

На рис. 5 изображено изменение вычисленных коэффициентов трения покоя от сжатия стержня для систем Al-AL, W-W, Al-W.

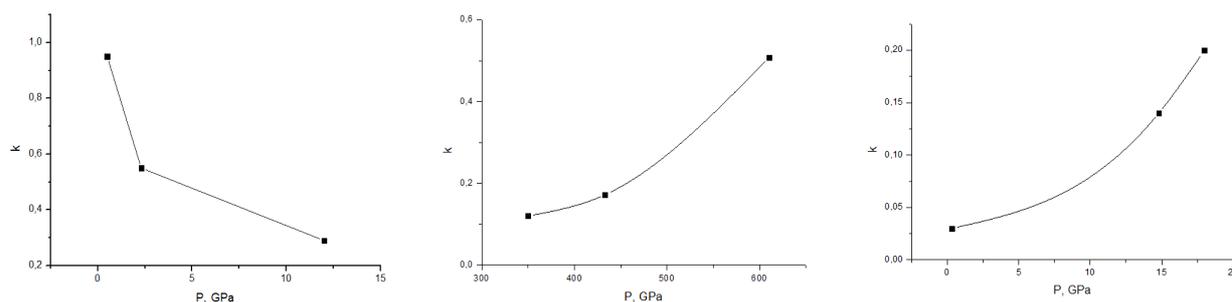


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения в системе Al-AL, W-W, Al-W от давления.

Проведенные расчеты позволяют сделать следующие выводы:

1. В процессе трения происходит существенное разрушение стержня, пластина только деформируется, в случае W-W деформация пластины- минимальна.
2. С увеличением давления коэффициент трения в системе Al-AL уменьшается. В системах Al-W, W-W коэффициент трения увеличивается.

1. Beckstedte, M., Kley, A., Neugebauer, J., Scheffler, M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electron structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // Comp. Phys. Commun. – 1997. – V. 107. – P. 187-205.

2. Kratzer, P., Morgan, C.G., Penev, E., Rosa, A.L., Schindlmayr, A. FHI98md Computer code for density- functional theory calculations for poly-atomic systems User's manual, 1999. – 64 p.

3. Cohen, M.L., Heine, V. Pseudopotential theory of cohesion and structure // In: Solid State Physics. – N.Y.: Academic Press, 1970. – V. 24. – P. 250.

4. Fuchs, M., Scheffler, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory // Comp. Phys. Commun. – 1999. – V. 119. – P. 67-165.

5. Troullier, N., Martins, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43. – P. 1993-2006.

УДК 537.226

О.В. Ефимова, Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Р.В. Суханов

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОКОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ НИТРИТА НАТРИЯ, ВНЕДРЕННОГО В МАТРИЦУ 3D-SBA-15

Исследованы диэлектрические и проводящие свойства нитрита натрия, внедренного в матрицу 3D-SBA-15. Измерения проводились в режиме нагрев – охлаждение. Показано увеличение диэлектрической проницаемости на низких частотах ~ в 10 раз по сравнению с объемным нитритом натрия. Основным механизмом проводимости является термоактивационный механизм, энергия активации для наноразмерного нитрита натрия меньше, чем для объемного.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, размерные эффекты.

SIZE EFFECT IN THE NANOCOMPOSITE BASED SODIUM NITRITE, THE INTRODUCTION INTO THE MATRIX 3D-SBA-15

The dielectric and conductive properties of sodium nitrite embedded in the 3D-SBA-15 matrix are studied. The measurements were carried out in the heating-cooling regime. An increase in the actual permittivity at low frequencies is shown to be 10 times that of bulk sodium nitrite. The main mechanism of conductivity is the thermoactivation mechanism, the activation energy for nano-sized sodium nitrite is less than for bulk.

Key words: *ferroelectric, sodium nitrite, dielectric constant, phase transition, size effects.*

В настоящее время значительный интерес представляют исследования диэлектрических свойств наноккомпозитов на основе пористых матриц с сегнетоэлектрическим компонентом. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор.

В данной работе в качестве сегнетоэлектрика для внедрения в матрицу был выбран нитрит натрия. Нитрит натрия является сегнетоэлектриком при комнатной температуре. Структура нитрита натрия относится к объемно-центрированной ромбической группе. При $T = T_c \approx 163^\circ\text{C}$ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход сначала в несоразмерную фазу, стабильную в узком температурном интервале $1-1,5^\circ\text{C}$, затем в параэлектрическую [1]. Физические свойства нитрита, внедренного в поры различных матриц, исследовались во многих работах. Например, авторы [2] обнаружили гигантский рост диэлектрической проницаемости для нитрита натрия, внедренного в опаловую матрицу, в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода объемного нитрита натрия. Авторы [3] в результате ЯМР-исследований нитрита натрия в матрицах MCM-41 и SBA-15 установили, что нитрит натрия в порах находится одновременно в двух фазах – кристаллической и расплавленной. Наличие расплавленной фазы объясняет высокую электропроводность образцов. Кристаллическая часть нитрита натрия претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход.

Целью настоящей работы является исследование диэлектрических и проводящих свойств нитрита натрия в порах силикатных матриц 3D-SBA-15. Структура таких силикатных матриц представляет собой гексагонально упорядоченные, по типу пчелиных сот, 1D каналы, в стенках которых имеются субмезопоры («разрывы» диаметром более 20 \AA). За счет этих «разрывов» в стенке пористая структура матрицы приобретает свойство среды. Параметры матриц, используемых в нашей работе, приведены в таблице.

Параметры силикатных матриц 3D-SBA-15

Удельная поверхность каналов S , $\text{м}^2/\text{г}$	497
Удельный объем каналов V , $\text{см}^3/\text{г}$	1,180
Диаметр ячейки a , нм	12,258
Диаметр поры r , нм	9,430
Толщина стенки, нм	2,828

Заполнение пор нитритом натрия проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного водного раствора. Порошок 3D-SBA-15 засыпался в раствор таким образом, чтобы весь раствор проник в поры. Затем смесь высушивалась при комнатной температуре. Из высушенного порошка под давлением 6000 кг/см^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной $\sim 1 \text{ мм}$.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились в режиме нагрев – охлаждение в температурном интервале от 300 К до 480 К со скоростью 1 К/мин на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol. Точность измерения температуры составляла 0,1 К. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Для удаления адсорбированной воды образцы композита предварительно прогревались до 400 К. В качестве эталонного использовался образец поликристаллического нитрита натрия тех же размеров.

Для образца поликристаллического нитрита натрия кривые температурной зависимости в цикле нагрев – охлаждение как для действительной, так и для мнимой части диэлектрической проницаемости практически совпадают, а также наблюдается низкочастотная дисперсия (рис. 1). Так, для действительной части диэлектрической проницаемости значения ϵ' при температуре фазового перехода на частоте измерений 1 МГц составляют 65, а на частоте 1 кГц ϵ' достигают 869. Максимум действительной части диэлектрической проницаемости на температурной зависимости находится в районе 435 К, он несколько сглажен, что связано с поликристаллической структурой образца.

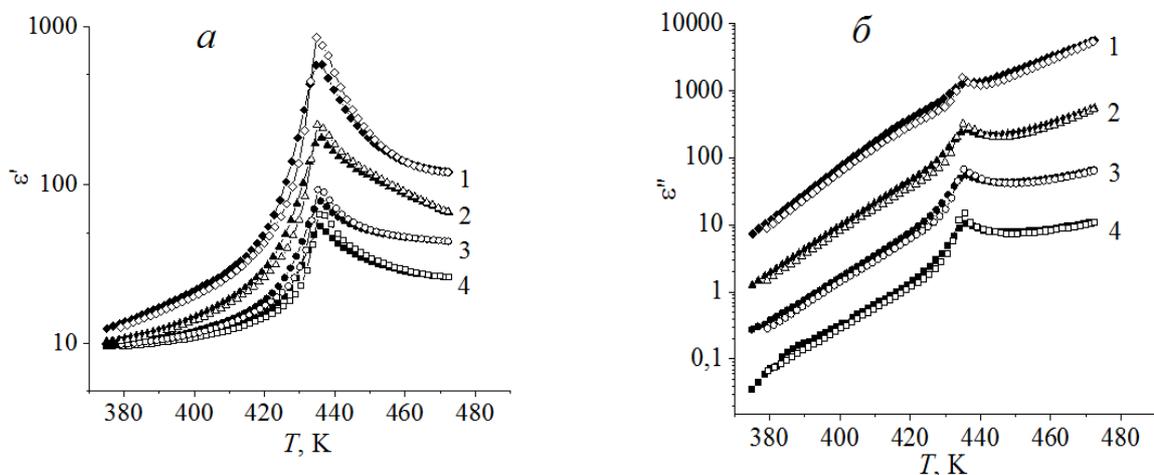


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и мнимой части диэлектрической проницаемости (б) для поликристаллического образца нитрита натрия при нагреве (закрашенные маркеры) и охлаждении (пустые маркеры) на частотах: 1 – 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц.

Для нитрита натрия, внедренного в матрицу 3D-SBA-15, максимумы диэлектрической проницаемости на температурных зависимостях размыты и находятся в районе ~ 433 К, что на 2 К ниже, чем для объемного нитрита натрия (рис. 2). В параэлектрической фазе значения ϵ' и ϵ'' при нагреве и охлаждении практически совпадают, тогда как в сегнетоэлектрической фазе значения этих величин при нагреве и охлаждении существенно различаются. Это можно объяснить тем, что основным механизмом, определяющим диэлектрические свойства, является диполь-дипольное взаимодействие. Наличие большого количества границ раздела приводит к тому, что на этих границах накапливаются носители заряда (ионы), в сегнетофазе под действием внешнего электрического поля формируется двойной слой таких зарядов, образующих диполи и дающих дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость. В параэлектрической фазе этот слой отсутствует. В процессе охлаждения при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую двойной слой не успевает сформироваться. Как было показано в [4], релаксационные процессы в таком случае имеют достаточно большие значения времен релаксации порядка $\tau \sim 1 - 10$ с.

Значения диэлектрической проницаемости в точке максимума на частоте 1 кГц составляют 7320, что примерно в 10 раз больше, чем у объемного нитрита натрия, на частоте 1 МГц значения диэлектрической проницаемости нанокompозита близки к ϵ' образца объемного нитрита натрия.

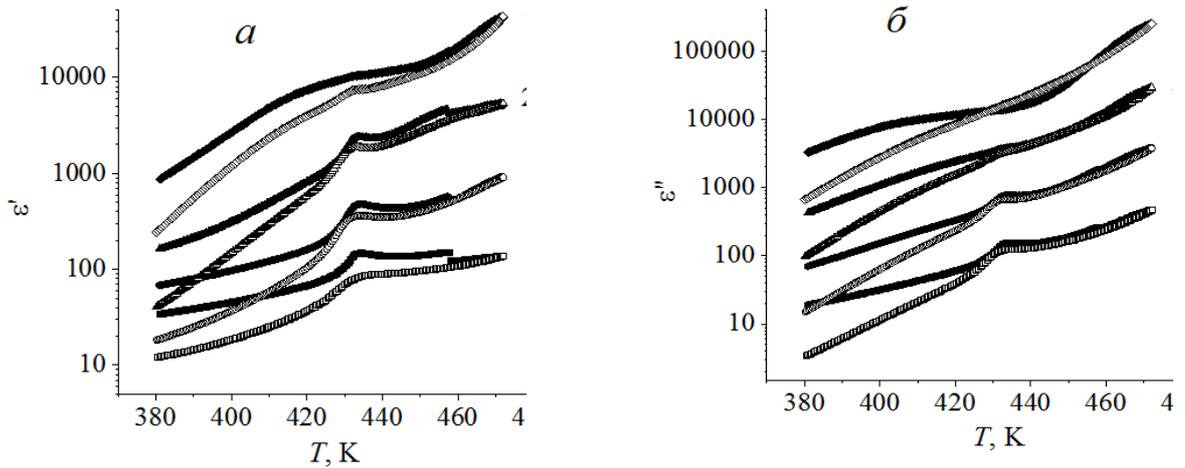


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и мнимой части диэлектрической проницаемости (б) для нитрита натрия в матрице 3D-SBA-15 при нагреве (закрашенные маркеры) и охлаждении (пустые маркеры) на частотах: 1 – 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц.

Для объяснения частотной зависимости диэлектрической проницаемости необходимо учитывать все поляризационные процессы, присутствующие в сегнетоэлектриках. На низких частотах вклад в диэлектрическую проницаемость дают поляризационные процессы, обусловленные доменной поляризацией, ионной поляризацией, поляризацией за счет дефектов, а в неоднородных системах существенный вклад может давать поляризация Максвелл – Вагнера

$$P = P_s(1 - s) + P_i + P_d + P_{MW} + \dots,$$

где $P_s(1 - s)$ – доменная поляризация, s – доля доменов ориентированных против поля; P_i – ионная поляризация (обуславливающая закон Кюри-Вейса); P_d – поляризация дефектов и примесей; P_{MW} – поляризация Максвелл – Вагнера. Каждый из перечисленных вкладов имеет свою величину, а также температурную и частотную зависимости. Соответственно диэлектрическая проницаемость будет иметь вид:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots,$$

где $\varepsilon_1(T, \omega)$ – вклад за счет спонтанной поляризации; $\varepsilon_2(T, \omega)$ – ионный вклад; $\varepsilon_3(T, \omega)$ – вклад дефектов; $\varepsilon_4(T, \omega)$ – вклад поляризации Максвелл – Вагнера и т.д. На низких частотах основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает доменная поляризация и поляризация Максвелл – Вагнера. С ростом частоты вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низкочастотной дисперсии.

На рис. 3 представлены в аррениусовских координатах зависимости $\ln \sigma(T^{-1})$ для объемного нитрита натрия и нанокompозита. Для объемного нитрита натрия максимум DC-проводимости наблюдается при температуре $T \sim 435$ К, для нанокompозитного образца – при $T \sim 433$ К, как и в случае действительной диэлектрической проницаемости. На представленной зависимости для обоих образцов можно выделить два участка, близких к линейному виду.

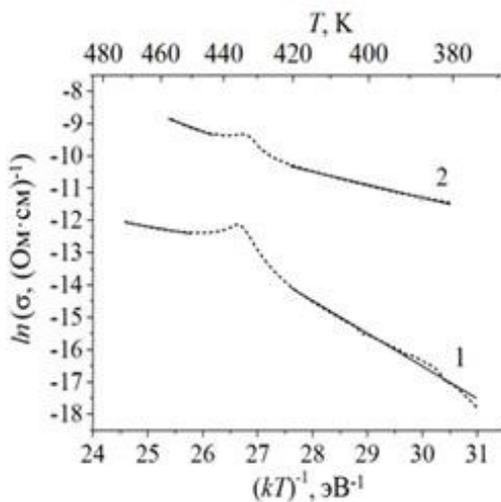


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах при нагревании на частоте 1 МГц для чистого поликристаллического нитрита натрия (пунктирная линия 1) и для нитрита натрия в матрице 3D-SBA-15 (пунктирная линия 2). Сплошные прямые линии – аппроксимация участков графиков 1 и 2, близких к линейному виду.

Это соответствует закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_0/kT)$ для термоактивационного механизма проводимости. Энергии активации, отвечающие линейным участкам ниже и выше температуры максимума соответственно, составляют: для объемного нитрита натрия $E_{a1} = 2,02$ эВ и $E_{a2} = 0,59$ эВ; для нанокompозитного образца $E_{a1} = 0,81$ эВ и $E_{a2} = 1,21$ эВ. Уменьшение энергии активации для наноразмерного нитрита натрия связано с большой площадью границ раздела в матричном образце и наличием на этих границах несвязанных зарядов.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты исследований диэлектрических и проводящих свойств нитрита натрия в порах силикатных матриц 3D-SBA-15. Показано, что для нитрита натрия в наноразмерном состоянии значения действительной диэлектрической проницаемости на низких частотах примерно в 10 раз больше, чем у объемного нитрита натрия. На низких частотах основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает доменная поляризация и поляризация Максвелл – Вагнера. С ростом частоты вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низкочастотной дисперсии. Показано, что основным механизмом проводимости в обоих образцах является термоактивационный механизм, энергия активации для наноразмерного нитрита натрия меньше, чем для объемного.

1. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

2. Pan'kova, S.V., Poborchii, V.V., Solov'ev, V.G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – V. 8, № 12. – P. L203.

3. Барышников, С.В., Стукова, Е.В., Чарная, Е.В., Tien, Cheng, Lee, M.K., Bohlmann, W., Michel, D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – С. 551.

4. Алексеева, О.А., Борисов, С.А., Королева, Е.Ю., Набережнов, А.А., Стукова, Е.В., Симкин, В.Г., Hoffmann, J.-U. Анализ структуры и диэлектрического отклика композитов $(1-x)\text{NaNO}_2+x\text{BaTiO}_3$ при $x=0.05$ и 0.1 // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – С. 730-735.

УДК534.6

К.А. Драчёв, В.И. Римлянд

ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты экспериментальных измерений скорости звука и коэффициента затухания композиционных материалов на основе полимерного связующего с армированием стекло- и углетканью. Приводятся зависимости акустических параметров от плотности армирования.

Ключевые слова: ультразвук, композиционные материалы, армирование, акустические свойства.

INVESTIGATION OF ACOUSTIC PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS

Results of experimental measurements of the sound speed and the attenuation coefficient of composite materials on the basis of polymeric binding with reinforcing glass - and carbon tissue are given. Dependences of acoustic parameters on reinforcing density are provided.

Key words: ultrasound, composition material, reinforcement, acoustic properties.