, чтобы привить студентам навыки самостоятельной теоретической и экспериментальной работы, ознакомить их с современными методами научного исследования, техникой эксперимента, реальными условиями работы в научном и производственном коллективах.

В процессе выполнения исследовательской работы студенты должны научиться применять теоретические знания на практике, работать с научной литературой, составлять обзоры, решать отдельные теоретические задачи, самостоятельно подготавливать и проводить эксперименты, пользоваться лабораторным оборудованием, докладывать результаты своих трудов и сопоставлять с трудами других авторов.

Весь процесс подготовки исследовательской работы, начиная с выбора темы исследования до его публичной защиты, условно можно разделить на следующие этапы выполнения [3]:

1. Подготовка к проведению научного исследования:

- выявление (проектирование) проблемной области;
- постановка задачи исследования;
- определение состояния решения задачи исследования;

– разработка концепций, гипотез исследования (теоретическое исследование).

2. Проведение научного исследования:

- теоретическое и экспериментальное исследование (получение модели);
- анализ результатов эксперимента, определение меры отклонений системы гипотез от результатов измерений;
- повторное восприятие и исследование модели;
- внесение поправок в модель или отказ от нее и начало работы над новой моделью;
- оценка значимости результатов для теории и практики.

3. Оформление исследовательской работы:

- общие требования и правила оформления текстов исследовательских работ;
- структура исследовательской работы: титульный лист, оглавление (содержание), главы (разделы) основной части, заключение, список литературы, приложения:

- оформление итогов исследования;
- редакция как с точки зрения орфографии и синтаксиса, так и по содержанию (сверить цифры и факты, сноски, цитаты и т. п.);
- написание выводов к каждой соответствующей главе (разделу), а также обобщение результатов проделанного анализа в виде заключения;
- составление и оформление библиографического списка в соответствии с классификацией (по алфавиту; систематически; в порядке первого упоминания работ в тексте; по главам научной работы);
- оформление и размещение приложений в соответствии с классификацией (после библиографического списка; в оглавлении приложение оформляется в виде самостоятельной рубрики, со сквозной нумерацией страниц всего текста; каждое приложение оформляется на отдельном листе и должно иметь заголовок в правом верхнем углу).

4. Защита результатов исследования

4.1. Классификация моделей защиты:

- классическая модель защиты – устное выступление с неизменным отражением главных исследовательских аспектов разработки темы;
- творческая модель защиты – оформление стенда с документами и иллюстративными материалами по заявленной теме, их комментариев; демонстрация видеозаписей, слайдов, прослушивание аудиозаписей, подготовленных в процессе исследования; оригинальное представление фрагмента основной части исследования.

4.2. Подготовка выступления:

- формирование навыков успешного публичного выступления: навыки риторики; навыки логики в части построения выражений и

последовательности их развертывания в тексте выступления в процессе его воплощения; навыки аргументации в том случае, если по окончании выступления публикой будут заданы вопросы; навыки контраргументации в том случае, если по окончании выступления в аудитории появится и расширится дискуссия; специализированные навыки представления текста публичной монологической речи перед широкой публикой.

– установление контакта докладчика с аудиторией – уверенно держаться перед большой аудиторией, уверенно и позитивно отвечать на вопросы.

– формирование психологических аспектов: управление своим голосом, жестикуляцией, мимикой в процессе выступления; использование средств наглядности – рисунки, диаграммы, таблицы, демонстрационная техника, видеосоюжеты и т.п.; выбор оптимального эмоционального состояния;

– выявление элементов личного стиля выступления (слова, жесты, позы, мешающие эффективному выступлению и их замена на адекватные в конкретной ситуации);

– проявление готовности к обсуждению разных точек зрения и выработке общей (групповой) позиции – аргументировать свою точку зрения, спорить и отстаивать свою позицию невраждебным для оппонентов образом; брать на себя инициативу в организации совместного действия (деловое лидерство); с помощью вопросов добывать недостающую информацию.

5. Перспективы дальнейшего исследования:

– расширение аспектов проблемы изучения рассматриваемого научного исследования;

– предложения по проведению исследовательской деятельности в дальнейшем.

6. Анализ ошибок, недочетов в исследовательской деятельности/работе, выявление «сильных» сторон исследования.

7. Апробация научного исследования: подготовка и публикация статьи, тезисов докладов, пособия и т.п.

**Результаты исследований.** Анализ современного состояния организационно-методического аспекта проблемы формирования исследовательской деятельности студентов позволяет утверждать, что, несмотря на признаваемую всеми значимость данного явления в педагогической науке и образовательной практике, оно не реализует своих объективных возможностей в полной мере. Причины данной ситуации в следующем [4]:

– отсутствие мотивационной готовности большинства студентов и преподавателей к работе в поисковом режиме к творческому росту и научным достижениям;

– недостаточное использование современных диагностических методик, представлений о природе

исследовательского поведения, психологических средств поддержки при выявлении и развитии исследовательских способностей студентов;

– несоответствие программно-методического обеспечения исследовательской деятельности студентов современным требованиям и уровню развития информационных и телекоммуникационных технологий;

– отсутствие навыков научного мышления – выделять и ставить проблему, а также находить пути ее решения, т.е. отсутствие способности к научно-исследовательской деятельности.

Для формирования и развития исследовательской деятельности студентов необходимо проектирование и реализация соответствующих организационно-методических условий, способствующих вовлечению их в творческий процесс изучения и освоения научных методов, а также для самореализации личностных творческих и креативных способностей. Отметим, что условия исследования – это комплекс обстоятельств, при которых проводится научное исследование. Рассмотрим организационно-методические принципы, способствующие формированию и развитию исследовательской деятельности студентов [4-8]:

– индивидуализация обучения – создание оптимальных условий для реализации потенциальных возможностей каждого студента при организации учебно-исследовательского процесса с учетом его индивидуальных особенностей;

– гибкость обучения – предоставление широкого выбора методов обучения в зависимости от соматического, психологического и интеллектуального статуса студента;

– внутренняя открытость – предоставление возможности самостоятельно организовывать свою исследовательскую деятельность в работе научного общества;

– познавательная деятельность от простого к сложному – самостоятельное приобретение навыков и умений в процессе научной деятельности, начиная от простых понятий и действий, с постепенным переходом к сложным.

– непрерывное обновление знаний в соответствие с основными мировыми тенденциями, а также постоянное стремление к расширению своих знаний для того, чтобы уметь быстро переквалифицироваться и адаптироваться к новым условиям жизни;

– коллективная научная деятельность – развитие коммуникативных навыков обучаемых в процессе совместной деятельности, а также способность действовать сообща с взрослыми (педагогами) и сверстниками для усвоения сложного научного материала и взаимного обучения всех участников образовательного процесса;

– диагностика и экспертная оценка в исследуемой области – использование методического подхода в структурировании и

обобщении полученных результатов, выявление научного направления, установление причинно-следственных связей и взаимозависимостей.

Выделим организационно-методические условия, способствующие формированию исследовательской деятельности студентов [9]:

1. **Мотивационные условия** – создание атмосферы позитивного отношения к научно-исследовательской деятельности путем популяризации научных достижений в молодежной среде; усиление влияния науки на решение учебных и воспитательных задач; организации PR-деятельности (англ. Public Relations) в научных обществах учащейся молодежи; создание условий для обоснованного выбора студентами научного направления, где бы наиболее ярко могли проявляться их исследовательские способности.

2. **Кадровые условия** – отбор педагогических кадров для успешного осуществления педагогического сопровождения исследовательской деятельности студентов; повышение их квалификации; привлечение высококвалифицированного профессорско-преподавательского состава, а также преподавателей и руководителей образовательных учреждений к руководству и совместным исследованиям, призванным решать конкретные проблемы, существующие в современном образовательном пространстве.

3. **Нормативно-правовые условия** – разработка программных документов, обеспечивающих права студентов на участие в научно-исследовательской деятельности, осуществляемой кафедрами, научно-исследовательскими подразделениями и студенческими научными объединениями вузов; качественный профессиональный отбор способных, одаренных и талантливых студентов.

4. **Информационные условия** – обеспечение исследовательской деятельности студентов соответствующей информацией (научной, научно-популярной, методической и периодической литературой, базами данных, педагогическими программными средствами и др.).

5. **Научно-методические условия** – усиление исследовательского аспекта содержания учебно-познавательной деятельности студентов в процессе профессиональной подготовки

6. **Материально-технические условия** – создание необходимой учебно-материальной базы (оргтехника, учебники, другие средства обучения) для проектирования и реализации исследовательской деятельности студентов.

**Выводы.** В заключение отметим, что реализация представленных выше условий составляют основу обновления исследовательской деятельности студентов в научных обществах учащейся молодежи. Опыт-экспериментальная работа, осуществляемая авторами в естественных условиях образовательного процесса Луганского городского научного общества учащейся молодежи,

убедила нас в перспективности реализации представленных идей с целью формирования исследовательских умений студентов как одного из условий успешной подготовки будущих специалистов. В процессе исследовательской деятельности у студентов развиваются такие характеристики мышления, как самостоятельность, глубина, гибкость, открытость (восприимчивость к новому), самокритичность, системность взглядов. Развиваются самостоятельность, инициатива, реализуется творческий потенциал при условии, что методы и средства, используемые педагогами-руководителями, наиболее полно отвечают индивидуальным особенностям развития студентов.

### Литература

1. Чаленко А.В., Корсунов К.А., Поляченко Е.Ю. Организация научно-исследовательской деятельности учащихся и студентов-физиков как фактор самореализации одаренной молодежи // МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ОТКРЫТЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЧТЕНИЯ-2018» / Вестник Луганского Национального Университета имени Владимира Даля № 5(11) 2018. С. 391-394.

2. Беньш М. В. Система научно-исследовательской работы студентов вуза // Научные ведомости БелГУ. Серия: Гуманитарные науки. 2011. №6 (101). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-nauchno-issledovatel'skoy-raboty-studentov-vuza> (дата обращения: 16.03.2019).

3. Тодосийчук А.В. Наука как фактор социального прогресса и экономического роста. 2-изд., доп. и перераб. – М.: НИИЭНиО, 2005.

4. Быстрова З. В. Организационно-методические условия реализации программ здоровьесбережения на едином образовательном пространстве школы // Молодой ученый. – 2014. – №4. – С. 929-932. – URL <https://moluch.ru/archive/63/9760/> (дата обращения: 17.03.2019).

5. Абдурашидова М. С. Усовершенствование системы мотивации по вовлечению молодежи в науку на уровне высших учебных заведений // Молодой ученый. – 2017. – №1.3. – С. 38-41. – URL <https://moluch.ru/archive/135/37523/> (дата обращения: 17.03.2019).

6. Нечаев Алексей Владимирович Необходимость коллективной деятельности // Социальные явления. 2017. №1 (7). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/neobhodimost-kollektivnoy-deyatelnosti> (дата обращения: 17.03.2019).

7. Н.Д. Свиридова. Методические указания к научно-исследовательской работе студента / Автор-составитель Н.Д. Свиридова, доктор экономических наук, профессор. – Луганск: изд-во ЛГУ им. В.Даля, 2016. – 50 с.

8. Багачук А.В., Фоменко Е.В., Карелина Е.А. Организационно-методические условия формирования исследовательской деятельности студентов – будущих учителей математики // Журнал «Фундаментальные исследования». – 2014. – № 3 (часть 1) – С. 189-192. – URL <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33610> (дата обращения: 17.03.2019).

9. Багачук А. В. Дидактические возможности формирования и развития исследовательской деятельности студентов педагогического вуза // Вестник

ТГПУ. 2009. №10. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/didakticheskie-vozmozhnosti-formirovaniya-i-razvitiya-issledovatel'skoy-deyatelnosti-studentov-pedagogicheskogo-vuza> (дата обращения: 17.03.2019).

### References

1. Chalenko A.V., Korsunov K.A., Polyachenko E.YU. Orga-nizaciya nauchno-issledovatel'skoj deyatelnosti uchashchihsya i studentov-fizikov kak faktor samorealizacii oda-rennoj molodezhi // MEZHDUNARODNAYA NAUCHNO-PRAKTICHESKAYA KONFERENCIYA «OTKRYTYE FI-ZICHESKIE CHTENIYA-2018» / Vestnik Luganskogo Nacional'nogo Universiteta imeni Vladimira Dalja № 5(11) 2018. S. 391-394.

2. Benyash M. V. Sistema nauchno-issledovatel'skoj raboty studentov vuza // Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya: Gumanitarnye nauki. 2011. №6 (101). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-nauchno-issledovatel'skoy-raboty-studentov-vuza> (дата обрashcheniya: 16.03.2019).

3. Todosijchuk A.V. Nauka kak faktor social'nogo progressa i ehkonomicheskogo rosta. 2-eizd., dop. I pererab. – M.: NIIEHNIО, 2005.

4. Bystrova Z.V. Organizacionno-metodicheskie usloviya realizacii programm zdorov'esberezheniya na edinom ob-razovatel'nom prostranstve shkoly // Molodoj uchenyj. – 2014. – №4. – S. 929-932. – URL <https://moluch.ru/archive/63/9760/> (дата обрashcheniya: 17.03.2019).

5. Abdurashidova M. S. Uovershenstvovanie sistemy motivacii po vovlecheniyu molodezhi v nauku na urovne vysshih uchebnyh zavedenij // Molodoj uchenyj. – 2017. – №1.3. – S. 38-41. – URL <https://moluch.ru/archive/135/37523/> (дата обрashcheniya: 17.03.2019).

6. Nechaev Aleksej Vladimirovich Neobhodimost' kollektivnoj deyatelnosti // Social'nye yavleniya. 2017. №1 (7). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/neobhodimost-kollektivnoj-deyatelnosti> (дата обрashcheniya: 17.03.2019).

7. N.D. Sviridova. Metodicheskie ukazaniya k nauchno-issledovatel'skoj rabote studenta / Avtor-sostavitel' N.D. Sviridova, doktor ehkonomicheskikh nauk, professor. – Lugansk: izd-vo LGU im. V.Dalja, 2016. – 50 s.

8. Bagachuk A.V., Fomenko E.V., Karelina E.A. Organizaci-onno-metodicheskie usloviya formirovaniya issledova-tel'skoj deyatelnosti studentov – budushchih uchitelej matematiki // ZHurnal «Fundamental'nye issledovaniya». – 2014. – № 3 (chast' 1) – S. 189-192. – URL <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33610> (дата обрashcheniya: 17.03.2019).

9. Bagachuk A. V. Didakticheskie vozmozhnosti formirovaniya i razvitiya issledovatel'skoj deyatelnosti studentov pedagogicheskogo vuza // Vestnik TGPU. 2009. №10. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/didakticheskie-vozmozhnosti-formirovaniya-i-razvitiya-issledovatel'skoy-deyatelnosti-studentov-pedagogicheskogo-vuza> (дата обрashcheniya: 17.03.2019).

**Chalenko A.V., Korsunov K.A., Polyachenko E.Yu. ORGANIZATIONAL-METHODICAL CONDITIONS FOR FORMATION AND DEVELOPMENT OF RESEARCH ACTIVITY OF STUDENTS SCIENTIFIC SOCIETY**

*This article describes the whole process of preparation of the research work, from the choice of the research topic to its public protection. Despite the diversity of scientific fields, especially those that are at the intersection of Sciences, when writing a research paper, the General logical scheme of the project development is preserved. Particular attention is paid to the organizational and methodological conditions for achieving a positive result of research activities.*

**Key words:** research activity, scientific society of students, organizational and methodological conditions.

**Чаленко Анжелика Валериевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Корсунов Константин Анатольевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

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

**Поляченко Елена Юрьевна** – старший преподаватель кафедры информатики и программной инженерии ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля».

**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

**Chalenko Anzhelika** – candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** anghiel.anghiel.2014@mail.ru

**Korsunov Konstantin** – doctor of technical sciences, professor, head of department of physics of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

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

**Polyachenko Elena** – senior lecturer of the chair informatics and programs engineering of State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl National University».

**E-mail:** lg\_noum@inbox.ru

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

Статья подана 16.04.2019

## 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 (факультетах/институтах), ответственных за сборник, затем передаются в издательство университета.
2. К публикации принимаются статьи, материалы которых соответствуют научному направлению сборника.
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 (подписанная отделом кадров университета).

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 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**  
**References латиницей**

**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://dahlniver.ru/izdatelstvo/nauchnyj-zhurnal-vestnik-lnu-im-v-dalya.html>

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

**Основной текст статьи** размещается на формате А4, 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 – 1 см, 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 /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);

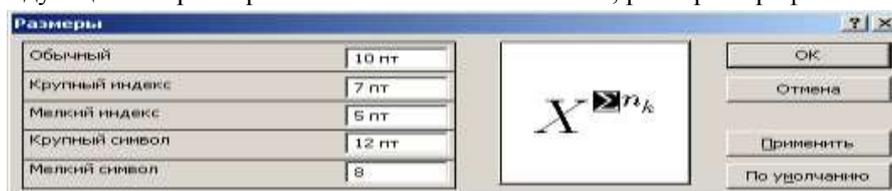
**Изложение основных материалов**

**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 «**Литература**» 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 «**References**» 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 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).

**E-mail:**

*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 9 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 4...8 полных страниц (до списка литературы) формата А4 (210×297 мм).**

#### **ПРИМЕЧАНИЕ:**

**1. Место работы писать ПОЛНОСТЬЮ**

ГОУ ВПО ЛНР «Луганский национальный университет имени Владимира Даля»

State Educational Establishment of Higher Professional Education «Lugansk Vladimir Dahl

National University».

**2. E-mail ОБЯЗАТЕЛЬНО.**

**3. В сведениях об авторах статьи Ф.И.О. указывать ПОЛНОСТЬЮ.**

**4. Рецензент ТОЛЬКО профессор или член ред. коллегии сборника.**

**Для заметок**

**ВЕСТНИК  
ЛУГАНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ  
№ 7 (25) 2019**

**Научный журнал**

Технический редактор

*Гриниченко Е.А.*

Оригинал-макет

*Коломиец Д.В.*

Подписано к печати 23.04.2019  
Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times  
Условных печатных стр. 30. Тираж 100 экз. Изд. № 0143.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
**Луганского национального университета**  
**имени Владимира Даля**

*Свидетельство о регистрации серия МИ-СГР ИД 000003 от 20.11.2015 г.*

**Адрес издательства:** 91034, г. Луганск, кв. Молодежный, 20,а.

**Тел.:** (072) 138-34-80

**E-mail:** izdat.lguv.dal@gmail.com

**http://www.dahluniver.ru**