



LEPM

ДЕСЯТЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ СИМПОЗИУМ

**ФИЗИКА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОАКТИВНЫХ И РОДСТВЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКО-СИСТЕМ**

(Анализ современного состояния и перспективы развития)

**PHYSICS OF LEAD-FREE PIEZOACTIONIVE AND
RELATED MATERIALS. MODELING OF ECO-SYSTEMS**

(Analysis of current state and prospects of development)

Сборник трудов **Том I**

27-28 ДЕКАБРЯ

2021



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования "Южный федеральный университет"
Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр
Российской академии наук»
Научно - исследовательский институт физики Южного федерального
университета
Молодежный физико-технический научно-инновационный центр
ЮФУ–ЮНЦ РАН,
Совместный студенческий научно-исследовательский институт
физического материаловедения ЮНЦ РАН – НИИ физики ЮФУ

**ФИЗИКА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОАКТИВНЫХ И
РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭКО-СИСТЕМ (АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ)**

Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного
симпозиума

г. Ростов-на-Дону, 27–28 декабря 2021 года

Том 1

Ростов-на-Дону
2021

УДК. 621.315.612
ББК 22.3
Ф50

Редакционная коллегия:

Резниченко Л.А., д.ф.-м.н., профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Вербенко И.А., д.ф.-м.н., директор НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Павелко А.А., к.ф.-м.н., директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ–ЮНЦ РАН, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Андрюшин К.П., к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

«Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума.

Вып. 10.: в 2 т. - Ростов-на-Дону, 27–28 декабря 2021 г.

Труды симпозиума: в 2 т. – Ростов-на-Дону. Изд-во Южного федерального университета, 2021.

ISBN 978-5-907361-93-5

Т.1: 2021. – 324с.: ил.

ISBN 978-5-907361-94-2 (Т1)

Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Related Materials. Modeling of eco-systems (Analysis of Current State and Prospects of Development)».

В сборнике представлены труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2021)», посвященного 50-летию со дня основания Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета. В рамках симпозиума, проходившего в Ростове-на-Дону 27–28 декабря 2021 г., рассматриваются вопросы разработки, создания, исследования и перспектив практического применения бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов.

Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов и всех интересующихся современной наукой исследователей.

Подготовка и проведение Симпозиума «LFPM-2021», а также выпуск сборника трудов осуществлены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).

Публикуется в авторской редакции.

СОДЕРЖАНИЕ

№	НАЗВАНИЕ, АВТОРЫ	СТР
	ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО	6
	НИИ физики на полувековом рубеже	9
1.	НИИ ФИЗИКИ НА ПОЛУВЕКОВОМ РУБЕЖЕ. ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ И.А. Вербенко	10
	Секция 1. Физические основы разработки новых нетоксичных материалов и способов их атомарного конструирования на базе бессвинцовых сегнето(пьезо)электрических сред	14
2.	ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Sm НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BiFeO_3 Н.М.-Р. Алиханов, С.Х. Гаджимагомедов, М.В. Ильичев, С.А. Садыков, С.Н. Каллаев, Р.М. Эмиров	15
3.	СЕГНЕТОАКТИВНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3-x\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$: ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНЫХ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ, МАКРООТКЛИКИ Андрюшин К.П., Шилкина Л.А., Нагаенко А.В, Саху С., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А.	19
4.	ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ МАРГАНЦА (III) НА СТРУКТУРНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ Н.А. Болдырев, Ю.А. Юрасов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко	24
5.	О КОРРЕКТНОСТИ ПРИНЯТОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА КОМПОЗИЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ S В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ АВ'В''О О.А. Бунина, М.А. Бунин, Г. А. Симачкова, Ю.А. Куприна, С.В. Орлов	30
6.	ВЛИЯНИЕ Co^{3+} , Fe^{3+} НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_3$ ($Z=\text{Co}, \text{Fe}$) Д.В. Волков, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко	34
7.	ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МИКРО-РСФА СТЕПЕНИ ГОМОГЕННОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ А.О. Галатова, М.И. Мазурицкий, К.П. Андрюшин	39
8.	КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ РАЗНОСТЯМИ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРОВСКИТОВ И НАПРЯЖЕННОСТЯМИ ИХ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ Г. А. Гегузина, И. Г. Попова	47
9.	CHANGE AREAS OF BINARY PEROVSKITES PHASE TRANSITIONS TEMPERATURES AND THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS G.A. Geguzina, I.G. Popova	55
10.	ТЕНДЕНЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Г.А. Гегузина, И.Г. Попова	59
11.	МОДУЛИ УПРУГОСТИ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ СЖАТОГО ГЦК-Kr Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, И.А. Вербенко, Е.В. Глазунова	69
12.	ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ПОЛИТИТАНАТАХ КАЛИЯ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В СЫРЬЕВЫХ СМЕСЯХ ПРИ СИНТЕЗЕ О.Ю. Грапенко, А.В. Козинкин, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, Н.О. Морозова, А.А. Чепель, А.В. Гороховский	74

МОДУЛИ УПРУГОСТИ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ СЖАТОГО ГЦК-Kr

Е.Е. Горбенко¹, Е.А. Пилипенко², И.А. Вербенко³, Е.В. Глазунова³

¹ Луганский государственный педагогический университет, ул. Оборонная, 2, г. Луганск,
e-mail: e_g81@mail.ru

² Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк

³ Южный федеральный университет, ул. Р. Зорге, 5, г. Ростов-на-Дону

Исследования упругих свойств находящегося в ГЦК-фазе кристаллического криптона в широком интервале давлений опирается на квантово-механическую модель деформируемых и поляризуемых атомов. Показано, что учет трехчастичных сил и деформации электронных оболочек особенно важен в сдвиговых модулях. Представленные *ab initio* расчеты упругих свойств хорошо согласуются с имеющимся экспериментом.

ELASTIC CONSTANTS IN THE LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED FCC-Kr

Ie.Ie. Gorbenko¹, E.A. Pilipenko², I.A. Verbenko³, E.V. Glazunova³

¹ Lugansk State Pedagogical University, 2 Oboronnaya Str., Lugansk,
e-mail: e_g81@mail.ru

² Donetsk A.A. Galkin Institute for Physics and Engineering, 72 R. Lyuksemburg Str., Donetsk

³ Southern Federal University, 5 R. Sorge Str., Rostov-on-Don

Studies of the elastic properties of crystalline fcc-krypton in a wide pressure range are based on a quantum mechanical model of deformable and polarizable atoms. It is shown that taking into account three-body forces and deformation of electron shells is especially important in shear modules. The *ab initio* calculations of elastic properties are in good agreement with the available experiment.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением связаны с тем, что они применяются в качестве передаточных сред в ячейках алмазных наковален (diamond anvil cells – DAC) [1].

Метод Бриллюэновской спектроскопии, примененный для монокристаллов, выращенных в DAC, открыл новые возможности для интенсивного исследования упругих свойств КИГ в широком интервале давлений (см., например, [2]).

При исследовании упругих свойств напряженного кристалла необходимо использовать теорию конечных деформаций [3]. При наличии напряжения различают три вида модулей упругости: коэффициенты разложения свободной энергии $C_{ikl\dots}$ (модули типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука в напряженном кристалле $B_{ikl\dots}$ (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука в напряженном кристалле $A_{ikl\dots}$. Обычно при этом используется в качестве параметров разложения лагранжевый тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$. Модули Браггера $C_{\alpha\beta\gamma}$ общеприняты, однако иногда удобнее использовать параметры деформации γ_i , которые имеют наглядный физический смысл.

Параметры γ_i вводятся так, чтобы они обращались в нуль при исчезновении деформации, а соответствующими им деформациями являются: всестороннее сжатие (γ_1), одноосные сжатия (γ_2, γ_3) и сдвиги ($\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$). Если имеется несколько атомов в элементарной ячейке, то параметры $\gamma_7, \gamma_8, \dots$ описывают относительные смещения этих атомов при деформации кристалла. По определению для одноатомного кристалла тензор дисторсии $u_{\alpha\beta}$ выражается через γ_i следующим образом (см., например [4]):

$$\begin{aligned}
1 + u_{11} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{-1/2} = f_1(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\
1 + u_{22} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{-1/3} (1 + \gamma_3)^{-1/2} = f_2(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3), \\
1 + u_{33} &= (1 + \gamma_1)^{1/3} (1 + \gamma_2)^{2/3} = f_3(\gamma_1, \gamma_2), \\
u_{23} &= \gamma_4, \quad u_{13} = \gamma_5, \quad u_{12} = \gamma_6, \quad u_{32} = u_{31} = u_{21} = 0.
\end{aligned} \tag{1}$$

Производная свободной энергии $F(\gamma)$ по параметрам $\gamma_1 - \gamma_6$ определяет упругие модули типа Фукса, физически наглядные при больших деформациях

$$B_{i...l} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^n F(\gamma)}{\partial \gamma_i \dots \partial \gamma_l} \right)_{\gamma=0}. \tag{2}$$

Связь между модулями Фукса B_{ij} , Браггера C_{ik} и Бирча B_{ik} в напряженном кристалле:

$$C_{11} = B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} + p; \quad B_{11} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) - \frac{1}{3} p; \tag{3}$$

$$C_{12} = B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} - p; \quad B_{11} = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) - p; \tag{4}$$

$$C_{44} = B_{44} + p; \quad B_{44} = C_{44} - p. \tag{5}$$

Модули Бирча B_{ij} выражаются как

$$B_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} - p (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}); \tag{6}$$

$$B_{11} = B_{11} + \frac{4}{3} B_{33} = C_{11} - p; \tag{7}$$

$$B_{12} = B_{11} - \frac{2}{3} B_{33} = C_{12} + p; \tag{8}$$

$$B_{44} = B_{44} = C_{44} - p. \tag{9}$$

Модули типа Браггера C_{ij} зависят от давления p , а B_{ik} можно скомпоновать только из модулей Бирча B_{ij} , которые в случае кубического кристалла непосредственно измеряются в ультразвуковых экспериментах. Игнорирование этого обстоятельства приводит к путанице численных значений модулей упругости напряженных кристаллов.

Используя метод длинных волн из уравнений колебаний [5] можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек квадрупольного типа:

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3} V_q - 0.980677D \right]; \\
B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G - H - 2F + \frac{1}{3} V_q - \frac{1}{2} V_t - 0.864715D \right]; \\
B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2} G + H + 2F - \frac{1}{2} T + \frac{1}{2} V_t - 0.26247D \right],
\end{aligned} \tag{10}$$

где $H = H_0 + \delta H$, $G = G_0 + \delta G$, $H_0(r_0)$ и $G_0(r_0)$ являются первой и второй производными парного короткодействующего потенциала отталкивания $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ для равновесных расстояний первых соседей ($r_0 = a\sqrt{2}$); δH и δG – трехчастичные поправки, приводящие к

нецентральности парного взаимодействия; F , E – короткодействующие парные силы между вторыми соседями $F = H_0(2a)$, $E = G_0(2a)$; V_t и V_q – параметры трехчастичного и квадрупольного взаимодействия, соответственно; D определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

Перепишем (10), выделив вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа:

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q,$$

$$B_{11}^t = K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4},$$

$$B_{12}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right),$$

$$B_{44}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)4V_q.$$
(11)

Здесь B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее [6] модули упругости Бирча с парным потенциалом.

На рис. 1 показаны модули упругости Бирча для Кг. Согласие теории и эксперимента для модулей упругости хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Учет добавок B_{12}^t и B_{12}^q улучшает согласие теории и эксперимента.

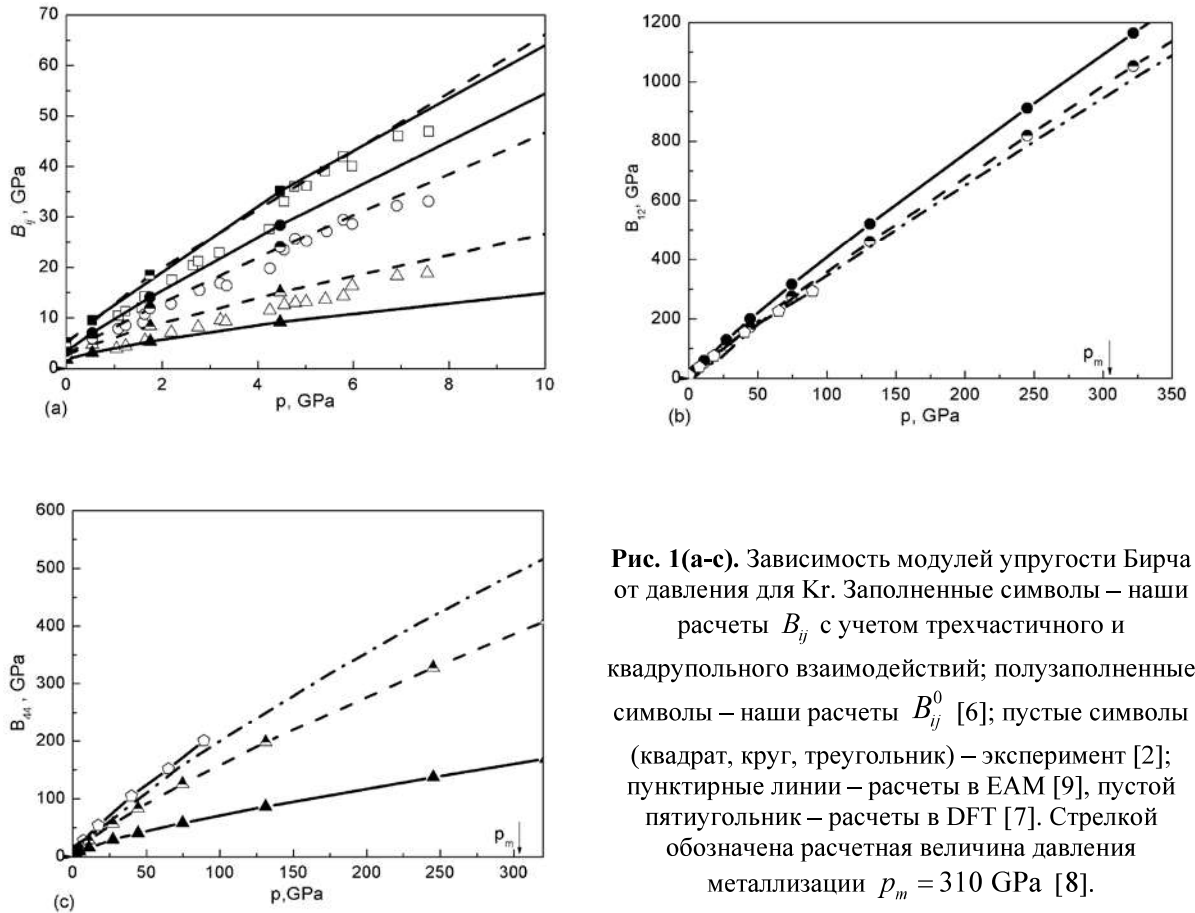


Рис. 1(а-с). Зависимость модулей упругости Бирча от давления для Кг. Заполненные символы – наши расчеты B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; полузаполненные символы – наши расчеты B_{ij}^0 [6]; пустые символы (квадрат, круг, треугольник) – эксперимент [2]; пунктирные линии – расчеты в EAM [9], пустой пятиугольник – расчеты в DFT [7]. Стрелкой обозначена расчетная величина давления металлизации $p_m = 310$ GPa [8].

Модули B_{12} и B_{44} представлены в широком интервале давления до области металлизации. Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов [7] (*ab initio* расчеты в

теории функционала плотности (density functional theory – DFT)), и с помощью метода встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирических потенциалов [9] хорошо согласуются между собой при не слишком больших давлениях. Как видно из рис. 1(с) наши расчеты B_{44} с учетом деформации электронных оболочек B_{44}^q и трехчастичного взаимодействия B_{44}^t ложатся ниже, чем расчеты B_{44} в DFT и эмпирической модели EAM с учетом только трехчастичного взаимодействия.

Количественный анализ модулей Бирча показал, что основной вклад в модули упругости, независимо от величины давления, вносит парное взаимодействие B_{ij}^0 . А именно, объемный модуль B_{11} при учете трехчастичного и квадрупольного взаимодействий практически не изменяется, в модуле сдвига B_{12} основную поправку к парному взаимодействию вносит трехчастичное взаимодействие, в модуле B_{44} – квадрупольное.

Запишем модули Фукса B_{ij} следующим образом:

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{6a^4} [2G - H - 2F + 2E - V_t - 2.710107D]; \\ B_{33} &= \frac{e^2}{8a^4} [G + 4H + 8F + 2E - 2V_q + V_t - 0.231934D]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{4a^4} [G + 2H + 4F - 8V_q + V_t - 0.52494D], \end{aligned} \quad (12)$$

Выделяя вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек квадрупольного типа перепишем (12) в виде:

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q; \\ B_{11}^t &= \frac{1}{3} K(p) [2\delta G - \delta H - V_t], \quad B_{11}^q = 0, \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{33}^t &= \frac{1}{4} K(p) [\delta G + 4\delta H + V_t], \quad B_{33}^q = K(p) \left[-\frac{1}{2} V_q \right], \\ B_{44}^t &= \frac{1}{2} K(p) [\delta G + 2\delta H + V_t], \quad B_{44}^q = K(p) [-4V_q]. \end{aligned} \quad (13)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов модулей упругости Фукса B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий в зависимости от сжатия для Kr. Из рисунка видно хорошее согласие теоретических величин B_{11} , B_{44} и экспериментальными данными [10].

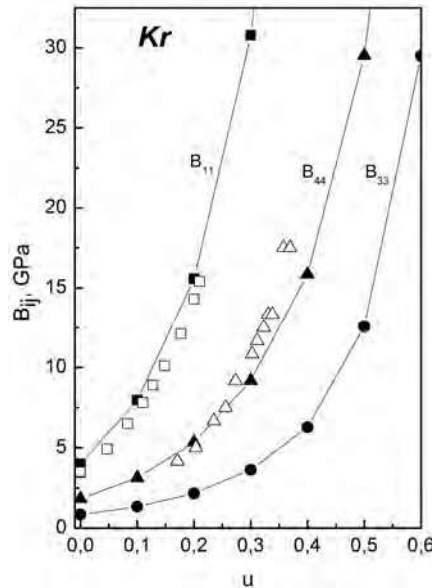


Рис. 2. Барические зависимости модулей упругости Фукса второго порядка для Kr. Заполненные символы – наши расчеты B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий; полые квадраты – эксперимент для B_{11} [10], полые треугольники – эксперимент для B_{44} [2].

Отметим, что при высоком давлении учет трехчастичного и квадрупольного взаимодействия приводит к нарушению линейной барической зависимости, характерной для модулей упругости Бирча, рассчитанных нами с парным потенциалом B_{ij}^0 [6].

Таким образом, представленные результаты показывают, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей B_{ij} можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и используя эмпирические потенциалы. Более того, наши расчеты модулей упругости на основе парного потенциала B_{ij}^0 также хорошо согласуются с экспериментом. Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение зависимости отклонения от соотношения Коши для всего ряда КИГ Ne–Xe.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект №0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).

-
1. Hemley R.J., Ashcroft H.K. // Phys. Today. 1998. V.51. P.26
 2. Shimizu H., Saitoh N., Sasaki S. // Phys.Rev.B. 1998. V.57. P.230
 3. Murnaghan F.D. // Finite Deformation of an Elastic Solid. N.Y.: Wiley, 1951
 4. Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. // Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1990
 5. Varyukhin V.N., Troitskaya E.P., Horbenko E.E., Pilipenko E.A., Chabanenko V.V. // Phys.Stat.Sol.(b). 2015. V.252. P.709
 6. Zarochentsev E.V., Varyukhin V.N., Troitskaya E.P., Chabanenko Val.V., Horbenko E.E. // Phys.Stat.Sol.(b). 2006. V.243. P.2672
 7. Tsuchiya T., Kawamura K. // J.Chem.Phys. 2002. V.117. P.5859
 8. Kwon I., Collins L.A., Kress J.D., Troullier N. // Phys.Rev.B. 1995. V.52. P.165
 9. Pechenic E., Kelson I., Makov G. // Phys.Rev.B. 2008. V.78. P.134109
 10. Anderson M.S., Swenson C.A. // J.Phys.Chem.Sol. 1975. V.36. P.145