

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$

М. В. Горев^{1,2*}, В. С. Бондарев^{1,2}, С. И. Раевская³, И. Н. Флеров^{1,2}, М. А. Малицкая³, И. П. Раевский³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия факультет

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский Федеральный Университет”, 660074, Красноярск, Россия

³Научно-исследовательский институт физики и физический факультет, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: gorev@iph.krasn.ru

Представлены результаты исследования теплоемкости $C_p(T)$ и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ керамических образцов ниобата натрия-лития $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ в области температур 100–800 К. Обнаружены аномалии $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ при $T_3=310\pm 3$ К, $T_2=630\pm 8$ К и $T_1=710\pm 10$ К соответствующие последовательности фазовых переходов $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S(R) \leftrightarrow T2(S)$. Наблюдалось влияние термической обработки образцов на последовательность структурных изменений. Отжиг образца при 603 К приводит к расщеплению аномалий, соответствующих фазовому переходу $Q \rightarrow R/S$ на две аномалии. После нагрева образца до 800 К наблюдается лишь одна аномалия как $C_p(T)$, так и $\alpha(T)$. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных явлений.

Ключевые слова: фазовые переходы, сегнетоэлектричество, теплоемкость, тепловое расширение, ниобат натрия-лития.

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат натрия NaNbO_3 относится к ряду уникальных диэлектрических кристаллов. На его основе созданы перспективные бессвинцовые функциональные материалы: пьезоэлектрические, пироэлектрические, электрооптические, конденсаторные (в том числе для СВЧ диапазона), релаксорные [1-10]. Трудности создания и исследований таких материалов обусловлена тем, что ниобат натрия имеет наибольшее среди других перовскитов число фазовых переходов различной природы, обусловленных как поворотами кислородных октаэдров, так и связанных с упорядоченным смещением ионов. В настоящее время идентифицированы шесть искаженных фаз [1-14]:

$N(R3c) \leftrightarrow P(Pbma) \leftrightarrow R(Pmnm) \leftrightarrow S(Pmnn) \leftrightarrow T1(Ccmm) \leftrightarrow T2(P4/mbm) \leftrightarrow U(Pm3-m)$.

Три высокотемпературных перехода обусловлены вращением октаэдров, три последующих — сочетанием поворотов и поляризации октаэдров, при этом возникают две антисегнетоэлектрические, сложным образом упорядоченные фазы (P и R) и одна сегнетоэлектрическая N [2-5]. Кроме того, даже в номинально чистом NaNbO_3 часто наблюдается значительная примесь сегнетоэлектрической фазы $Q(P2_1ma)$, а также несоразмерная фаза [11, 15, 16].

Наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает NaNbO_3 и твёрдые растворы на его основе крайне чувствительными к внешним воздействиям и приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Такая чувствительность к внешним воздействиям, с одной стороны, перспективна для применений, но, с другой - она же обуславливает сильную зависимость свойств материалов от условий получения, концентрации примесей и термической предыстории, давления и электрического поля. Всё это делает актуальными экспериментальные исследование природы фазовых состояний в твердых растворах на основе ниобата натрия и влияния на них различных внешних факторов. Несмотря на то, что ниобату натрия и твердым растворам посвящено огромное количество исследований, изучение теплофизических характеристик в широкой области температур, охватывающей все известные фазовые переходы,

подробно проведено лишь недавно для NaNbO_3 и $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ [6, 7]. Не исследовано в достаточной мере и влияние термической предыстории образцов на устойчивость искаженных фаз, хотя имеются данные о сильном влиянии термообработки керамики $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ при 600-700 К на ее свойства и температуры фазовых переходов [17, 18].

Данные о фазовых переходах и концентрационной диаграмме твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ в области малых концентраций ($x=0.00-0.10$) получены, в основном, оптическими, электрофизическими и структурными методами и наиболее противоречивы [8-10]. Причина в том, что аномалии этих свойств при многих переходах очень слабые, значительно размыты из-за неоднородности образцов и не всегда фиксируются. Кроме того, очень мало данных о структурных свойствах в этой области концентраций. Получение дополнительной информации о фазовых переходах, особенностях кристаллической структуры и физических свойствах ниобата натрия и твердых растворов на его основе с целью дальнейшего углубления модельных представлений о корреляции явлений различной физической природы является важной фундаментальной задачей, которая будет способствовать разработке технологий получения материалов с заданными и управляемыми свойствами.

Теплофизические исследования обладают высокой чувствительностью и способностью фиксировать любые энергетические изменения в образце независимо от их природы, что позволяет исследовать все переходы, связанные как с сегнетоэластическими, так и сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими превращениями. В настоящей работе выполнены исследования теплоемкости и теплового расширения керамического образца $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ в широкой области температур 100 – 800 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Керамические образцы $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ с плотностью 92–95% от теоретической были приготовлены по обычной технологии (твердофазный синтез из смеси Na_2CO_3 , Li_2CO_3 и Nb_2O_5 при 800 °С с последующим обжигом без давления при 1200 °С). Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие неперовскитных фаз.

В интервале температур 100–800 К подробные исследования теплоемкости были выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ-10Ма) в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 16 К/мин в атмосфере гелия. Измерения проводились на керамических образцах ($m \sim 200$ мг), упакованных в алюминиевый контейнер. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 1%. Ошибка определения интегральных характеристик (энтальпии и энтропии) составила $\sim 10\text{--}15\%$.

При анализе фазовых переходов наибольший интерес представляет информация о связанных с ними аномальной теплоемкости и энтропии. Поэтому на рис. 1 показана избыточная теплоемкость $\Delta C_p(T)$, полученная как разность полной и решеточной теплоемкостей $C_p - C_L$. Последняя определялась аппроксимацией данных о $C_p(T)$ гладкой полиномиальной функцией вне области аномального поведения теплоемкости. При первом нагреве твердого раствора $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ были обнаружены четыре аномалии теплоемкости при 500-550 К, 600 К, 615-630 К и 740-760 К (рис. 1). В режиме охлаждения на зависимости $\Delta C_p(T)$ наблюдалась лишь одна аномалия при 585-590 К (температурный гистерезис ~ 35 К). Следует отметить, что аномалия при 500-550 К и 600 К не всегда фиксировалась в наших экспериментах. При последующих записях (нагревах) аномалии в области 500-600 К сглаживаются и превращаются в плечо основной ярко выраженной аномалии при 626-632 К. Суммарное изменение энтропии, определенной интегрированием функции $\Delta C_p(T)/T$, составляет $\Delta S = (4.3 \pm 0.4)$ Дж/моль·К. Такая величина ΔS характерна для превращений типа смещения [4, 5]. Вместе с тем, с учётом специфики NaNbO_3 и его твердых растворов [7], полученные результаты не исключают и того, что фазовые переходы в $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ обусловлены упорядочением структурных элементов.

Исследования теплового расширения выполнялись на dilatометре DIL-402С фирмы NETZSCH в динамическом режиме со скоростями изменения температуры 2–5 К/мин в интервале температур 100–800 К. Измерения проводились в потоке гелия. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца. Так же как и при исследовании теплоемкости, в первой серии измерений теплового расширения помимо аномалий $\alpha(T)$ при ~ 310 К и ~ 630 К и небольшой аномалии при ~ 720 К в области 500-600 К

наблюдались аномалии, которые уже не воспроизводились в последующих сериях измерений после пребывания образца при высоких температурах. Температуры аномалий также несколько варьируются от серии к серии и составляют $T_3=310\pm 3$ К, $T_2=630\pm 8$ К и $T_1=710\pm 10$ К (рис. 2). При этом температура основной аномалии при охлаждении очень стабильна во всех сериях измерений и составляет 589 ± 2 К. Температурный гистерезис, как и при исследованиях теплоёмкости, оказался очень большим $\delta T_2\approx 35$ К (рис. 2).

Отжиг образца в течение часа при 750 К не вызвал существенного смещения аномалий теплоёмкости и теплового расширения при T_2 . Однако отжиг той же продолжительности при 603 К приводит к расщеплению аномалий на две при $T_2''=619$ К и $T_2'=636$ К (рис. 3 и 4). При охлаждении образца, нагретого до 750 К, а также при повторном нагреве наблюдается лишь один максимум теплоёмкости соответственно при $T_{2\downarrow}=590$ К и $T_{2\uparrow}=630$ К. Как видно из рис. 4, на котором приведены результаты, полученные из измерений теплоёмкости и теплового расширения, увеличение времени отжига приводит к расширению температурного интервала между расщеплёнными аномалиями. В процессе охлаждения всегда наблюдалась одна аномалия и теплоёмкости, и теплового расширения при температуре $T_{2\downarrow}=590\pm 2$ К независимо от температуры и продолжительности отжига.

Следует отметить также, что величины суммарного изменения энтальпии ΔH и деформации $\Delta L/L$, связанные с расщепленными аномалиями, в результате многократных отжигов и термоциклирований оставались постоянными в пределах точности их определения.

Отжиги при других температурах (590 К, 606 К, 608 К, 610 К, 615 К, 750 К) при подходе как со стороны высоких, так и низких температур не привели ни к существенным изменениям в поведении теплоёмкости и теплового расширения, ни к расщеплению аномалии при 630 К. Отметим, что сходные результаты были получены ранее по измерениям электрофизических свойств керамик $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [17].

Таким образом, только отжиг в узком диапазоне температур ниже температуры перехода $T_{2\uparrow}$ в нагреве, но выше температуры перехода $T_{2\downarrow}$ в охлаждении и только при подходе к температуре отжига из области стабильности высокотемпературной

фазы $T > T_2$ приводит к расщеплению аномалий теплоёмкости и теплового расширения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации обнаруженных аномалий теплоёмкости и теплового расширения и соотнесения их со структурными изменениями в образце рассмотрим основные данные, полученные различными методами, и построенные на их основе в [8, 9] фазовые $x - T$ диаграммы системы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$. Вид фазовых диаграмм, приведенных в этих работах, значительно различается для кристаллов и керамик, полученных обычным обжигом и горячим прессованием, особенно в области малых концентраций Li. Из-за структурной неоднородности температуры фазовых переходов сильно меняются и могут даже отсутствовать в образцах с номинально одинаковой концентрацией.

Авторы [8-10] пришли к выводу, что при увеличении концентрации Li присутствующая в чистом ниобате натрия Q фаза стабилизируется и сосуществует с P фазой в области концентраций $x < 3\%$. При больших концентрациях Li образцы становятся однородными сегнетоэлектрическими со структурой, характерной для Q фазы. Диаграммы, полученные в [8, 9] во многом подобны. Однако в [8] предполагается переход $Q \leftrightarrow S$ в параэлектрическую фазу, а в [9] переход $Q \leftrightarrow R$ в антисегнетоэлектрическую фазу. Выбор фазы S в [8] основывался на данных дилатометрических измерений и утверждении, что основные структурные искажения должны соответствовать переходу в сегнетоэлектрическую фазу Q из параэлектрической S , а не из антисегнетоэлектрической R . Однако в наших измерениях, так же как и при структурных исследованиях [11], было установлено, что изменение объема при переходе $Q \leftrightarrow R$ в чистом NaNbO_3 довольно значительно ($\delta V/V \approx -2.5 \cdot 10^{-3}$ [6]) и сопоставимо с величиной $\delta V/V \approx -2.3 \cdot 10^{-3}$ в $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ при 630 К. Поэтому не следует исключать возможность в этом составе при 630 К перехода с изменением симметрии $Q \leftrightarrow R$.

Температуры аномалий теплоёмкости и теплового расширения $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$, обнаруженных при первых нагревах, довольно плохо согласуются с приведенными фазовыми диаграммами, что, может быть, связано с неоднородностью исследованных

нами образцов. Здесь наблюдаются аномалии, характерные как для составов с большим содержанием Li, так и для чистого ниобата натрия. После многократных нагревов до 800 К и термических обработок в поведении и теплоёмкости, и теплового расширения наблюдаются только "основные" аномалии при T_3 , T_2 и T_1 , соответствующие переходам $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S \leftrightarrow T_2$ [9] или $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow R \leftrightarrow S$ [8], характерным для состава с $x > 0.05$. В результате цикла отжигов исследуемый нами образец, по-видимому, гомогенизируется.

Причину расщепления аномалий тепловых свойств при 630 К, конечно же, невозможно установить только на основе проведенных в настоящей работе исследований. Можно лишь предположить некоторые возможные механизмы.

Необходимо обратить внимание на результаты термодинамического анализа фазовых переходов в NaNbO_3 [12, 13] в области температур, где энергии многих фаз, и сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической природы близки. Добавки лития приводят к уменьшению энергии фазы Q по сравнению с фазой P и фазовому переходу $R \leftrightarrow Q$ в составах с большим содержанием лития. При отжиге образца в области гистерезиса фазового перехода возможно образование смеси фаз и расщепление перехода при последующем нагреве.

Другой причиной может быть дефектность образца. В составах $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ зависимость приведенного параметра кристаллической решетки от концентрации Li в области $x < 0.06$ значительно отклоняется от линейной зависимости, характерной, в соответствии с правилом Вегарда, для твердых растворов замещения. Предполагается [14-16], что соединения образуются с дефицитом $\sim 1-2\%$ по натрию, что приводит к возникновению блочной структуры и сдвиговых плоскостей. Авторы [14-16] пришли к выводу, что при увеличении концентрации Li присутствующая в чистом ниобате натрия Q фаза стабилизируется и сосуществует с P фазой в области концентраций $x < 3\%$. При больших концентрациях Li образцы становятся однородными сегнетоэлектриками со структурой, характерной для Q фазы.

Можно полагать, что при синтезе твердых растворов маленькие катионы Li сначала занимают вакантные положения в решетке, включая тетраэдрические пустоты в блочной структуре. Только после того, как все вакантные положения будут заняты (при $x > 0.05-0.07$), ионы лития начинают замещать ионы натрия. В результате

отжига образца при 603 К может происходить перераспределение лития. При этом могут меняться условия, например механические напряжения или локальные электрические поля в сдвиговых плоскостях, что и приводит к изменению последовательности фазовых переходов, как, например, в эпитаксиальных пленках сегнетоэлектриков.

В любом случае, для выяснения обнаруженных явлений необходимы дополнительные тщательные исследования локальной структуры, локальных электрических полей и напряжений и их влияния на последовательность структурных превращений в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ с малыми концентрациями лития.

Работа выполнена при частичной поддержке Южного федерального университета (грант 213.01-2014/012-ВГ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Megaw H.*//Ferroelectrics. 1974, V. 7, P. 87.
2. *Cross L.E., Nicholson B.J.*//Phil. Mag. 1955, V. 46, P. 453.
3. *Ishida R., Honjo G.*//J. Phys. Jap. 1973, V. 34, P. 1279.
4. *Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В.*//Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃. Новосибирск, Наука, 1981, 264 с.
5. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.*//Физика сегнетоэлектрических явлений. Ленинград, Наука, 1985, 296 с.
6. *Бондарев В.С., Карташев А.В., Горев М.В., Флёров И.Н., Погорельцев Е.И., Молокеев М.С., Раевская С.И., Суздалев Д.В., Раевский И.П.* //ФТТ. 2013, Т. 55, С. 752.
7. *Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И., Ивлиев М.П., Раевский И.П., Флёров И.Н.*//ФТТ. 2014, Т. 56, С. 362.
8. *Jimenez R., Sanjuan M. L., Jimenez B.*//J. Phys.: Condens. Matter, 2004, V. 16, P. 7493.
9. *Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., Балюнис Л.Е., Малицкая М.А.*//ЖТФ. 2002, Т. 72, С. 120.
10. *Yuzyuk Yu.I., Gagarina E., Simon P., Reznitchenko L.A., Hennet L., Thiaudiere D.*//Phys. Rev. B. 2004, V. 69, P. 144105.
11. *Shiratori Y., Magrez A., Fischer W., Pithan Ch., Waser R.*//J. Phys. Chem. C. 2007, V. 111, P. 18493.
12. *Darlington C., Megaw H.D.*//Acta Crystallogr. B. 1973, V. 29, P. 2171.
13. *Darlington C., Knight K.S.*//Physica B. 1999, V. 266, P. 368.
14. *Pozdnyakova I., Navrotsky A., Shilkina L., Reznitchenko L.*//J. Am. Ceram. Soc. 2002, V. 85, P. 379.
15. *Raevski I.P., Reznitchenko L.A., Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Malitskaya M.A., Shilkina L.A., Kuznetsova E.M.*//Ferroelectrics. 2002, V. 265, P. 129.
16. *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Раевский И.П., Дулькин Е.А., Кузнецова Е.М., Ахназарова В.В.*//Кристаллография. 2003. Т. 48, С. 493.

17. *Наскалова О.В., Захаров Ю.Н., Раевский И.П., Раевская С.И., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Бородин А.В.*//Сб. трудов III Междунар. Симпоз. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-2003). Сочи, 2003. С. 114.
18. *Kimura M., Kawada S., Shiratsuyu K., Ando A., Tamura H., Sakabe Y.*//Key Eng. Mater. 2004, V. 269, P. 3

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Температурные зависимости теплоёмкости $\Delta C_p(T)$ керамики $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ при первом (1) и втором (2) нагревах и в режиме охлаждения (3).

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ керамики $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ при нагреве (1) и охлаждении (2).

Рис. 3. Влияние отжига при 603 К в течение времени t на (а) теплоёмкость ($t=1$ час) и (б) тепловое расширение ($t=3$ часа) керамики $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$. 1 – нагрев до отжига, 2 – нагрев после отжига, 3 – охлаждение, 4 – второй нагрев после отжига и последующего нагрева до 750 К.

Рис. 4. Влияние времени отжига при 603 К на температуры фазовых переходов T_2' и T_2'' в керамике $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$, определенные из данных исследований теплового расширения (1) и теплоемкости (2).

КООРДИНАТЫ АВТОРОВ

Горев Михаил Васильевич

Почтовый адрес: Россия, 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38,

Институт Физики СО РАН

Тел.: +7(391) 243 26 35

e-mail: gorev@iph.krasn.ru

Виталий Сергеевич Бондарев

Почтовый адрес: Россия, 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38,

Институт Физики СО РАН

Тел.: +7(391) 243 26 35

e-mail: vbondarev@yandex.ru

Светлана Игоревна Раевская

Почтовый адрес: Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, физический факультет Южного федерального университета

Тел.: 8 (863) 262 45 02

e-mail: sveta.raevskaya@mail.ru

Игорь Николаевич Флеров

Почтовый адрес: Россия, 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38,

Институт Физики СО РАН

Тел.: +7(391) 243 26 35

e-mail: flerov@iph.krasn.ru

Мария Алексеевна Малицкая

Почтовый адрес: Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики Южного федерального университета

Тел.: 8 (863) 262 45 02

e-mail: mamalitskaya@sfedu.ru

Игорь Павлович Раевский

Почтовый адрес: Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики Южного федерального университета

Тел.: 8 (863) 262 45 02

e-mail: igorraevsky@gmail.com

**THERMOPHYSICAL STUDIES OF STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS
IN $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ SOLID SOLUTION**

**M.V. Gorev^{1,2}, V.S. Bondarev^{1,2}, S.I. Raevskaya³, I.N. Flerov^{1,2}, M.A.
Malitskaya³, I.P. Raevskii³**

¹*L.V Kirensky Institute of Physics, 660036, Akademgorodok 50/38, Krasnoyarsk, Russia.*

²*Institute of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, 660074, ul. Kirenskogo 28, Krasnoyarsk, Russia.*

³*Research Institute of Physics and Physical Faculty, Southern Federal University, 344090, Stachki ave. 194, Rostov on Don, Russia.*

Heat capacity and thermal expansion of the sodium-lithium niobate $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ solid solution ceramics have been studied over a wide temperature range of 100–800 K. The observed anomalies in $C_p(T)$ and $\alpha(T)$ at $T_3=310\pm 3$ K, $T_2=630\pm 8$ K and $T_1=710\pm 10$ K correspond to the sequences of phase transitions $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S(R) \leftrightarrow T_2(S)$. The effect of annealing on the temperatures and sequence of structural distortions have been studied. Annealing at 603 K leads to splitting of the anomaly corresponding to $Q \rightarrow R/S$ phase transition. At subsequent heating after cooling, heat capacity as well as thermal expansion exhibit only one anomaly. Possible mechanisms of observed phenomena are discussed.

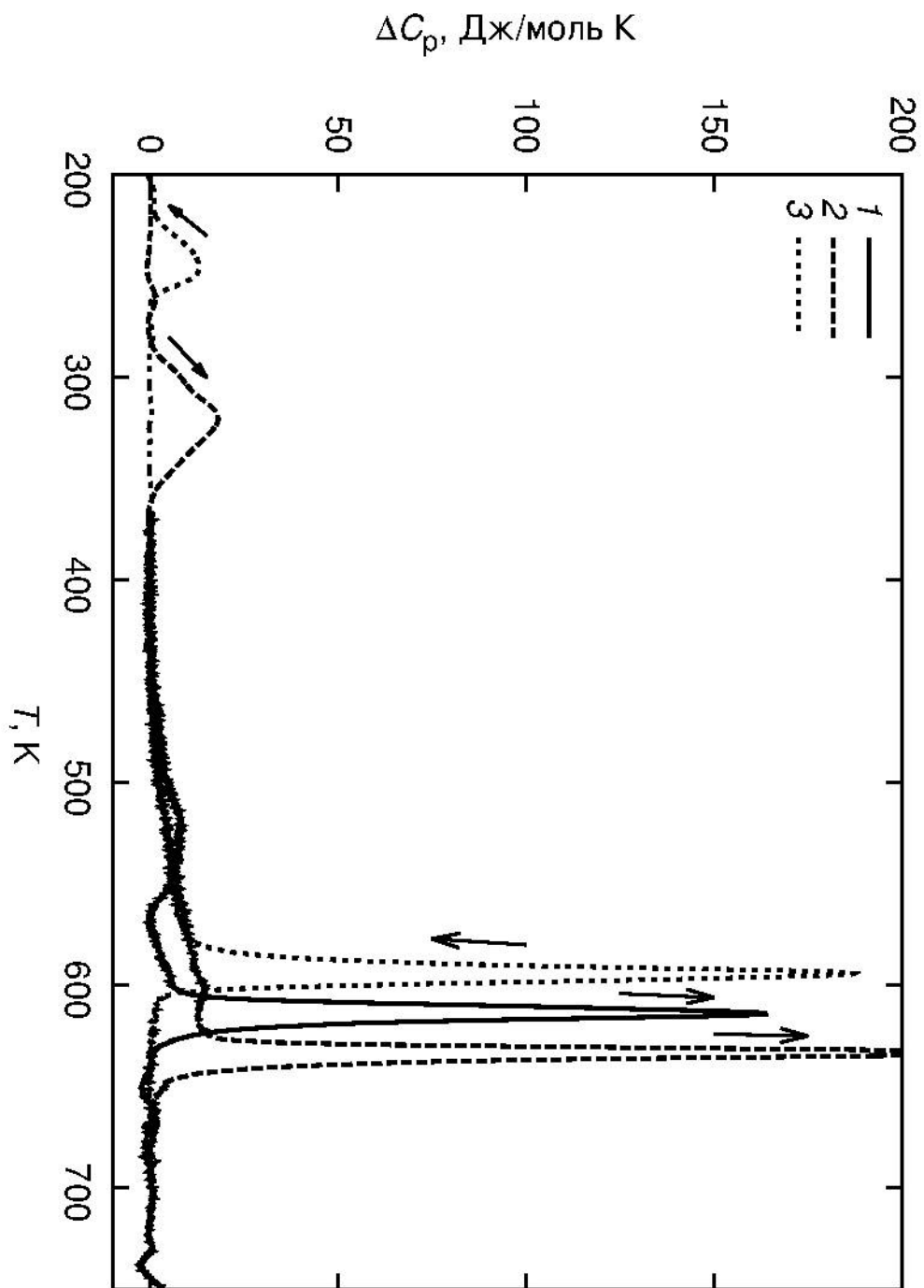


Рис. 1. М. В. Горев, В. С. Бондарев, С. И. Раевская, И. Н. Флеров, М. А. Малицкая, И. П. Раевский

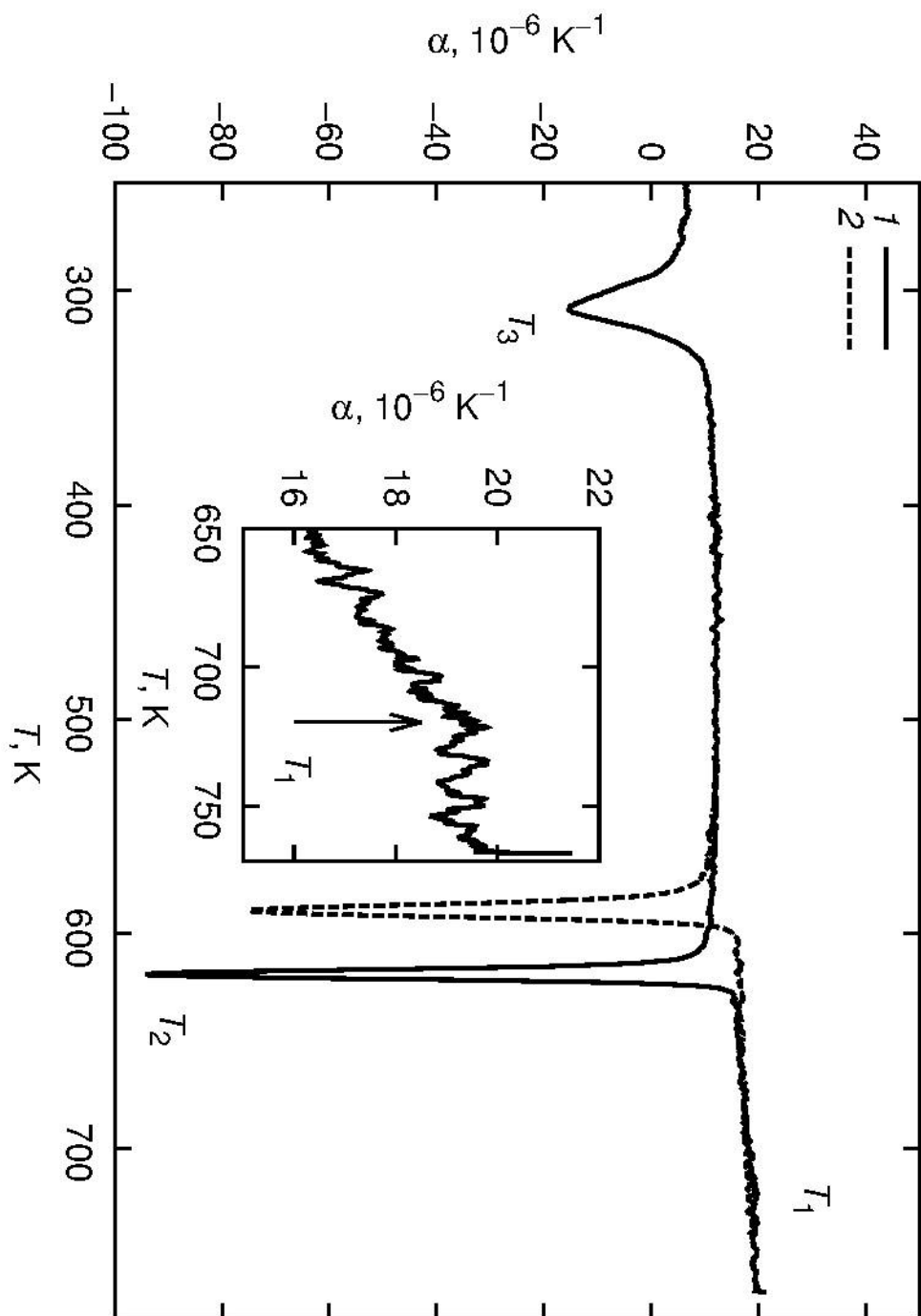


Рис. 2. М. В. Горев, В. С. Бондарев, С. И. Раевская, И. Н. Флеров, М. А. Малицкая, И. П. Раевский

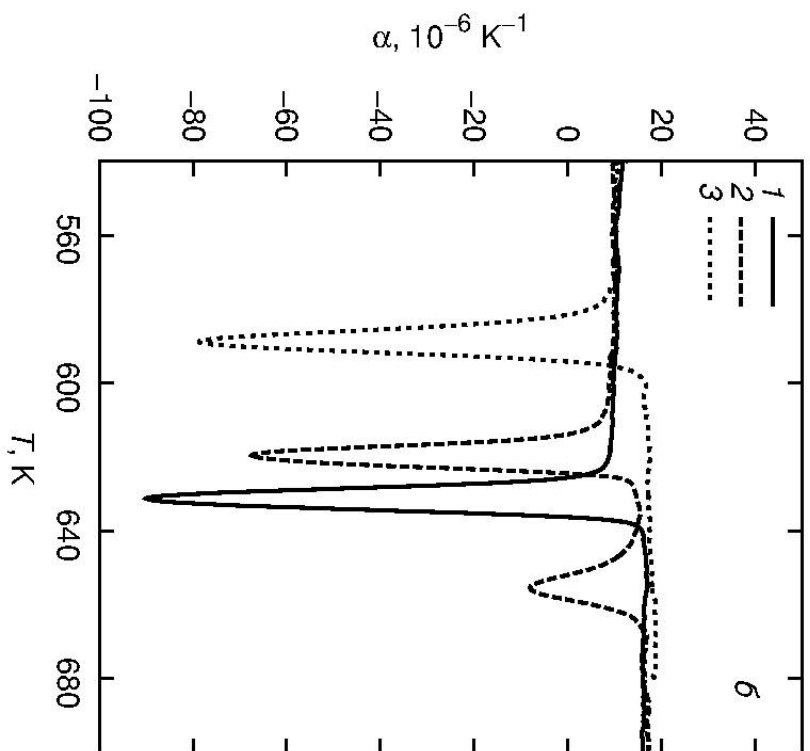
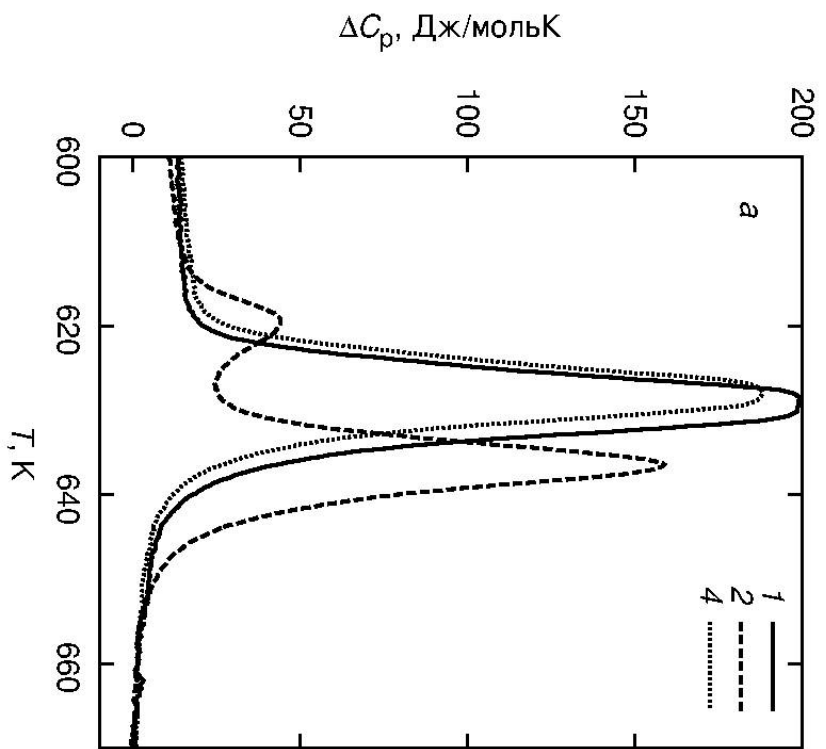


Рис. 3. М. В. Горев, В. С. Бондарев, С. И. Раевская, И. Н. Флеров, М. А. Малицкая, И. П. Раевский

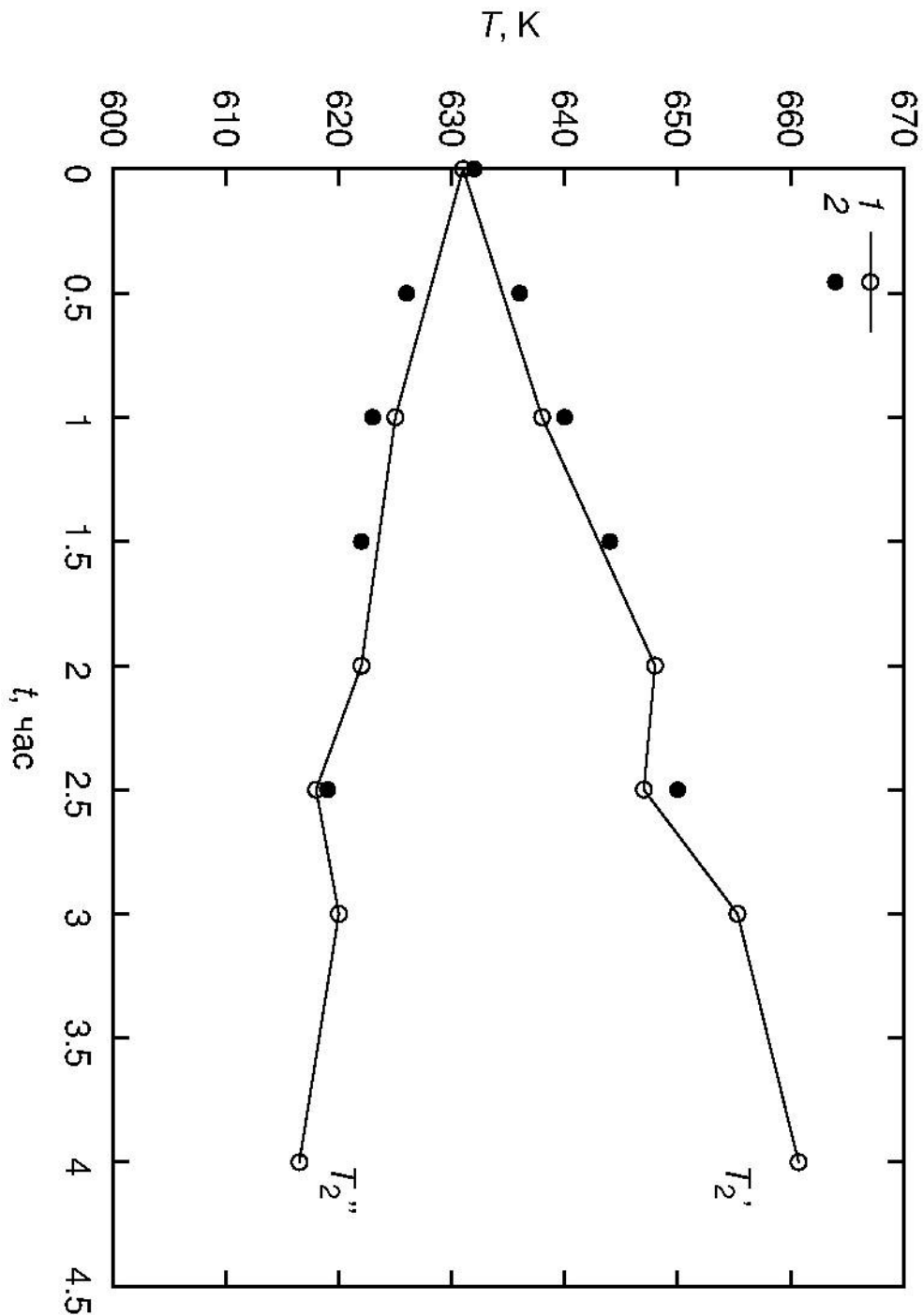


Рис. 4. М. В. Горев, В. С. Бондарев, С. И. Раевская, И. Н. Флеров, М. А. Малицкая, И. П. Раевский³