



ВКС XXII

XXII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

25–28 августа 2021
Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Россия

Сборник тезисов



Уральский
федеральный
университет
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина



УрФУ
Институт
естественных наук
и математики

УДК 538.9

ББК 22.37

С-423

Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 августа 2021 г.) Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2021 - 276 с.
ISBN 978-5-9500624-4-5

Организаторы

Министерство науки и высшего образования РФ

Научный совет РАН по физике конденсированных сред

Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ), <http://www.urfu.ru>

Уральский центр коллективного пользования “Современные нанотехнологии” ИЕНиМ УрФУ
<http://nanocenter.urfu.ru>

ООО «Лабфер», <http://www.labfer.ru>

Лаборатория сегнетоэлектриков НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ, <http://labfer.ins.urfu.ru>

Лаборатория наноразмерных сегнетоэлектрических материалов ИЕНиМ УрФУ

Организационный комитет

Председатель:

Сигов А.С. (Москва)

Заместители председателя:

Вахрушев С.Б. (С.-Петербург), Чугуева И.Н. (Москва)

Члены оргкомитета:

Волк Т.Р. (Москва), Зиненко В.И. (Красноярск),
Малиновский В.К. (Новосибирск), Мишина Е.Д. (Москва),
Педько Б.Б. (Тверь), Раевский И.П. (Ростов-на-Дону),
Сидоркин А.С. (Воронеж), Флёров И.Н. (Красноярск),
Фридкин В.М. (Москва), Шур В.Я. (Екатеринбург)

Программный комитет

Председатель:

Шур В.Я. (Екатеринбург)

Заместитель председателя:

Волк Т.Р. (Москва)

Члены программного комитета:

Воротилов К.А. (Москва), Втюрин А.Н. (Красноярск),
Коротков Л.Н. (Воронеж), Лушников С.Г. (С.-Петербург),
Мамин Р.Ф. (Казань), Политова Е.Д. (Москва),
Резниченко Л.А. (Ростов-на-Дону), Солнышкин А.В. (Тверь),
Шнайдштейн И.В. (Москва)

Локальный оргкомитет

Шур В.Я.

Пелегова Е.В.

Линкер Э.Д.

Майорова Я.А.

Пелегов Д.В.

Пряхина В.И.

Ушаков А.Д.

Шишкина Е.В.

Шур А.Г.

Спонсоры

Группа компаний НТ-МДТ Спектрум Инструментс, <https://www.ntmdt-si.com>

Группа компаний ИМС, <https://imc-systems.ru/>

Taylor and Francis Group, <http://www.taylorandfrancis.com>

ISBN 978-5-9500624-4-5

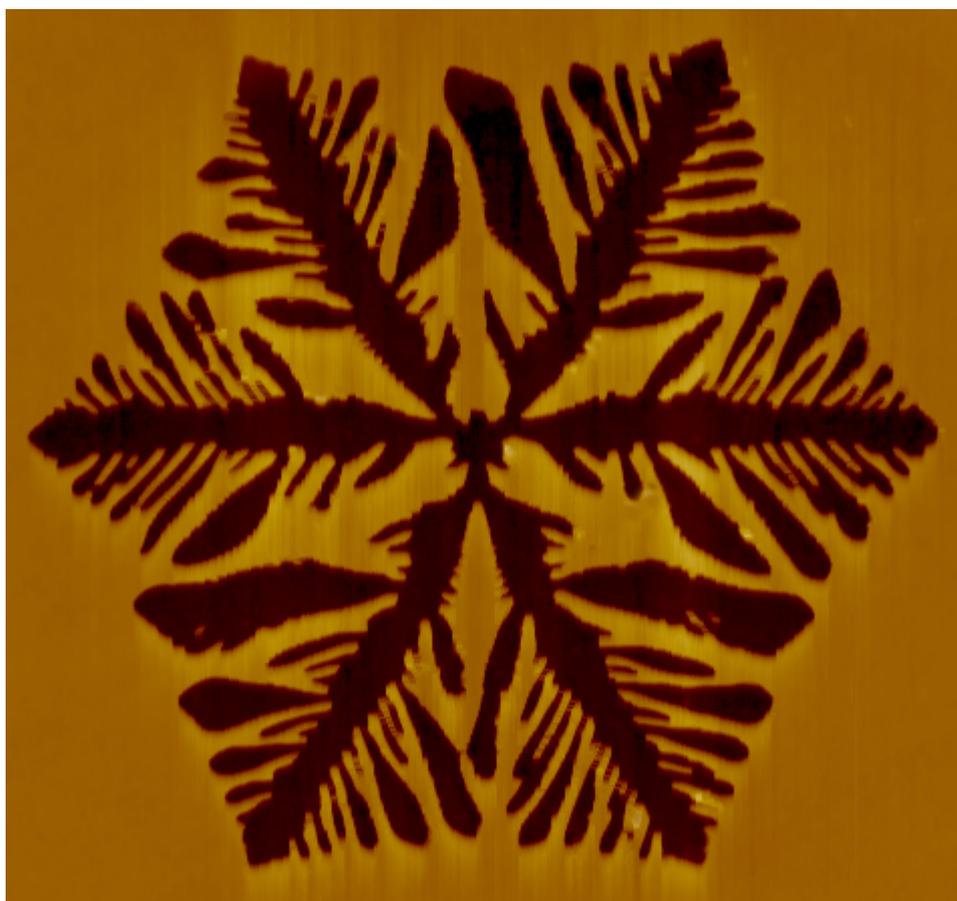


9 785950 062445

ББК 22.37

ФГАОУ ВО «УрФУ
им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

ЛЕКЦИИ



Микро- и нано-доменная инженерия в сегнетоэлектриках

В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: vladimir.shur@urfu.ru*

В последние десятилетия доменная инженерия превратилась в одну из самых важных областей сегнетоэлектрической науки и технологии. Основной целью доменной инженерии является изготовление стабильных доменных структур с заданной геометрией в коммерчески доступных сегнетоэлектриках, обладающих характеристиками, важными для применений. Возможность пространственной модуляции электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических свойств за счет создания периодической сегнетоэлектрической доменной структуры открывает широкие возможности для изготовления новых устройств с рекордными характеристиками. Относительно невысокая цена устройств может быть получена при использовании литографических методов для создания прецизионной регулярной доменной структуры.

Ожидается, что совершенствование процесса создания регулярных доменных структур с использованием результатов фундаментальных исследований позволит изготавливать 1D и 2D структуры, в том числе и с субмикронными периодами, при этом удастся обеспечить воспроизводимость периода в соответствии со строгими требованиями фотонных приложений. Особый интерес представляет использование регулярных доменных структур для нелинейно-оптических устройств.

Идея улучшать свойства сегнетоэлектриков за счет создания стабильных специализированных доменных структур с определенной геометрией была сформулирована R.E. Newnham, L.E. Cross et al. в 1975 году [1]. Они предложили создавать доменные структуры определенной геометрии в пьезоэлектрических кристаллах и обсудили возможность изменения свойств путем создания «доменов, которые не будут переключаться во время работы устройства». В работе осуждалось в основном применение для пьезоэлектрических устройств. Было предложено рассматривать доменную структуру среди факторов, с помощью которых, наряду с граничными условиями и конфигурацией электродов, можно получать желаемый резонанс. «Изменение доменной структуры принято считать помехой, ухудшающей работу пьезоэлектрических генератора, но это не обязательно. Правильно созданная доменная структура позволит изменять резонансный частотный спектр и улучшать или исключать определенные режимы.» [1].

Следует отметить, что наиболее активно развивается независимая ветвь доменной инженерии, связанная с созданием нелинейно-оптических кристаллов с регулярной доменной структурой для преобразования частоты света (в первую очередь генерации второй гармоники, ГВГ) и производства нелинейных оптических устройств с использованием эффекта фазового квази-синхронизма.

Фазовый синхронизм является необходимым условием достижения высокой эффективности преобразования частоты света, поскольку фазовые скорости для взаимодействующих длин волн существенно различаются. Оригинальный метод получения фазового синхронизма путем изменения знака нелинейного коэффициента на каждой длине когерентности был предложен Armstrong, Bloembergen et al. [2]. Эта идея была экспериментально применена R.C. Miller к сегнетоэлектрической доменной структуре [3]. «Оптимальная доменная структура для ГВГ должна состоять из антипараллельных пластинчатых доменов с 180-градусными доменными стенками, перпендикулярными направлению пучка» [3].

Для создания таких устройств в основном используются монокристаллы LiNbO_3 (LN) и LiTaO_3 (LT), обладающие рекордными электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами. Кроме того, эти материалы идеально подходят для создания регулярных доменных структур, поскольку являются одноосными сегнетоэлектриками с 180-градусными доменными стенками, строго ориентированными в определенном кристаллографическом направлении.

Единственной проблемой являются чрезвычайно высокие значения пороговых полей (более 210 кВ/см), необходимых для переключения поляризации в наиболее доступных конгруэнтных кристаллах CLN и CLT, что ограничивает толщину пластин с регулярной доменной структурой, а значит и апертуру элементов для преобразования частоты излучения.

Первые кристаллы с регулярной доменной структурой (periodically poled crystals PPLN and PPLT) были изготовлены в Китае D. Feng, N.B. Ming et al. [4, 5] в CLN при выращивании легированных кристаллов в периодически изменяемых условиях. В этом случае искусственно создаваемые слои роста позволили сформировать регулярную доменную структуру с периодами до 2 мкм. Позднее для создания регулярной доменной структуры был использован ряд других методов, таких как диффузия, протонный обмен, сканирование электронным лучом, и ряд других, но все они не удовлетворяли высоким требованиям, предъявляемым к промышленным технологиям.

Важнейшим шагом в развитии доменной инженерии явилось создание в 1993 году в Японии M. Yamada et al. регулярной доменной структуры в CLN приложением внешнего электрического поля с помощью электродов, изготовленных с помощью фотолитографии [6]. Это достижение открыло путь к массовому производству нелинейно-оптических устройств, использующих эффект фазового квази-синхронизма. Революционный характер разработанной методики отмечал R.L. Byer [7]: «использование массового производства, которое стало возможным, благодаря изготовлению электродов с помощью литографии с последующим созданием регулярной доменной структуры привела к быстрому переходу от нелинейно-оптических кристаллов стоимостью в тысячи долларов на нелинейные микросхемы, изготовление которых при массовом производстве будет стоить менее одного доллара».

Понятно, что развитие доменной инженерии требует глубокого понимания основных физических механизмов формирования доменной структуры. Наши экспериментальные исследования переключения поляризации показывают, что доменная структура имеет кинетическую природу, и реальные устойчивые доменные структуры всегда далеки от равновесия, то есть являются метастабильными. Решающим фактором для доменной инженерии является тот факт, что доменная структура практически любой геометрии может быть стабилизирована в результате экранирования деполяризующего поля [8, 9]. Разработанный кинетический подход, основанный на аналогии между ростом кристаллов и сегнетоэлектрических доменов, позволяет выявить механизмы кинетики и стабилизации доменных структур и добиться существенного улучшения технологий формирования регулярных микро- и нанодоменных структур [8, 9].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00210). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. R.E. Newnham, C.S. Miller, L.E. Cross, T.W. Cline, *Phys. Stat. Sol. (a)* **32**, 69 (1975).
2. J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Perhsan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
3. R.C. Miller, *Phys. Rev.* **134**, A1313 (1964).
4. D. Feng, N.B. Ming, J.F. Hong, Y.S. Yang, J.S. Zhu, Z. Yang, Y.N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 607 (1980).
5. D. Feng, N.B. Ming, D. Feng, *J. Mater. Sci.* **17**, 1663 (1982).
6. M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993).
7. R.L. Byer, *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* **6**, 549 (1997).
8. V.Ya. Shur, *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties* (Gordon and Breach, New York), 153 (1996).
9. V.Ya. Shur, *Nucleation Theory and Application* (WILEY VCH, Weinheim), 178 (2005).

Сегнетоэлектрические керамические материалы: свойства, применение и перспективы улучшения характеристик

Е.Д. Политова

ФИЦ Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
e-mail: politova@nifhi.ru

План лекции включает описание областей применения сегнетоэлектрических керамических материалов в виде актюаторов, генераторов, трансформаторов, сенсоров, в устройствах для накопления энергии, охлаждения и др.

Будут рассмотрены кристаллохимические особенности структуры и свойства наиболее широко применяемых в технике перовскитоподобных оксидных материалов на основе цирконата-титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$.

Учитывая принятые Евросоюзом и другими странами законов, ограничивающих использование в производственных технологиях высокотоксичных веществ, к которым относится Pb, интенсивные исследования в последнее десятилетие направлены на исследования бессвинцовых материалов. Будут рассмотрены проблемы создания новых высокоэффективных бессвинцовых материалов, особенности свойств и перспективы улучшения характеристик твердых растворов на основе перовскитов $(K,Na)NbO_3$, $(Bi,Na)TiO_3$, $(Bi,K)TiO_3$, $BaTiO_3$; $BiFeO_3$; оксидов со слоистыми структурами с высокими температурами Кюри $SrBi_2Nb_2O_9$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $ABi_4Ti_4O_{15}$ и др.

Сегнетоэлектрики для применений в устройствах накопления энергии

В. В. Шварцман

Институт Материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, Германия

В данной лекции будет дан краткий обзор современных тенденций в области поиска сегнетоэлектрических и родственных им материалов для устройств накопления электрической энергии.

Сегнетоэлектрики традиционно используются в системах накопления электростатической энергии, благодаря большим величинам диэлектрической проницаемости. В настоящее время развитие портативных электронных устройств, электроавтомобильной индустрии и т.д. вызвало бум исследований, направленных на создание устройств накопления электрической энергии большой емкости. Хотя по величине плотности накопленной энергии сегнетоэлектрики продолжают уступать ионным батареям или суперконденсаторам, они значительно опережают их с точки зрения скорости зарядки или разрядки, что позволяет добиться значительной выходной мощности. В последние годы наблюдается «ренессанс» интереса к созданию сегнетоэлектрических материалов для устройств накопления энергии. Исследования идут как в направлении поиска новых материалов, так и в направлении оптимизации их микроструктуры с целью повышения диэлектрической прочности. В частности, наибольший интерес представляют релаксорные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, благодаря существенной разнице между остаточной и индуцированной поляризацией. Во втором направлении исследования движутся в сторону создания материалов с мелкозернистой структурой или многослойных тонкопленочных структур. Особый интерес представляют также полимерные материалы или композиты, состоящие из полимерной матрицы и керамических сегнетоэлектрических включений.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света структурных фазовых переходов

А.С. Крылов

*Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 600036 Красноярск, Россия
e-mail: shusy@iph.krasn.ru*

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) метод изучения колебательных, вращательных и иных колебательных мод вещества в интервале приблизительно от 2 до 4000 см^{-1} , основанный на явлении неупругого рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем УФ или ближнем ИК диапазонах.

Спектры КРС очень чувствительны к природе химических связей – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решётках и кластерах. Изменение структуры так же приводит к изменению спектров КРС. Анализ произошедших изменений или зависимостей колебательных мод позволяет изучать процессы и механизмы фазовых переходов.

В докладе будут представлена краткая теория метода применительно к физике твердого тела. Рассмотрены исторические аспекты использования спектроскопии для исследования структурных фазовых переходов в функциональных материалах. Разобраны примеры, демонстрирующие современные возможности по изучению фазовых переходов в кристаллах.

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ



Получение и сегнетоэлектрические свойства керамических твердых растворов и композитов на основе ниобата калия-натрия и титаната-натрия висмута

Е.Д. Политова¹, Г.М. Калева¹, С.Ю. Стефанович², А.В. Мосунов², Н.В. Садовская³,
Т.С. Ильина⁴, Д.А. Киселев⁴, В.В. Шварцман⁵

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, 119991 Москва, Россия
e-mail: politova@nifhi.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³Институт кристаллографии, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской Академии Наук, 119333 Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, Россия

⁵Институт Материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, 45141 Эссен, Германия

Бесвинцовые оксидные материалы на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата калия-натрия ($(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) и сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута ($(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) рассматривают среди наиболее перспективных для разработки новых конденсаторных, пьезоэлектрических, электрокалорических и других материалов для замены используемых, содержащих высокотоксичный оксид свинца [1-9].

Традиционным способом создания новых материалов является модифицирование составов из области морфотропной фазовой границы (МФГ). При этом помимо структурного (intrinsic) вклада, определяемого замещением катионов в подрешетках А- и В-структуры перовскита, на формирование функциональных характеристик также влияет вклад, определяемый переключением доменов (extrinsic) под действием прикладываемого электрического поля. Важную роль в формировании пьезоэлектрических и электрокалорических свойств играют величины спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, электропроводимости и релаксорные свойства оксидов.

Методом твердофазного синтеза получены составы твердых растворов и композитов на основе перовскитов KNN и NBT, модифицированные донорными и акцепторными добавками в позициях А- и В- структуры перовскита. Для улучшения плотности и регулирования свойств керамики дополнительно модифицировали сверхстехиометрическими добавками KCl, NaCl, LiF, ZnO и CuO [10-17].

Образцы изучали, используя комплекс физико-химических методов: рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, генерации второй гармоники лазерного излучения и силовой микроскопии пьезоотклика.

Изучены фазовый состав, параметры кристаллической структуры, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства перовскитных керамик на основе KNN и NBT из области МФГ. Наблюдаемые изменения параметров элементарных ячеек определяются ионными радиусами замещающих катионов. Установлена зависимость функциональных характеристик образцов от состава добавок и размера зерен керамик. Установлена оптимизация свойств композитных керамик релаксор-сегнетоэлектрик. Выявлены составы, характеризующиеся повышением значений диэлектрической проницаемости и величины спонтанной поляризации при комнатной температуре, установлена их корреляция со значениями эффективного локального пьезокоэффициента, что свидетельствует о перспективах улучшения функциональных свойств составов на основе KNN и NBT.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 21-53-12005), госзаданий Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (АААА-А18-118012390045-2), проекту № 0718-2020-0031 и госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. K. Wang, F.-Z. Yao, W. Jo, D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.-F. Li, J. Rödel, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4079 (2013).
2. P. K. Panda and B. Sahoo, *Ferroelectrics* **474**, 128 (2015).
3. D. Alikin, A. Turygin, A. Kholkin and V. Shur, *Materials* **10**, 47 (2017).
4. D. Damjanovic and G. A. Rossetti *J. MRS Bulletin* **43**, 588 (2018).
5. J. Rödel and J.F. Li, *MRS Bulletin* **43**, 576 (2018).
6. K. Shibata, R. Wang, T. Tou, and J. Koruza, *MRS Bulletin* **43**, 612 (2018).
7. R. Kumar R. and S. Singh, *Sci. Rep.* **8**, 3186 (2018).
8. D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, A. Belianinov, B. Okatan, S. Jesse, S.V. Kalinin, C. Groh, J. Rödel and D.C. Lupascu, *Nanoscale* **8**, 2168 (2016).
9. H. Nishiyama, A. Martin, K. Hatano, S. Kishimoto, N. Sasaki, K.G. Webber and K. Kakimoto, *J. Ceram. Soc. Japan* **129**, 127 (2021).
10. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, *Diffusion Foundations* **27**, 90 (2020).
11. Е.Д. Политова, Д.А. Стребков, А.В. Мосунов, Н.В. Голубко, Г.М. Калева, С.Ю. Стефанович, А.Б. Логинов, Б.А. Логинов, Р.К. Panda, *Неорганические Материалы* **56**, 96 (2020).
12. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, and S.Yu. Stefanovich, *Ferroelectrics* **569**, 201 (2020).
13. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, *Неорг. Матер.* **56**, 1130 (2020).
14. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, and E. A. Fortalnova, *Ferroelectrics* **560**, 38 (2020).
15. E.D. Politova, G.M. Kaleva, N.V. Golubko, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich, *Mater. Sci. Engineering* **848**, 012072, (2020).
16. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, А.Б. Логинов, Д.Р. Кашапов, А.А. Ефремова, Т.А. Кокшарова, Ю.В. Хрипунов, Б.А. Логинов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **7**, 18 (2020).
17. Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, *Неорганические Материалы* **57**, 567 (2021).

Понижение симметрии миллиметровых образцов SrTiO₃ в «кубической» фазе: ЭПР исследования

Р.В. Юсупов¹, Б.Ф. Габбасов¹, И.Н. Грачева¹, А.А. Родионов¹, С.И. Никитин¹, Д.Г. Зверев¹,
А.Г. Киямов¹, А. Дейнека², В.А. Трепаков³

¹Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия
e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

²Институт физики АН Чехии, 182 21 Прага, Чехия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Титанат стронция SrTiO₃ (STO) является модельным представителем семейства высокополяризуемых ABO₃ перовскитоподобных окислов. При $T_c \sim 105$ К STO претерпевает $Rm3m \rightarrow I4/mcm$ фазовый переход из кубической в антиферродисторсную (АФД) тетрагональную фазу. В течение многих десятилетий титанат стронция служит предметом многочисленных академических исследований, проявляя большое число эффектов при разного рода внешних воздействиях, легировании, а также разнообразных применений, в частности являясь одной из наиболее популярных подложек эпитаксиальных тонких пленок и гетероструктур.

Представленная работа посвящена обнаружению и исследованию методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов Mn⁴⁺ и Fe³⁺ неизвестного ранее явления понижения симметрии в области общепринятой кубической фазы STO, в образцах, изготовленных в стандартной для ЭПР исследований форме прямоугольных параллелепипедов миллиметровых размеров (0.1-5 мм) [1-4]. Учитывая неожиданность обнаруженного явления, необходимо отметить, что ЭПР спектроскопия является очень чувствительным экспериментальным методом, способным по структуре и ориентационным зависимостям спектров примесных центров-зондов детектировать и исследовать очень малые структурные искажения кристаллов-матриц. Так, именно по спектрам ЭПР примесных центров был впервые экспериментально обнаружен и исследован переход в АФД-фазу STO [1, 2] и определены характер и температурные зависимости структурных искажений в тетрагональной фазе и ее симметрия [3, 4].

Нами обнаружено, что уже при комнатной температуре кристаллическая структура ориентированных миллиметровых образцов определенной геометрии и соотношения размеров, имеющих форму прямоугольных призм (и, в частности, квадратных пластин с ориентацией (001) или (110) с толщиной ~ 0.5 мм), полученных из высококачественных монокристаллов (Furuuchi Chemical Corp., Токуо, Япон), понижается до тетрагональной, отличной по структуре от АФД-фазы, характерной для STO ниже 105 К. При этом, помимо зависимости от соотношения длины стороны основания a и высоты h образцов, на величину тетрагональной деформации так же оказывает влияние совершенство поверхностей образцов, морфология которых контролировалась методом атомно-силовой микроскопии и была представлена двумя величинами шероховатости: ~ 150 нм и ~ 2 нм.

При идентичном качестве обработки больших граней образцов STO:Fe³⁺ деформация структуры практически однородна по объему, за исключением, возможно, тонкой приповерхностной области, что однозначно следует из наблюдаемой малости неоднородной ширины компонент тонкой структуры спектра ЭПР и исследованных угловых зависимостей. При заданном идентичном качестве обработки оснований уменьшение толщины образцов приводит к увеличению наблюдаемой деформации, а аксиальное искажение оказывается пропорциональным величине $(1 - a/h)$ [5]. То есть для образцов в форме куба ($a = h$) с гранями, перпендикулярными направлениям $\langle 100 \rangle$, кубическая симметрия, характерная для STO при $T > 105$ К, сохраняется. Для образцов с ориентацией (001) и (110) структура является тетрагонально-искаженной, а для образцов {111} ориентации структура всегда остаётся кубической вне зависимости от состояния и шероховатости поверхностей. В ряде экспериментов, в ходе которых высота образцов h

изменялась, проявляется сосуществование кубической и тетрагональной фаз с переходом к доминированию последней по мере приближения образца к форме тонкой пластинки.

Установлено, что наблюдаемый эффект возникает не из-за остаточных напряжений, а, главным образом, от сочетания геометрии, ориентации и совершенства поверхности образцов. Предполагается, что наиболее вероятным источником наблюдаемого понижения симметрии является скрытая зависящая от геометрии структурная нестабильность миллиметровых образцов, обусловленная специфической податливостью STO к тетрагональной деформации с возможностью реализации соответствующей метастабильной фазы. При этом определённый вклад в эффект вносит взаимодействие с поверхностью. Электрополевой эффект в спектрах ЭПР ионов Mn^{4+} и Fe^{3+} имеет квадратичный характер [6], что свидетельствует о наличии центра инверсии обнаруженной тетрагональной структуры в миллиметровых образцах STO.

1. К.А. Müller, *Helv. Phys. Acta.* **31**, 173 (1958).
2. Н. Unoki, Т. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 546 (1967).
3. К.А. Müller, W. Berlinger, F. Waldner, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 814 (1968).
4. К.А. Müller, W. Berlinger, M. Capizzi, H. Gränicher, *Solid State Commun.* **8**, 549 (1970).
5. В.Ф. Габбасов, I.N. Gracheva, А.А. Rodionov, А.Г. Kiiamov, S.I. Nikitin, D.G. Zverev, V.A. Trepakov, A. Dejneka, L. Jastrabik, R.V. Yusupov, *EPL* **133**, 37002 (2021).
6. Б.Ф. Габбасов, А.А. Родионов, С.И. Никитин, В.А. Трепаков, Р.В. Юсупов, *ФТТ* **63**, 224 (2020).

Сегнетоэлектричество в гибридных органо-неорганических перовскитах $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

А.А. Боков, М. Бари, З.-Г. Ёе

Университет Саймона Фрэйзера, V5A 1S6, Ванкувер, Канада
e-mail: abokov@sfu.ca

Органо-неорганические (гибридные) перовскиты привлекают повышенное внимание исследователей последнее десятилетие как чрезвычайно перспективные материалы для светопоглощающих слоёв солнечных батарей. Более того, недавние интенсивные исследования привели к обнаружению в этих материалах необычных полупроводниковых, электрооптических, тепловых и электрострикционных свойств перспективных для использования в фотодетекторах, светодиодах, лазерах, микроэлектромеханических системах, детекторах рентгеновского и гамма излучения. Несмотря на значительный технологический прогресс в разработке солнечных батарей и других устройств, физическая природа уникальных свойств гибридных перовскитов остаётся дискуссионной. Один из возможных механизмов, ответственных за наблюдаемые свойства, связывается с сегнетоэлектричеством, обнаруженным рядом авторов экспериментально и теоретически в наиболее исследованных кристаллах $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) и в некоторых других гибридных перовскитах. Однако, другие исследователи оспаривают не только сегнетоэлектричество в этих материалах, но и наличие полярной кристаллической структуры, необходимой для его существования. Присутствие полярных органических молекул, таких как CH_3NH_3 , значительно затрудняет применение традиционных дифракционных методов исследования кристаллической структуры, а высококачественные монокристаллы, необходимые для надёжных исследований структуры и свойств, сравнительно трудно выращивать.

В настоящем докладе представлены результаты исследований монокристаллов $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$, выполненных недавно в нашей лаборатории и опубликованных в печати, а также некоторые новые результаты. Мы разработали простой и эффективный метод роста кристаллов при комнатной температуре. Исследования полупроводниковых и оптических свойств полученных образцов подтвердили их высокое качество. Структура и фазовые переходы изучались в широком интервале температур с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической поляризационной микроскопии, диэлектрической спектроскопии и измерения зависимостей поляризации от приложенного электрического поля. Показано, что симметрия промежуточных фаз в кристаллах $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ является ромбической, а не тетрагональной, как считалось ранее. В этих кристаллах обнаружены двойниковые домены и исследовано поведение этих доменов под воздействием внешнего механического напряжения и электрического поля. Показано, что некубические фазы этих кристаллов являются сегнетоэластическими, но не сегнето- или антисегнетоэлектрическими. Исследования температурных зависимостей параметров релаксационных диэлектрических спектров позволило классифицировать эти кристаллы как «потенциальные» (incipient) сегнетоэлектрики типа порядок-беспорядок.

1. M. Bari, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, *J. Mater. Chem. C* **8**, 3096 (2020).
2. M. Bari, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, *J. Mater. Chem. C* **9**, 9625 (2020)
3. M. Bari, H. Wu, A. A. Bokov et al. *CrystEngComm* **23**, 3326 (2021).

Аномалии теплоемкости в сегнетоэлектриках

И.В. Шнайдштейн

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия
e-mail: shnaidshstein@physics.msu.ru*

Поведение сегнетоэлектрических кристаллов в широком интервале температур, включающем точку сегнетоэлектрического фазового перехода, адекватно описывается теорией фазовых переходов Л.Д. Ландау. Одной из важнейших характеристик кристалла в этой теории служит температурная зависимость аномальной теплоемкости (аномалия теплоемкости), которая в случае сегнетоэлектриков ассоциируется с разностью теплоемкостей при постоянном внешнем электрическом поле и постоянной электрической поляризации кристалла.

Первичный анализ аномалий теплоемкости позволяет определить величину скачка теплоемкости, значения её критических индексов, величину теплоты и энтропии фазового перехода. Более подробный анализ, учитывающий данные о влиянии электрического поля на сегнетоэлектрический фазовый переход, дает возможность вычислить коэффициенты термодинамического потенциала Ландау, определить род фазового перехода и величину параметра трикритичности.

Однако реализация такой программы связана с рядом трудностей, вызванных сильной нелинейностью сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода и свойствами реальных сегнетоэлектрических кристаллов, не позволяющими экспериментально наблюдать сегнетоэлектрический фазовый переход между однородными фазами.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ аномалий теплоемкости целого ряда сегнетоэлектрических кристаллов. Обсуждается связь между феноменологической теорией фазовых переходов Л.Д. Ландау, классической термодинамикой и экспериментальной картиной поведения теплоемкости сегнетоэлектриков.

Сравнение теплоемкостей при постоянном поле и постоянной поляризации обычно основывается на результатах диэлектрических, пироэлектрических или электрокалорических измерений. Такое косвенное сопоставление неизбежно связано с выбором определённого вида феноменологического термодинамического потенциала кристалла, коэффициенты которого в свою очередь зависят от формы температурной зависимости аномальной части теплоемкости. Поэтому связь температурных зависимостей спонтанной поляризации и теплоемкости сегнетоэлектрического кристалла в общем случае не позволяет получить однозначное разделение последней на аномальную и фоновую части.

Эта проблема может быть решена при наличии «априорной информации» о кристалле, т.е. данных, не связанных на прямую с результатами калориметрического эксперимента. В работе обсуждаются возможные типы таких данных и методы их использования при анализе теплоемкости реальных сегнетоэлектрических кристаллов. Анализируется связь между данными, полученными в различных условиях и на разных масштабах. Отмечается достигнутый в этой области прогресс и задачи на перспективу.

Учитывая, что настоящее десятилетие является юбилейным для физики сегнетоэлектриков, в работе отражён исторический ход развития представлений и получения основных результатов, связанных с изучением поведения теплоемкости сегнетоэлектриков.

Магнитоэлектрические композиты для применения в сенсорах и устройствах для сбора энергии

А.Л. Холкин^{1,2,3}, J.V. Vidal⁴, А. Турутин³, А.М. Кислюк³, И.В. Кубасов³, С.П. Кобелева³, М.Д. Малинкович³, Ю.Н. Пархоменко³, Н. Соболев^{3,4}

¹*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, 3810-193 Aveiro, Португалия
e-mail: kholkin@ua.pt*

²*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия*

³*Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ) «МИСиС», 119991
Москва, Россия*

⁴*Physics Department & I3N, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Португалия*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект определяется как возникновение поляризации под действием магнитного поля (прямой эффект) и, наоборот, возникновение намагниченности под действием электрического поля (обратный эффект). Этот эффект вызывал огромный интерес в научном сообществе в последние годы. Было показано, что в отличие от однофазных магнитоэлектриков, многочисленные МЭ композиты, сочетающие упруго связанные пьезоэлектрические (ПЭ) и магнитострикционные (МС) фазы, дают очень сильные МЭ эффекты даже при комнатной температуре. Эти структуры также предлагают большую гибкость в том смысле, что большое количество параметров можно контролировать независимо, включая свойства материалов составляющих фаз, а также связь между ними. Поэтому, в настоящее время эти композиты могут применяться в различных устройствах, которые включают: сенсоры постоянного и переменного магнитного поля, датчики электрического тока в высоковольтных линиях, магнитоэлектрические устройства для сбора энергии, устройства памяти с несколькими состояниями, микродатчики в считывающих головках, трансформатор, фазовращатели, диоды, генераторы спиновых волн и электрически контролируемые микроволновые устройства.

В настоящей работе описывается разработка и применение различных магнитоэлектрических композитов, изготовленных из магнитострикционного метгласа и таких пьезоэлектриков, как LiNbO_3 (LNO), GaPO_4 (GPO) и твердых растворов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT). Измерения выполнялись в зависимости от среза образца, величины и ориентации поля подмагничивания, и частоты поля модуляции. Несмотря на гораздо более слабые ПЭ коэффициенты в LNO и GPO, было обнаружено, что прямые МЭ эффекты имеют такие же величины, как и в хорошем пьезоэлектрике PMN-PT. Было исследовано увеличение МЭ коэффициентов в определенных резонансных режимах и исследована их связь со свойствами материалов пьезоэлектриков и геометрией композитов. Показано, что, контролируя ориентацию кристаллов, можно получить желаемую анизотропию МЭ свойств для квазистатического и резонансного режимов. Оказалось, что МЭ эффект в образцах бидоменных LNO в два раза больше, чем в их монодоменных аналогах. Получены большие МЭ эффекты в низкочастотных режимах электромеханического резонанса необходимые для сбора энергии и биомедицинских применений. Следует отметить тот факт, что контурные резонансы были подавлены в бидоменных системах, тогда как изгибные режимы были значительно усилены. На частоте изгибного резонанса 6862 Гц было найдено гигантское значение МЭ коэффициента α_{E31} порядка 1700 В/(смЭ) в ламинатном композите метглас/бидоменный кристалл ниобата лития (Рис. 1). Кроме того, эквивалентная спектральная плотность магнитного шума исследованного композитного материала составила около 100 фТл/(Гц^{1/2}), что является рекордным значением для такой низкой рабочей частоты (Рис. 2). Таким образом, показано, что подобные системы могут быть использованы в достаточно простых и чувствительных низкочастотных магнитных и токовых сенсорах [1-3], а также в устройствах одновременного сбора магнитной и механической энергии [4].

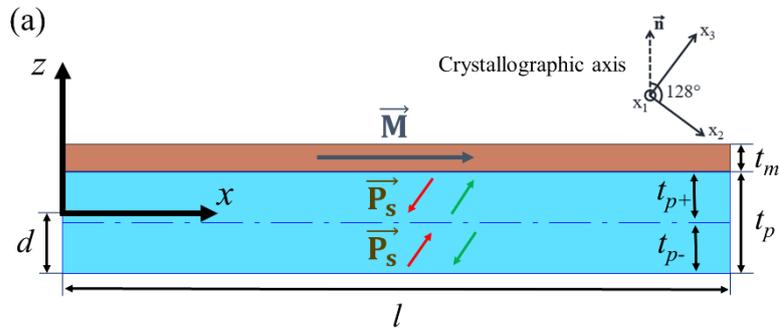


Рисунок 1. Схематическое изображение сенсора магнитного поля на основе бидоменного кристалла ниобата лития и слоя метгласа.

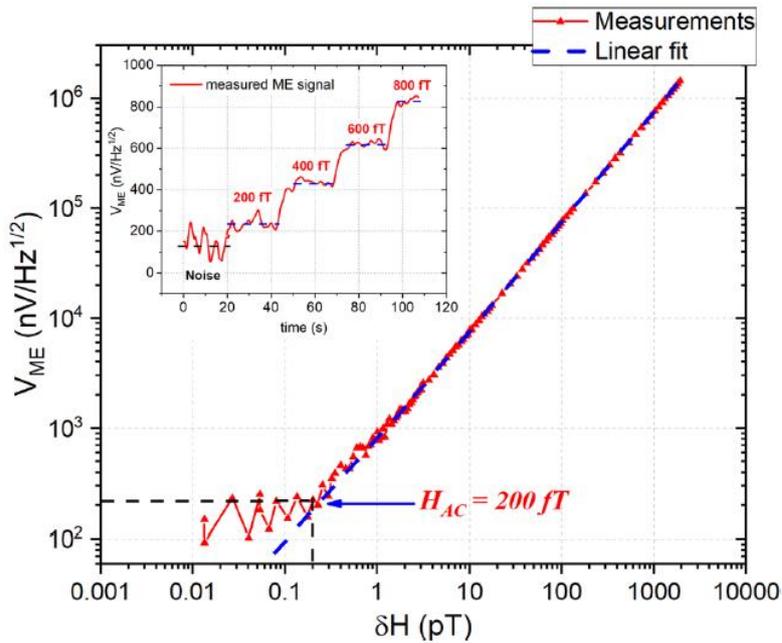


Рисунок 2. Нормированное МЭ напряжение как функция переменного магнитного поля на частоте 6862 Гц. Подмагничивающее поле 5 Э. Адаптировано из [3].

1. A.V. Turutin, J.V. Vidal, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, D.A. Kiselev, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, S.P. Kobeleva, A.L. Kholkin, N.A. Sobolev, *J. Magn. Magn. Matls* **486**, 185209 (2019).
2. J.V. Vidal, A.V. Turutin, I.V. Kubasov, M.D. Malinkovich, S.P. Kobeleva, A.L. Kholkin, N.A. Sobolev, *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **64**, 1102 (2017).
3. A.V. Turutin, J.V. Vidal, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, S. P. Kobeleva, O.V. Pakhomov, A.L. Kholkin, N.A. Sobolev, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 262906 (2018).
4. J.V. Vidal, A.V. Turutin, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, S.P. Kobeleva, N.A. Sobolev, A.L. Kholkin, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control* **67**, 1219 (2020).

Тонкопленочные полярные структуры на основе сегнетоэлектриков и широкозонных полупроводников для устройств микроэлектромеханики и инфракрасной техники

И.П. Пронин

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru*

Прогресс в развитии методов формирования тонкопленочных структур и высокоточных диагностических методов, начиная с 90-х годов прошлого века по настоящее время, позволил резко расширить границы использования тонкопленочных сегнетоэлектриков и широкозонных полупроводников. Эти материалы востребованы в функциональной электронике и других технических приложениях, начиная от элементов неразрушаемой (FRAM) и динамической (DRAM) памяти, мультиферроиков, СВЧ устройств (перестраиваемых фильтров, линий задержки, генераторов), приборов инфракрасной (IR) техники (датчиков слежения в инфракрасном диапазоне), до разнообразных устройств микроэлектромеханики (MEMS). Совместимость вышеупомянутых технологических методов с кремниевой электроникой позволяет не только миниатюризировать создаваемые устройства, но и уменьшить их энергопотребление и стоимость.

Требования к полярным материалам заметно различаются в зависимости от того, в каких областях они используются. Для устройств памяти основным требованием к сегнетоэлектрикам является увеличение числа циклов переключения спонтанной поляризации без ее деградации. Для устройств микроэлектромеханики и ИК-техники, где могут использоваться также и полярные широкозонные полупроводники, напротив, основными критериями являются не только максимизация электромеханических или пирозлектрических параметров, но и их устойчивость к внешним воздействиям (температуры, механических напряжений, электрических напряжений, агрессивных сред и т.д.).

В работе проводится сравнительный анализ сегнетоэлектрических и широкозонных полупроводниковых тонкопленочных материалов с точки зрения их эффективного использования в MEMS устройствах и приборах IR-техники, обсуждаются наиболее востребованные технологии их получения, приводятся наиболее важные электрофизические параметры материалов, анализируются возможности их использования в реальных условиях.

Значительное внимание уделяется одним из самых востребованных тонкопленочных материалов – сегнетоэлектрическим твердым растворам цирконата-титаната свинца (PZT), состав которых соответствует либо области морфотропной фазовой границы, либо области сегнетоэлектрической тетрагональной фазы. Обсуждается природа формирования в тонких пленках самополяризованного состояния, а также преимущество использования самополяризованных пленок в устройствах MEMS и IR-техники.

Обсуждаются методы выращивания тонких пленок полярных полупроводниковых нитридов, в первую очередь, нитридов алюминия и галлия. Приводится сравнение диэлектрических, электромеханических и пирозлектрических свойств поликристаллических и эпитаксиально выращенных тонких пленок. ДискуSSIONируется роль механических напряжений и влияние нестехиометрии состава в выращенных эпитаксиальных структурах на различных подложках.

В завершение анализируются перспективы возможности создания новых, более эффективных полярных материалов и методов их изготовления для устройств MEMS и IR-техники, а также других приложений.

Сканирующая зондовая микроскопия для исследований сегнетоэлектрических свойств микро- и наноструктур

В.А. Быков^{1,2}, Ан.В. Быков¹, Ю.А. Бобров¹, А.С. Калинин, В.В. Котов¹, С.И. Леесмент¹, В.В. Поляков¹, С.В. Тимофеев¹

¹НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Москва, Россия
e-mail: vbykov@ntmdt-si.com

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия

К настоящему времени методами сканирующей зондовой микроскопии можно эффективно изучать физико-химические, геометрические, электрические, пьезоэлектрические, магнитные параметров поверхностей широкого круга объектов, в том числе, молекулярных объектов, нанотрубок, живых клеток. Кроме топографии высокого пространственного разрешения, сканирующие зондовые микроскопы позволяют измерять целый ряд физических свойств поверхностных структур, в том числе топографические, магнитные, электрические, пьезоэлектрические, адгезионные, оптические и спектральные, а также производить модификацию поверхности.

Для реализации этих возможностей разработаны комбинированные методы, позволяющие одновременно работать в режимах атомно силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской), люминесцентной спектроскопии, безапертурной ближнепольной микроскопии с возможностью визуализации распределение модулированного вибрирующим зондом рассеянного излучения в видимом, ИК и терагерцовом диапазонах длин волн с разрешением до 10 нм.

В отличие от первых вариантов сканирующих зондовых микроскопов контроллеры приборов базируются на элементной базе с использованием программируемых логических интегральных схем, новых прецизионных операционных усилителей, цифроаналоговых преобразователях, позволяющие создавать приборы с элементами искусственного интеллекта, что существенно снижает требования к уровню пользователя приборов. Уже в настоящее время в функциях приборов введена возможность быстрого, автоматического подбора параметров сканирования в «Теппинг» моде, что делает атомно-силовые микроскопы нашей компании доступными для технологов, материаловедов и, даже, школьников, дает возможность получать высококачественное изображение поверхности.

В новых приборах развита возможность реализации сканирующей зондовой спектроскопии – HybridDTM mode (<https://www.ntmdt-si.ru/products/features/hybrid-mode>), что позволило измерять: рельеф поверхности в режимах притяжения и отталкивания, модуль Юнга, адгезию и работу адгезии, проводимость, латеральный и вертикальный пьезоотклик, распределение температуры и теплопроводности, измерять термоэлектрические свойства, потенциал поверхности, работу выхода, диэлектрическую проницаемость и т.д.

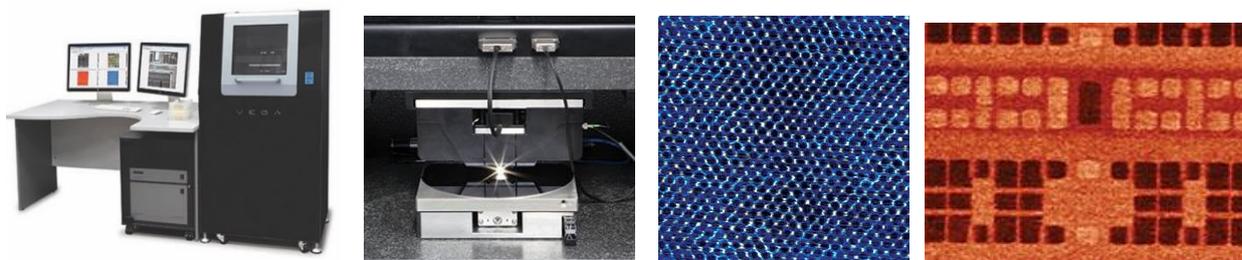


Рисунок 1. Сканирующий зондовый микроскоп ВЕГА; 200 мм пластина, атомарное разрешение на HOPG, размер скана 6x6 нм; поверхностный потенциал SRAM, размер скана 2,5x1,6 мкм; (<https://www.ntmdt-si.ru/products/automated-afm/vega>).

Кроме того, становится возможным использование зонда АСМ с более высокой жесткостью и резонансной частотой. Благодаря этому была реализована возможность

двухпроходных резонансных электростатических измерений: Кельвин-зондовая Силовая Микроскопия или Электростатическая Силовая Микроскопия могут использоваться одновременно с измерениями рельефа, адгезии, модуля упругости и исследованиями пьезоотклика.

Перечисленные возможности реализованы в сканирующих зондовых системах NTEGRA (US Patent of Trademark - № 5,926,648 от 03.12.2019).

Сканирующая многофункциональная спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская) в комбинации с АСМ (<https://www.ntmdt-si.ru/products/afm-raman-nano-ir-systems/ntegra-spectra-ii>).

Разработка зондов со специальными покрытиями, способными концентрировать оптические плазмоны, позволила создать приборы на основе эффекта гигантского усиления Рамановского рассеяния – создать методы Tip Enhanced Raman Scatterings (TERS).

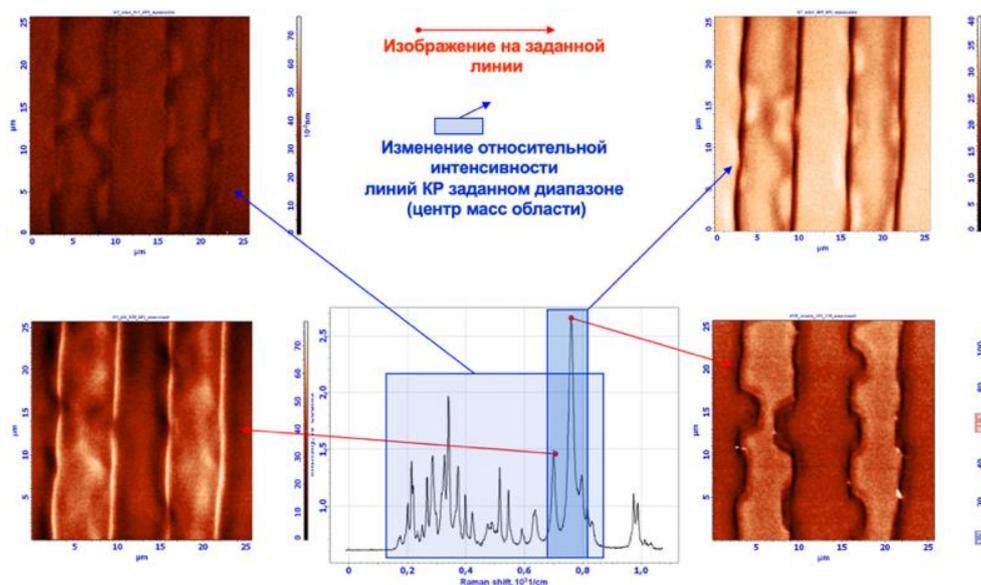


Рисунок 2. Конфокальная Рамановская спектроскопия титанил-фосфата калия (KTiOPO_4) на глубине 500 нм от поверхности образца (а) и конфокальное изображение относительного изменения интенсивности спектра КР в диапазоне $660\text{-}740\text{ см}^{-1}$.

Методика информативна для изучения, в том числе, сегнетоэлектриков, предельно тонких углеродных материалов – графены, углеродные нанотрубки, слоистые полупроводники, а также квантовых точек, нанопроволок и других материалов, активных в комбинационном рассеянии.

Можно уверенно констатировать, что к настоящему времени в России выполнены разработки и организовано производство практически полного, за исключением сверхвысоковакуумных СЗМ, комплекса приборов и методов для исследования микро и наноструктур с использованием сканирующих зондовых микроскопов. Для лабораторий – созданы приборы линии ИНТЕГРА, для системы образования в школах и колледжах – бюджетные, но достаточно мощные НАНОЭДЬЮКАТОРЫ и СОЛВЕР-НАНО, а для исследовательских работ – приборы, кратко описанные в настоящей статье. Следует отметить, что развитие нанoeлектроники, создание новой элементной базы дают возможность дальнейшего совершенствования приборов, все более и более внедрять системы искусственного интеллекта в программное обеспечение с раскрытием возможностей развивающейся элементной базы контроллеров, срок морального старения которых сегодня составляет около 5 лет.

Формы изолированных доменов в одноосных сегнетоэлектриках

В.Я. Шур, А.Р. Ахматханов, А.А. Есин, М.А. Чувакова
М.С. Кособоков, Е.В. Пелегова

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: vladimir.shur@urfu.ru*

В работе систематически рассмотрены и классифицированы формы изолированных доменов в одноосных сегнетоэлектриках, а также на примере монокристаллов семейства ниобата лития LiNbO_3 (LN) и танталата лития LiTaO_3 (LT) с симметрией C_{3v} представлены условия образования доменов различных форм при переключении поляризации в однородном поле. Полученные экспериментальные результаты объяснены в рамках единого кинетического подхода, который базируется на аналогии между кинетикой сегнетоэлектрических доменов и ростом кристаллов. Особое внимание уделено особенностям роста доменов в сильно неравновесных условиях переключения, вызванных запаздыванием экранирования деполяризующего поля.

Статическая доменная структура на поверхности визуализировалась с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (piezoelectric force microscopy), а домены в объеме – с использованием конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (confocal Raman microscopy) и генерации второй гармоники (Cherenkov-type second harmonic generation) [1]. Изменение формы доменов при переключении поляризации изучалось с помощью регистрации последовательности мгновенных оптических изображений с разрешением по времени до 10 мкс. Для создания сильнонеравновесных условий переключения на полярных гранях пластин наносились диэлектрические слои [2] и производилось переключение пьезоэлектрическим полем, возникающим при импульсном облучении ИК лазером [3, 4].

Классическое теоретическое рассмотрение объясняет формирование равновесных изолированных доменов в форме выпуклых равносторонних многоугольников: шестиугольников для LN и треугольников для LT. Вместе с тем экспериментально наблюдаются разнообразные формы доменов: лучи, звезды, выпуклые и вогнутые неправильные многоугольники, круглые домены и даже дендриты [5-8].

В рамках кинетического подхода рост доменов рассматривается как результат генерации элементарных ступеней (пары кинков) на доменной стенке и движения кинков вдоль стенки [7]. Скорости движения кинков и генерации ступеней определяются величиной превышения над порогом локального значения суммы внешнего поля, создаваемого приложенным напряжением, и остаточного деполяризующего поля (residual depolarization field), создаваемого связанными зарядами и частично скомпенсированного быстрым внешним экранированием [9]. Запаздывание объемного экранирования приводит к качественному изменению формы изолированных доменов и проявлению эффектов самоорганизации при формировании самоподобных микро- и нанодоменных структур. Особенности формы доменов при сильно неравновесных условиях переключения (highly nonequilibrium switching conditions) продемонстрированы экспериментально и с помощью компьютерного моделирования. Рассмотрено два типа генерации ступеней: (а) стохастическое с равновероятным положением центров зародышеобразования и (б) детерминированное с генерацией ступеней на вершинах доменов в форме многоугольников и анизотропным движением кинков. Стохастическое зародышеобразование, рассмотренное в классическом подходе [10], приводит к образованию круглых доменов, а детерминированное - стимулирует образование доменов в форме многоугольников с плоскими стенками. При запаздывании экранирования образуются неправильные многоугольники и звезды.

Экспериментально изучен эффект стабильности формы (domain shape stability), представляющий собой быстрое восстановление формы шестиугольных доменов после слияния и показано, что он обусловлен образованием короткоживущих сверхбыстрых доменных стенок с аномальным отклонением от основной кристаллографической оси [11, 12].

При анализе полученных результатов использовался кинетический подход [9]. При таком рассмотрении решающую роль играет остаточное деполяризующее поле, обусловленное запаздыванием объемного экранирования. Образование шлейфа остаточного деполяризующего поля за движущейся доменной стенкой приводит к замедлению традиционного роста доменов за счет бокового движения доменных стенок. Сильнонеравновесные условия переключения приводят к качественному изменению формы изолированных доменов и проявлению эффектов самоорганизации при формировании самоподобных микро- и нанодоменных структур [2, 3]. Для теоретического описания эффектов потери устойчивости формы и эволюции доменной структуры проведен оригинальный расчет кинетики доменной структуры. Предложенный подход впервые использован для моделирования топологической неустойчивости формы плоской доменной стенки и изменения размерности формы доменов при сильнонеравновесных условиях переключения поляризации [3, 4].

Полученные результаты представляют значительный интерес для развития методов доменной инженерии и инженерии доменных стенок, которые широко используются для создания преобразователей частоты лазерного излучения и пьезоэлектрических устройств с рекордными характеристиками [13, 14].

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №18-29-20077-мк). Использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

1. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, *J. Appl. Phys.* **116**, 066802 (2014).
2. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, M.A. Chuvakova, M.A. Dolbilov, P.S. Zelenovskiy, A.I. Lobov, *J. Appl. Phys.* **121**, 104101 (2017).
3. V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, A.V. Makaev, *J. Appl. Phys.* **127**, 094103 (2020).
4. V.Ya. Shur, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, D.K. Kuznetsov, M.S. Nebogatikov, D.S. Chezganov, E.A. Mingaliev, *Acta Materialia* in press (2021).
5. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **376**, 20170204 (2018).
6. V.Ya. Shur, M.S. Kosobokov, E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, *J. Appl. Phys.* **119**, 144101 (2016).
7. V.Ya. Shur, E.V. Pelegova, M.S. Kosobokov, *Ferroelectrics* **569**, 251 (2020).
8. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, M.S. Nebogatikov, I.S. Baturin, M.M. Neradovskiy, *J. Appl. Phys.* **112**, 104113 (2012).
9. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).
10. R.C. Miller, G. Weinreich, *Phys. Rev.* **117**, 1460 (1960).
11. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 192902 (2019).
12. A.R. Akhmatkhanov, I.A. Kipenko, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 022903 (2020).
13. V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **340**, 3 (2006).
14. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 040604 (2015).

Исследование встроенного электрического поля от заряженных дефектов в поликристаллическом феррите висмута методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика

Д.О. Аликин¹, А.С. Абрамов¹, А.П. Турыгин¹, В.И. Пряхина¹, Д. Карпинский²,
А.В. Иевлев³, В.Я. Шур¹, А. Целев⁴, А.Л. Холкин^{1,4},

¹Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: denis.alikin@urfu.ru

²Научно-практический центр НАНБ по материаловедению, 220072 Минск, Белоруссия

³Oak Ridge National Laboratory, Теннесси, США

⁴Dept. of materials and ceramics engineering & CICECO, University of Aveiro, Португалия

Заряженные дефекты оказывают значительное влияние на свойства сегнетоэлектрических материалов, и их исследование на микро- и наноразмерном уровне является важной прикладной задачей. В тоже время набор методов, позволяющих исследовать заряженные дефекты на локальном уровне крайне ограничен. В сегнетоэлектрических материалах заряженные дефекты существенно влияют на экранирование поляризации, что приводит к смещению и изменению формы петель гистерезиса.

В докладе обсуждается возможность исследования электрического поля заряженных дефектов методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика через измерения локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса. Показано, что анализ гистерезиса электромеханического отклика позволяет разделить пьезоэлектрический и электростатический вклады и определить величину встроенного электрического поля, создаваемого заряженными дефектами. Использование комплиментарных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и локальной вторичной масс-спектроскопии (local time-of-flight secondary ion mass spectrometry) [1] позволили характеризовать структуру поверхностного слоя материала, и оценить вклад адсорбционного слоя и слоя заряженных дефектов в экранирование поляризации. Компьютерное моделирование методом конечных элементов показало, что силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика позволяет детектировать ультрамалые изменения концентрации заряженных дефектов в приповерхностном слое – до 0.1 %. Выявлено также, что встроенное поле оказывает существенное влияние на локальное переключение поляризации и движение доменных стенок под действием поля зонда атомно-силового микроскопа.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-10076).

1. A.V. Ievlev, C.C. Brown, J.C. Agar, G.A. Velarde, L.W. Martin, A. Belianinov, P. Maksymovych, S.V. Kalinin and O.S. Ovchinnikova, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 38217 (2018).

Кинетика сверхбыстрых доменных стенок в монокристаллах семейства ниобата лития

А.Р. Ахматханов, И.А. Кипенко, Е.А. Есин, М.А. Чувакова, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: andrey.akhmatkhanov@urfu.ru*

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3 , НЛ) являются одними из основных материалов нелинейной оптики, используемых для эффективного преобразования частоты лазерного излучения в кристалле с регулярной доменной структурой (РДС). Самым распространенным методом создания РДС является приложение электрического поля системой полосовых электродов, созданных методами фотолитографии. При этом слияние полосовых доменов за счёт формирования и движения сверхбыстрых доменных стенок может существенно ухудшить качество созданной РДС [1]. Поэтому детальное исследование формирования и кинетики сверхбыстрых доменных стенок имеет важное значение для развития методов доменной инженерии в кристаллах НЛ.

В работе исследована кинетика сверхбыстрых доменных стенок в основных представителях семейства НЛ: конгруэнтного и стехиометрического составов, как легированных магнием, так и номинально чистых. Выявлены экспериментальные условия, при которых сверхбыстрые доменные стенки возникают при переключении в однородном поле из исходного монодоменного состояния. Показано, что сверхбыстрые доменные стенки в кристаллах семейства НЛ образуются при формировании вогнутых углов при слиянии доменов. В соответствии с C_{3v} симметрией кристаллов, выделено три типа неэквивалентных вогнутых углов, образующихся при слиянии доменов. Формирование и движение сверхбыстрых доменных стенок в данных углах рассматривалось на основе аналогии между ростом кристаллов и сегнетоэлектрических доменов. При этом ориентация доменной стенки, формирующейся в данном вогнутом угле, определяется как экстремум соответствующего сектора на кинетической диаграмме Вульфа (зависимости скорости доменной стенки от её ориентации) [1].

На основе анализа слияния доменов с разрешением по времени до 200 мкс были экспериментально измерены кинетические диаграммы Вульфа во всех кристаллах семейства НЛ. Определены три широких глобальных максимума, соответствующих движению сверхбыстрых доменных стенок и определяющих эволюцию доменной структуры при слиянии доменов в вогнутых углах 60° и 120°_{Y+} ; шесть локальных максимумов, соответствующих движению быстрых доменных стенок, и три локальных минимума, определяющих эволюцию доменной структуры в вогнутом угле 120°_{Y-} ; а также шесть глобальных минимумов, определяющих форму изолированных доменов.

Показано, что движение короткоживущих сверхбыстрых доменных стенок, сформированных в процессе слияния доменов, приводит к возникновению импульсов Баркгаузена в токе переключения [2]. При этом доля площади, переключённая за счёт движения быстрых и сверхбыстрых доменных стенок, составляет до 0,9 от всей переключённой площади, то есть движение именно этих стенок играет доминирующую роль в процессе переключения поляризации. Показано, что аппроксимация импульсов Баркгаузена, основанная на расчёте движения быстрых и сверхбыстрых доменных стенок, позволяет измерять скорости этих стенок более точно, чем методом *in situ* оптической визуализации.

На основе сравнительного анализа измеренных диаграмм Вульфа и полевых зависимостей скоростей доменных стенок кристаллов семейства НЛ выявлены общие закономерности формирования и кинетики сверхбыстрых доменных стенок в данном семействе материалов. (1) При слиянии доменов образуются три типа неэквивалентных с точки зрения симметрии углов. (2) При слиянии доменов образуются одни и те же типы быстрых и сверхбыстрых доменных стенок: дугообразная сверхбыстрая доменная стенка со

средней ориентацией параллельной X оси и движущаяся в Y^+ направлении в углах 60 и 120_{Y^+} и две эквивалентные с точки зрения симметрии быстрые доменные стенки, отклонённые от оси X на угол около 15° , и движущиеся приблизительно в Y^- направлении в угле 120_{Y^-} . (3) Полевые зависимости скоростей доменных стенок подчиняются активационному типу зависимости. При этом наиболее существенное влияние на скорости стенок оказывает легирование оксидом магния, а не приближение к стехиометрическому составу. Показано, что легирование приводит к увеличению разницы между скоростями быстрых и сверхбыстрых доменных стенок и уменьшению разницы между скоростями сверхбыстрых и медленных доменных стенок. Обнаруженная меньшая разница между скоростями сверхбыстрых и медленных доменных стенок в легированных кристаллах делает эти кристаллы более предпочтительными для создания РДС, поскольку уменьшается нежелательное слияние полосовых доменов до окончания переключающего импульса (с учётом того, что в этом случае образовавшаяся сверхбыстрая доменная стенка дополнительно замедляется за счёт движения в области без электрода).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-72-00083).

1. A.R. Akhmatkhanov, I.A. Kipenko, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Applied Physics Letters* **117**, 022903 (2020).
2. I.A. Kipenko, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **574**, 156 (2021).

Сегнетоэлектрические, магнитные и фотокаталитические свойства допированных наночастиц феррита висмута

В.В. Шварцман, А. Дюбеи, М. Эскобар, Д.К. Лупаску

Университет Дуйсбурга-Эссена, 45141, Эссен, Германия
e-mail: vladimir.shvartsman@uni-due.de

Феррит висмута (BiFeO_3) является одним из наиболее популярных сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков [1]. Он сочетает большую спонтанную поляризацию и антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре. Магнитоэлектрическая связь позволяет изменять поляризацию внешним магнитным полем или переключать ориентацию плоскости легкого намагничивания электрическим полем. Свойства ВФО делают феррит висмута перспективным материалом для ряда применений, включая элементы памяти, спинтронику, фотоэлектрические устройства или фотокатализ [2, 3].

В настоящее время особый интерес вызывают наночастицы ВФО, которые демонстрируют увеличенную намагниченность, более значительный магнитоэлектрический эффект и более узкую ширину запрещенной зоны, по сравнению с объемными образцами. Кристаллическая, магнитная и электронная структуры феррита висмута зависят от размера наночастиц, а также могут быть целенаправленно изменены допированием - частичным замещением катионов висмута или железа.

В нашей работе исследовалось влияние на магнитные, сегнетоэлектрические и оптические свойства BiFeO_3 размера частиц, а также одновременного частичного замещения Bi^{3+} на Ba^{2+} и Fe^{3+} на Mn^{3+} (до 5 ат.%). Наночастицы были получены модифицированным золь-гель методом. Изучение сегнетоэлектрических свойств методом силовой микроскопии пьезоотклика показало, что при уменьшении размера наночастиц ниже 80 нм происходит переход от полидоменной к монодоменной сегнетоэлектрической структуре, причем спонтанная поляризация существенно уменьшается. Тем не менее частицы с размером 30-50 нм все еще находятся в сегнетоэлектрическом состоянии [4]. Частичное замещение Bi^{3+} на Ba^{2+} также уменьшает величину поляризации [5]. Согласно данным калориметрии и Мессбауэровской спектроскопии, температура магнитного упорядочения уменьшается при уменьшении размеров частиц, причем переход становится более «размытым» [6]. Характерная для BiFeO_3 циклоидная модуляция магнитной структуры сохраняется в наночастицах с размером 50 нм. Допирование 5 ат.% Mn ведет к разрушению циклоидной модуляции и переходу к состоянию слабого ферромагнетизма, что сопровождается увеличением магнетизации. Замещение Bi^{3+} на Ba^{2+} приводит к дальнейшему увеличению магнетизации, что объясняется увеличением угла между магнитными моментами соседних ионов железа [5]. Исследование оптических свойств в ультрафиолетовом и видимом диапазоне электромагнитного излучения показало, что допирование приводит к усилению поглощения излучения в диапазоне длин волн 550-800 нм, что по-видимому связано с возбуждением носителей заряда из «дефектных» уровней в запрещенной зоне. Допированные наночастицы продемонстрировали значительное усиление фотокаталитической активности, по сравнению с «чистым» BiFeO_3 , вызванное рядом факторов, включая увеличение площади поверхности, усиление поглощения в видимом диапазоне и ослабление рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда.

1. G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater* **21**, 2463 (2009).
2. R. Ramesh, N.A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21–29 (2007).
3. T. Gao et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **40**, 97 (2015).
4. M. Escobar Castillo et al., *Nanotechnology* **24**, 355701 (2013).
5. A. Dubey et al., *J. Phys. Chem. C* **124**, 22266 (2020).
6. J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D. C. Lupascu, and H. Wende, *Nano Letters* **14**, 6061, (2014).

Низкочастотные мягкие моды с учетом затухания – исследования методом комбинационного рассеяния света

А. Н. Втюрин^{1,2}, А. С. Крылов¹, С. Н. Крылова¹

¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия
vtuurin@iph.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, 660036 Красноярск, Россия

Конденсация мягких фононных мод, соответствующих флуктуациям параметра порядка фазового перехода – яркий физический эффект, во многих случаях определяющий механизм возникновения неустойчивости кристаллической решетки. Исследование зависимости частоты мягкой моды от внешних параметров (температуры, давления, электрических и магнитных полей) позволяет установить ряд характеристик исследуемых кристаллов, важных как для решения вопросов фундаментальной физики твердого тела, так и для практических приложений. Для проведения таких исследований широко применяется методика спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Для повышения точности определения частот линий спектра комбинационного рассеяния в настоящее время, как правило, используется компьютерная обработка спектра; при этом для описания формы спектральных линий используются дисперсионный или гауссов контуры, либо их комбинация. Известно, что форма линии комбинационного рассеяния в идеальном кристалле в случае малого затухания описывается именно дисперсионным контуром, поэтому в стандартных программах обработки спектров используется именно она. В то же время при исследовании низкочастотных колебаний, когда частота линии становится сравнимой с ее шириной и приближается к крылу упругого рассеяния, контур линии становится очевидно асимметричным, что делает определение частоты линии комбинационного рассеяния проблематичным. Для решения этой проблемы ранее были предложены различные приближенные подходы [1], однако форма контура спектральной линии по-прежнему предполагалась дисперсионной. В то же время было показано [2], что при понижении частоты мягкой моды вблизи фазового перехода контур соответствующей линии становится асимметричным и существенно отличается от дисперсионного. Дополнительные искажения в спектральный контур могут вносить взаимодействия мягкой моды с квазиупругим рассеянием на дефектах структуры и некритическими низкочастотными колебаниями решетки. В докладе приводятся примеры обработки спектров низкочастотного комбинационного рассеяния с учетом этих факторов.

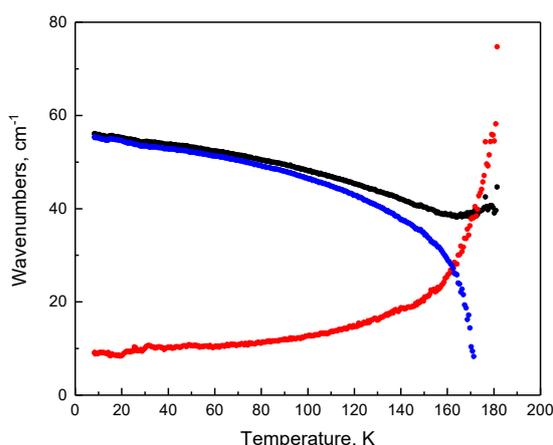


Рисунок 1. Результаты обработки температурной зависимости низкочастотного спектра кристалла $\text{HoFe}_2\text{Ga}(\text{VO}_3)_4$. Черная кривая – частота мягкой моды, полученная с использованием дисперсионного контура, синяя – частота, полученная с использованием формулы [2], красная – параметр затухания.

В качестве примеров используются спектры низкочастотных спектров комбинационного рассеяния ряда кристаллов ферроборатов и керамик оксидов со структурами перовскита и эльпасолита смешанных составов.

1. Н. Taniguchi, М. Itoh, D. Fu, *J. Raman Spectroscopy* **42**, 706 (2010).
2. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, А. А. Собянин, *УФН* **130**, 615 (1980).

Структурные переходы в металлоорганических каркасах семейства DUT-8

А.С. Крылов¹, I. Senkovska², С.Н. Крылова¹, И.Д. Юшина³, А.Н. Втюрин^{1,4}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 600036 Красноярск, Россия
e-mail: shusy@iph.krasn.ru

²Технический университет Дрездена, 01062 Дрезден, Германия

³Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

⁴Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия.

Переключаемые металлоорганические каркасы (MOF) или мягкие пористые кристаллы являются уникальными материалами, которые могут преобразовывать свою кристаллическую структуру из плотного непористого в высокопористое открытое состояние и наоборот в ответ на внешние раздражители. Это бистабильные или мультистабильные кристаллические материалы с дальним структурным упорядочением, обратимой трансформируемостью между кристаллическими фазами и постоянной пористостью [1]. Несмотря на высокий потенциал этих новых материалов в качестве перспективных адсорбентов для хранения газа, разделения газов и сенсорных технологий, механизм переключения и факторы, влияющие на переключаемость, еще не до конца понятны.

Некоторые MOF обладают свойством изменять размеры пор под влиянием внешних факторов среды, что приводит к существованию фаз с открытыми или закрытыми порами. Модельные DFT расчеты показали возможность магнитного упорядочения в системе переключаемого DUT-8(Ni) [2]. Выполнены исследования структурных переходов в подобной системе. В докладе представлены результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света переключаемого металлоорганического каркаса DUT-8 относящегося к классу MOF со столбчатым слоем [3]. Были изучены различные образцы серии DUT-8: с различными атомами в узлах решетки (Ni, Co, Cu) с исходными фазами с открытыми и закрытыми порами, а также в переключаемой и не переключаемой формах. Сравнение спектров комбинационного рассеяния света показало значительную разницу в низкочастотной области для образцов с открытыми (23 см^{-1}) и закрытыми (59 см^{-1}) порами DUT-8 (Ni). [4, 5]. Эти характерные спектральные особенности могут стать основой для экспресс-методики, основанной на спектроскопии КРС, для определения различных переключаемых фаз MOF, а также для *in situ* анализа по спектральному профилю.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта 21-52-12018.

1. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6062 (2014).
2. K. Trepte, S. Schwalbe, G. Seiferta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17122 (2015).
3. N. Kavooosi, V. Bon, I. Senkovska, S. Krause, C. Atzori, F. Bonino, J. Pallmann, S. Paasch, E. Brunner, S. Kaskel, *Dalton Trans.* **46**, 4685 (2017).
4. A. Krylov, A. Vtyurin, P. Petkov, I. Senkovska, M. Maliuta, V. Bon, T. Heine, S. Kaskel, E. Slyusareva, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32099 (2017).
5. S. Ehrling, I. Senkovska, V. Bon, J.D. Evans, P. Petkov, Y. Krupskaya, V. Kataev, T. Wulf, A. Krylov, A. Vtyurin, et al., *Mater. Chem. A* **7**, 21459 (2019).

Спектроскопические исследования особенностей фазовых переходов при локальном нарушении симметрии в сегнетоэлектриках и релаксорах

А.М. Пугачев

Институт автоматизирующей электротехники СО РАН, 630091 Новосибирск, Россия

e-mail: apg@iae.nsk.su

Известно, что возникновение и эволюция локальных полярных областей (ПО) в параэлектрической центросимметричной фазе во многом определяет особенности сегнетоэлектрического фазового перехода в релаксорах и ряде сегнетоэлектриков [1, 2]. Ввиду малого размера и короткого времени жизни этих областей исследование их характеристик представляет сложную и неоднозначную задачу. Целью настоящей работы является определение температурной зависимости суммарного дипольного момента в локальных полярных областях при помощи различных спектроскопических методик (генерация второй оптической гармоники (ГВГ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (РМБ)). Обоснована применимость приведенных выше методов для исследования ПО и сопоставления спектроскопических исследований с измерениями термодинамических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков и релаксоров. Эксперименты проведены на кристаллах $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_6$ (SBN- x) с различным химическим составом ($x = 0.33, 0.50, 0.61, \text{ и } 0.75$), а также кристалла, порошков и керамики титаната бария.

В результате:

- приведена оценка времен жизни нецентросимметричных локальных областей;
- установлено сходство и различие температурной эволюции дипольного момента, обусловленного локальными полярными неоднородностями в параэлектрической фазе, для сегнетоэлектриков и релаксоров;
- установлена связь параметра порядка и упругих констант в окрестности фазового перехода с локальными полярными областями.

Температурные зависимости величины дипольного момента в локальных полярных областях определены на основе анализа величин сигнала второй оптической гармоники [3, 4]; аномалий модуля упругости, определенного из измерений сдвига дублета в РМБ, а также аномалий деформации [5]. При этом показано, что температурные зависимости дипольного момента, определенного упомянутыми выше способами, идентичны.

Показано, что спектральная ширина сигнала ГВГ в параэлектрической фазе одинакова и не превышает $0,3 \text{ см}^{-1}$. Доминирование относительно узкого и неизменного по ширине пика ГВГ указывает на то, что времена жизни ПО не превышают 15 пс.

Исследование температурных зависимостей центрального пика в КРС во всех исследованных кристаллах SBN- x показали, что этот пик определяется флуктуациями параметра порядка с множеством времен релаксации, что характерно для релаксоров. При этом времена, полученные из измерений спектральной ширины центрального пика, значительно меньше времен жизни локальных полярных областей [6].

На примере прессованных порошков титаната бария продемонстрировано, что «релаксорные» свойства в обычном сегнетоэлектрике могут быть вызваны случайно ориентированными электрическими полями, которые обусловлены остаточными механическими напряжениями после одноосного прессования под высоким давлением (до 15 ГПа) [7, 8]. Эти механические напряжения не только существенно (более сотни градусов) «сдвигают» фазовый переход, но и меняют параметр ангармонизма, ответственного за уширение пика $E(\text{TO})$ фонона в КРС. Показано также, что температурная зависимость амплитуды пика $E(\text{TO})$ фонона аналогична соответствующей зависимости ГВГ и, соответственно, величине дипольного момента в локальных полярных областях в высокотемпературной фазе прессованного порошка [9].

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 20-42-540002 и 19-42-543016.

1. G. Burns, F.H. Dacol, *Solid State Communications* **48**, 853 (1983).
2. A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
3. A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247601 (2012).
4. M. Pugachev, I.V. Zaytseva, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, *Ferroelectrics* **538**, 126 (2019).
5. A.M. Pugachev, I.V. Zaytseva, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, M.V. Gorev, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, *Ferroelectrics* **560**, 54-60 (2020).
6. I.V. Zaytseva, A.M. Pugachev, N.V. Surovtsev, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, *Ferroelectrics* **560**, 102-109 (2020).
7. A.M. Pugachev, V.I. Kovalevsky. V.K. Malinovsky, Yu.M. Borzdov, N.V. Surovtsev. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 102902 (2015).
8. I.V. Zaytseva, A.M. Pugachev, K.A. Okotrub, N.V. Surovtsev, S.L. Mikerin, A.S. Krylov, *Ceramics International* **45**, 12455-12460 (2019).
9. A.M. Pugachev, I.V. Zaytseva, N.V. Surovtsev, A.S. Krylov, *Ceramics International* **46**, 22619 (2020).

Квазиупругое рассеяние света в кубических релаксорных сегнетоэлектриках

С.Г. Лушников¹, Н.К. Дерез¹, А.И. Федосеев¹, Seiji Kojima²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

²University of Tsukuba, 305-8573 Tsukuba, Ibaraki, Japan

Динамика решетки в частично разупорядоченных кристаллах может принципиально отличаться от классических представлений теории Ландау и развитых в рамках мягкомодового подхода Андерсона и Кохрана. Ярким примером такого неклассического поведения служит динамика решетки семейства релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров) со структурой перовскита. Введение двух разновалентных ионов в А или В подрешетку перовскита АВО₃ приводит к появлению растянутых на сотни градусов, частотно-зависимых аномалий физических свойств, которые не связаны со структурным фазовым переходом [1]. Уникальные пьезоэлектрические и диэлектрические характеристики этих соединений, и твердых растворов на их основе получили широкое применение в современной электронной промышленности. Многолетние и интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этого семейства кристаллов не привели к появлению однозначной трактовки наблюдаемых явлений в динамике кристаллической решетки релаксоров [2]. К настоящему времени сформировалась общая точка зрения, что ответственными за аномальную динамику решетки являются полярные нанодомены, и их взаимодействие с колебаниями решетки. Эти же полярные нанодомены, по-видимому, приводят к появлению интенсивного квазиупругого рассеяния света в рамановских и бриллюэновских спектрах рассеяния в релаксорах. Нужно отметить, что на фоне отсутствия критической динамики оптических и акустических фононов в экспериментах по неупругому рассеянию света в релаксорах, поведение квазиупругого рассеяния света вызывало большой интерес. Высказывалось предположение, что именно это рассеяние играет ключевую роль в динамике решетки релаксоров.

В бриллюэновских и рамановских исследованиях релаксоров квазиупругий вклад описывается с помощью функции Лоренца. Последние исследования квазиупругого рассеяния света в релаксорах показали, что продуктивным оказался так называемый «метод частотных окон», в котором сначала проводятся измерения бриллюэновского рассеяния света с различными частотными окнами интерферометра (от 6 до 800 ГГц), а потом комбинируют их, «склеивая» результаты измерений в виде одного широкого комбинированного спектра в указанном диапазоне частот. Зачастую к этим спектрам добавляют и рамановские спектры, расширяя область частот до 100 см⁻¹ (3000 ГГц). Таким образом доступным для экспериментальных исследований оказался самый сложный участок низкочастотного колебательного спектра кристаллов. Анализ комбинированных спектров неупругого рассеяния света в кристаллах модельного релаксора PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) позволил авторам статьи [3] предложить фрактальную модель, которая описывает механизм возникновения этого рассеяния. Недавние исследования пространственной организации полярных нанодоменов в PMN показали их самоподобие [4], которое хорошо согласуется с фрактальным подходом к PMN, предложенным в работах [3, 5-6]. Использование этого подхода к анализу низкочастотной динамики решетки другого релаксора – Na_{1/2}Вi_{1/2}TiO₃ (NBT) показал сложности с описанием наблюдаемых явлений в рамках фрактального приближения [7]. Более того, анализ комбинированного спектра неупругого рассеяния света в PMN в другой геометрии рассеяния при изменении температуры не подтвердил предлагавшийся в работе [3] фрактальный подход к результатам измерений (Рис. 1).

Ниже представлены примеры комбинированных спектров NBT и PMN (Рис. 1) при изменении температуры. Рассмотрим подробнее представленные рисунки. Хорошо видно, что в двойном логарифмическом масштабе представленные спектры (для обоих указанных

соединений), не всегда могут быть описаны с помощью функции Лоренца. Таким образом, квазиупругое рассеяние, наблюдаемое в широком частотном диапазоне в склеенном спектре представляет собой достаточно сложную функцию, определяемую функцией распределения времен релаксаций. И эта функция при разных температурах, по-видимому, меняется. Именно с этим связаны изменения наблюдаемых спектров при эволюции температуры. Нужно также учитывать возможную анизотропию, которая может принципиально менять вид и температурное изменение комбинированных спектров для разных геометрий рассеяния света.

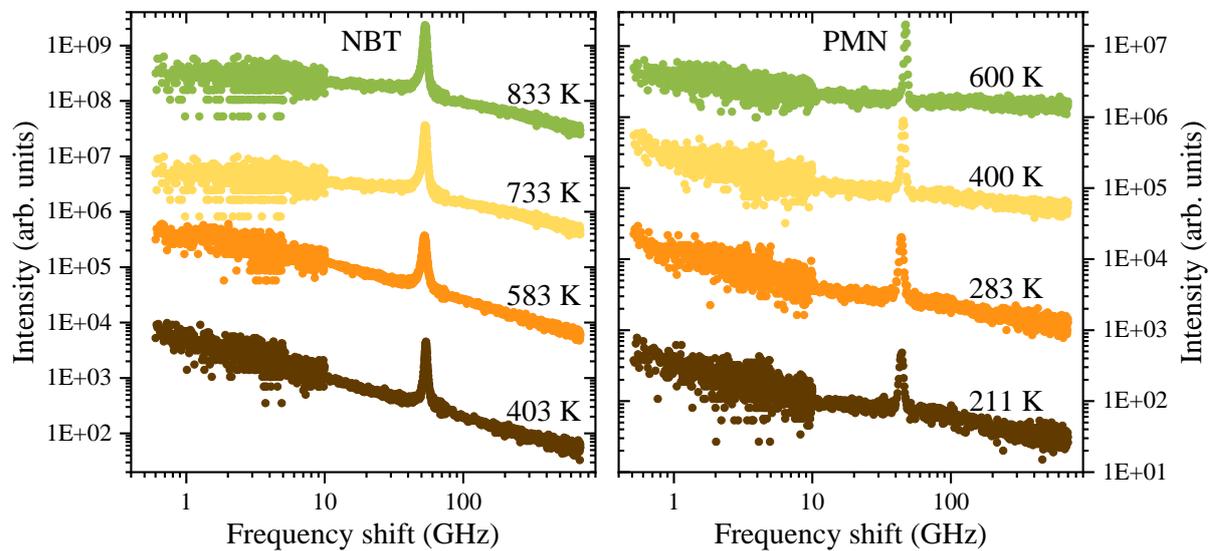


Рисунок 1. Температурная эволюция комбинированных спектров неупругого рассеяния света в кристаллах NBT и PMN.

В настоящем докладе мы подробно рассмотрим используемые методы и подходы для анализа низкочастотной области колебательного спектра релаксоров с помощью неупругого рассеяния света. Обсудим полученные нами и приведенные в литературе результаты и рассмотрим возможные пути решения возникающих противоречий при анализе данных. Рассмотрим также предполагаемые механизмы возникновения квазиупругого рассеяния света в релаксорах.

1. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasinkov, A.I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Publisher, NY, 543 (1984).
2. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, and G.M. Rotaru, *Advanced in Physics* **60**, 229 (2011).
3. A. Koreeda, H. Taniguchi, S. Saikan, and M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 197601 (2012).
4. Andrew L. Goodwin *Nat. Comm.* **10** 4461 (2019).
5. S.G. Lushnikov, S.N. Gvasaliya, I.G. Siny, *Physica B* **263-264**, 286 (1999).
6. S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8981 (2004).
7. A.I. Fedoseev, E.A. Popova, P.P. Syrnikov, Seiji Kojima, S.G. Lushnikov, *JETP Lett.* **102**, 903 (2015).

Исследование проводимости гетероструктур $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$

Р.Ф. Мамин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
e-mail: tamin@kfti.knc.ru

В 2004 году был обнаружен электронный газ высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 [1]. Позже было показано, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3]. Мы исследуем гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических и диэлектриков оксидов со структурой типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. Ранее с помощью расчётов из первых принципов были промоделированы электронные и магнитные свойства этих гетероструктур. Было показано, что в обеих гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ в области интерфейса исчезает запрещенная зона и система переходит в состояние с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми. Моделирование гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ [4] указывает на металлический характер поведения проводимости интерфейса этой гетероструктуры. Также показано, что в гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ возникает магнитное упорядочение ферромагнитного типа.

В дальнейшем были получены образцы гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, экспериментально измерены сопротивление образцов и показано возникновение квазидвумерной проводимости на интерфейсе гетероструктуры. Наконец в образцах гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, не подвергнутых никаким воздействиям, электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой при температурах ниже максимума при 160 К, указывая на металлический характер поведения проводимости интерфейса этой гетероструктуры. Температура максимума зависит от термоциклирования во внешнем магнитном поле, и она увеличивается с увеличением количества циклов. Сильное влияние внешнего магнитного поля на сопротивление гетероструктуры свидетельствует о том, что в области интерфейса существует неоднородный магнитный порядок, который постепенно переходит к однородному порядку при приложении магнитного поля при термоциклировании.

В последних наших исследованиях при исследовании гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ был обнаружен своеобразный эффект отрицательной фотопроводимости гетероструктуры во время однородного освещения гетероструктуры со стороны сегнетоэлектрической пленки светом различного спектрального состава. Эффект состоит в том, что при освещении сегнетоэлектрической пленки сопротивление гетероструктуры, измеренное вдоль интерфейса, увеличивается. Величина эффекта зависит от спектрального состава света, наибольший эффект наблюдается при ультрафиолетовом освещении. Кроме того, обнаружено изменение проводимости на интерфейсе после приложения неоднородного внешнего электрического поля и освещения к сегнетоэлектрической плёнке.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179.

1. A. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
2. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al., *Science* **313**, 5759 (2006).
3. N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, et al., *Science* **317**, 1196 (2007).
4. V.V. Kabanov, I.I. Piyanzina, Yu.V. Lysogorskiy, et al., *Mater. Res. Express* **7**, 055020 (2020).

Магнитный отклик субмикронных титаната бария и титаната стронция

Л.Н. Коротков¹, Н.А. Толстых¹, Т.Н. Короткова², Н.А. Емельянов³, Р.М. Еремина⁴

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: l_korotkov@mail.ru

²Воронежский институт МВД РФ, 394065 Воронеж, Россия

³Институт проблем химической физики РАН, 141432 Черноголовка, Россия

⁴Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского, 420029 Казань, Россия

Титанат бария (BaTiO_3) и титанат стронция (SrTiO_3) – известные кристаллы семейства перовскита. Титанат бария является модельным сегнетоэлектриком, титанат стронция – квантовым параэлектриком - сегнетоэластиком. Оба эти материала, а также их твердые растворы нашли широкое применение в устройствах электронной техники.

Электронная структура титаната бария [$\text{Ba}^{2+}(6s^0)$, $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$, $\text{O}^{2-}(2s^2 2p^6)$] характеризуется нулевым магнитным моментом. Аналогичной структурой обладает SrTiO_3 , поэтому оба материала по магнитным свойствам относят к диамагнетикам.

Вместе с тем, периодически в литературе появляются сообщения о наблюдениях парамагнитного, или даже ферромагнитного откликов, при условии, что в этих материалах создана достаточно высокая концентрация определенных дефектов. Такие дефекты можно генерировать, например, путем имплантации низкоэнергетических ионов аргона, или водорода; высокотемпературным отжигом в вакууме, или в атмосфере водорода; неизовалентными замещениями ионов кислорода; ультрафиолетовым облучением и др.

Слабый ферромагнетизм наблюдается в частицах BaTiO_3 и SrTiO_3 субмикронных размеров. Считается, что к возникновению магнитного упорядочения приводит высокая концентрация вакансий атомов кислорода, вследствие чего происходит уменьшение степени окисления титана с Ti^{4+} до Ti^{3+} . Последние обладают нескомпенсированными спинами, взаимодействующими друг с другом при достаточно высокой их концентрации. Вместе с тем, обнаружено, что при высокой степени восстановления $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ ($\text{SrTiO}_{3-\delta}$) парамагнитный отклик ослабляется. Природа слабого ферромагнетизма в наночастицах BaTiO_3 и SrTiO_3 , так же как и в ультрадисперсных частицах многих других соединений (CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , GaN и CdS , NbN и GaN и др.) до сих пор мало изучена.

Цель настоящей работы – обсуждение экспериментальных данных, полученных в ходе исследования магнитных свойств наноструктурированных BaTiO_3 и SrTiO_3 , подвергшихся термической обработке в различных условиях.

Для экспериментов были использованы ультрадисперсные коммерческие порошки титаната бария и титаната стронция и порошки, полученные помолком предварительно синтезированных материалов в планетарной мельнице. Размеры частиц варьировались в пределах 50 – 400 нм. Спрессованные образцы подвергались термическому отжигу при различных температурах в окислительной, восстановительной и инертной средах.

Анализ экспериментальных данных, в частности, показал, что:

- Намагниченность нанокристаллического BaTiO_3 зависит от его термической предыстории. Термический отжиг при температурах ниже 700 °С в атмосфере H_2 или Ar приводит к заметному увеличению намагниченности насыщения M_s .

- Намагниченность насыщения материала составляет примерно $\sim 1/d$, где d - средний диаметр кристаллита. Это показывает, что намагниченность M_s пропорциональна общей площади поверхности гранул в образце.

- Увеличение концентрации кислородных вакансий при длительном отжиге в водороде приводит к заметному увеличению диамагнитного отклика и уменьшению намагниченности M_s .

Полученные результаты обсуждаются.

Влияние композиционного (химического) упорядочения на температуры магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов сложных перовскитов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ и твердых растворов

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.В. Пушкарев², Н.М. Олехнович², Ю.В. Радюш²,
А.А. Гусев³, С.И. Раевская¹, В.В. Титов¹, М.А. Малицкая¹

¹ Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: igorraevsky@gmail.com

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению 220072 Минск, Беларусь

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия

Функциональные материалы на основе сложных перовскитов типа $PbB'_{1-m}B''_mO_3$ ($m = 1/3$ или $1/2$) обладают выдающимися диэлектрическими, электрострикционными, пироэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Их свойства зависят, в частности от степени S дальнего порядка в расположении катионов B' и B'' по эквивалентным узлам кристаллической решетки (композиционное или химическое упорядочение) [1, 2]. Подобное упорядочение может наблюдаться и в твердых растворах, содержащих в подрешетке B несколько типов катионов. Помимо упорядочения ионов B' и B'' по типу NaCl, наблюдающегося в перовскитах с $m = 1/2$, в перовскитах с $m = 1/3$ реализуется упорядочение по типу случайных узлов, не приводящее к значительному уменьшению размытия максимумов диэлектрической проницаемости [3, 4]. Кроме того, возможно локальное упорядочение ионов, так называемый ближний порядок в их распределении по эквивалентным узлам решетки [5]. Величину S можно изменять длительным отжигом при высоких температурах [1-3], спеканием керамических образцов в присутствии жидкой фазы и выбором соответствующих условий роста кристаллов или синтеза под высоким давлением [2, 6, 7]. Установлено также, что высокоэнергетическая механическая активация при механохимическом синтезе стимулирует разупорядочение ионов B' и B'' в керамиках некоторых сложных перовскитов [8-12].

Композиционное упорядочение ионов в железосодержащих перовскитах-мультиферроиках, в том числе локальное, существенно влияет на температуру магнитного фазового перехода T_N так как она определяется количеством цепочек $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ [13-15], а упорядочение уменьшает число магнитных соседей вокруг каждого иона Fe^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты 20-03-00920_а и 20-52-00045_Бел_а) и Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект T20R-169).

3. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.* **32**, 989 (1979).
4. A.A. Bokov, I.P. Rayevsky, *Ferroelectrics* **190**, 125 (1989)
5. P.K. Davies, et al., *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 369 (2008).
6. I.P. Raevski, et al., *Integrated Ferroelectrics* **53**, 475 (2003).
7. S. Prosandeev, L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **94**, 180102(R) (2016)
8. I.P. Raevski, V.Y. Shonov, M.A. Malitskaya, et al., *Ferroelectrics* **235**, 205(1999).
9. I.P. Raevski, A.V. Pushkarev, S.I. Raevskaya, et al., *Ferroelectrics* **501**, 154 (2016).
10. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
11. I.P. Raevski, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **525**, 54 (2018).
12. A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, et al., *Ferroelectrics* **496**, 231 (2016).
13. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **542**, 28 (2019)
14. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **525**, 37 (2018).
15. M.A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solid.* **13**, 33 (1960).
16. G.A. Smolenskii, V.M. Yudin, *Sov. Phys. Solid St.* **6**, 2936 (1965).
17. N. Kalanda, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **500**, 166386 (2020).

Пироэлектрический эффект и распределение поляризации в неоднородных сегнетоэлектрических структурах

А.В. Солнышкин

*Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия
e-mail: a.solnyshkin@mail.ru*

В работе представлены результаты исследований пироэлектрических свойств неоднородных сегнетоэлектрических материалов, включая тонкие пленки и композиционные структуры. На основе частотных зависимостей пироотклика и кинетики пироэлектрического тока проводится анализ распределения поляризации.

Интерес к исследованиям физических свойств неоднородных полярных материалов носит как фундаментальный характер, так и практический, обусловленный их использованием в приемниках электромагнитного излучения (сенсорах, датчиках излучения и температуры, тепловизорах и т.п.), энергонезависимых элементах памяти, микроэлектромеханических системах и т.д. К таким материалам можно отнести сегнетоэлектрические пленки, изготовленные в виде гетероструктур на различных подложках, полярные композиты с различными типами связности и релаксорные сегнетоэлектрики, имеющие включения другой фазы. Сегнетоэлектрические слои и/или включения в таких структурах, как правило, характеризуются неоднородным распределением поляризации, которое в свою очередь оказывает влияние на электрофизические параметры этих структур. Одним из методов, позволяющих осуществлять неразрушающий контроль поляризованного состояния сегнетоэлектриков и определение профиля поляризации, является пироэлектрический эффект.

Методы исследования пироэлектрических свойств подразделяются на статические, квазистатические и динамические. Статические методы позволяют определить пироэлектрический коэффициент по изменению поляризации, вызванного скачкообразным увеличением (уменьшением) температуры. Квазистатический метод основан на измерении электрического тока при непрерывном изменении температуры, как правило, по линейному закону. Этот метод позволяет определить макроскопический пироэлектрический коэффициент и поляризацию в широком температурном диапазоне с достаточно высокой точностью. Однако, из-за наличия непироэлектрических термостимулированных токов может привести к завышенной оценке пироэлектрической активности. При динамическом методе используется непрерывное изменение температуры, задаваемого периодической функцией, как правило, это осуществляется с помощью модуляции теплового потока, падающего на исследуемый образец. Этот метод позволяет исследовать пироэлектрические свойства, избегая вклада токов непироэлектрической природы, а также определять распределение поляризации.

На примере неоднородных сегнетоэлектрических структур рассматривается распределение поляризации и вклады непироэлектрических составляющих.

Surface pyroelectricity and surface piezoelectricity in organic and inorganic crystals

Igor Lubomirsky

Department of Molecular Chemistry and Materials Science, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

e-mail: igor.lubomirsky@weizmann.ac.il

While polarity is a property of only 10 out of 32 crystal classes, surfaces are inherently polar. Therefore, surface reconstruction in crystals may potentially lead to symmetry reduction producing pyroelectric and piezoelectric response generated from the near surface layer (NSL). Since both effects may incur significant surface charges, understanding the conditions at which surface acquire polarity is of particular practical and scientific interest.

The lecture will provide a review of the current understanding of surface polarity with the example of inorganic (SrTiO_3) and organic crystals comprising of polar molecules (glycine, L-Asparagine, DL-alanine). Symmetry reduction in NSL may take place due to a number of reasons:

(a) Impurity-driven symmetry reduction is observed in glycine, L-Asparagine and some other crystals of amino acids. The impurity, most commonly incorporating into the crystals of amino acids, is the solvent used to grow the crystals. For the case of glycine, water incorporation was proven to be the cause of surface polar.

(b) Local disorder may be a source of polarity in racemic crystals, e.g., like DL-alanine, which exhibits strong pyroelectricity in non-polar crystallographic directions.

(c) Surface reconstruction in SrTiO_3 forms a polar layer.

Thickness of NSL varies widely from a few angstroms of the case of SrTiO_3 to a few tens of nm for the case of glycine. Detection and quantification of surface polarity poses considerable problem, especially if NSL has low pyroelectric coefficient and small thickness. The most efficient method for measuring surface pyroelectricity is a periodic temperature change (PTC, modified Chynoweth method). Mathematical modelling of the heat and electric current distribution shows that if the thickness of the polar layer, δ , is much smaller than the thickness of the crystal, d , only the product $\delta \cdot \alpha$, where α is the pyroelectric coefficient of the NSL, can be determined. In those cases, when δ is known, e.g. SrTiO_3 , or it is measurable, i.e. $\delta/d \approx 0.05$, the value of α can be determined and, by integrating α vs temperature, the absolute value of polarization can be deduced. For the case of water-induced NLS of glycine polarization is very weak (few nC/cm^2 at best), while for the case of SrTiO_3 , the polarization is comparable with that of BaTiO_3 (few $\mu\text{C/cm}^2$).

Detection of the piezoelectric effect of the NSL is more complicated because small values of δ implies small absolute displacement. So far, the definite proof of surface piezoelectricity was provided only for glycine crystals because of the large value of $\delta > 10 \mu\text{m}$.

Thermodynamics of the polarization of NSL is not fully developed and the driving forces or polarization is not clear. However from the fact that polar NSL is far more frequently observed in molecular crystals rather than in inorganic crystals, suggest that the enthalpy of the crystal formation is a dominating factor. In this view, one can expect that surface polarity should be more probable in molecular crystals comprising polar molecules.

Высокотемпературные пьезоэлектрические кристаллы

А.В. Сотников^{1,2}

¹*Leibniz IFW Dresden, D-01069, Дрезден, Германия*

²*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

e-mail: a.sotnikov@ifw-dresden.de

Пьезоэлектрические кристаллы являются базовыми материалами для современной твердотельной акустики и акустоэлектроники. Особый интерес представляют монокристаллы, обладающие пьезоэлектрическим эффектом при высоких температурах (1000°C и выше). Число таких кристаллов относительно невелико, а изучение их физических свойств при высоких температурах представляет собой довольно сложную экспериментальную задачу. Наиболее важным фундаментальным ограничением для функционирования пьезоэлектрических материалов при высоких температурах является наличие фазовых переходов, приводящих к нестабильности температурного поведения материальных констант, в том числе, к исчезновению пьезоэлектрических свойств. Другие ограничения могут включать аномальные диэлектрические и акустические (затухание звука) потери, высокую электрическую проводимость и возможное химическое разложение. Отметим, что физические свойства кристаллов при высоких и сверхвысоких температурах представляют также фундаментальный интерес.

Кварц (SiO_2) – самый известный пьезоэлектрический кристалл. Преимуществами кварца являются наличие термостабильных срезов, низкие акустические потери на высоких частотах, доступность относительно недорогих кристаллов высокого качества. К существенным недостаткам можно отнести низкие значения пьезоэлектрических модулей (и, следовательно, электромеханических коэффициентов связи) и наличие α - β перехода при 573°C. Сегнетоэлектрические монокристаллы, такие как конгруэнтный LiNbO_3 и LiTaO_3 , обладают отличными электромеханическими свойствами, однако, ниобат лития химически нестабилен при температурах выше ≈ 400 -450°C, а танталат лития претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при $T_C \approx 610$ -630°C.

В течение последних десятилетий были предприняты серьезные усилия по выращиванию новых высокотемпературных пьезоэлектрических монокристаллов. Среди них тригональные кристаллы семейства лангасита, прежде всего лангасит ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) и катангасит ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), семейство моноклинных оксоборатов ($\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, где R = Gd, Y, La и Nd), а также гексагональный нитрид алюминия AlN. Все кристаллы обладают относительно высокими коэффициентами электромеханической связи, малыми диэлектрическими и акустическими потерями и могут работать при очень высоких температурах ввиду отсутствия фазовых переходов вплоть до температуры плавления (1400-1500°C для лангаситов и оксоборатов и больше 2000°C для нитрида алюминия).

В настоящем обзоре представлены результаты измерения материальных параметров кристаллов семейств лангасита и оксоборатов, а также нитрида алюминия, включая модули упругости, пьезоэлектрические коэффициенты, диэлектрическую проницаемость и потери, в широкой области температур вплоть до 900 – 950°C. Показано, что пьезоэлектрическая активность кристаллов практически не изменяется во всем температурном диапазоне измерений. Для монокристалла катангасита проведены измерения коэффициента затухания звука в диапазоне частот от 1 до 6 ГГц, определены компоненты тензора вязкости. Продемонстрировано, что коэффициент затухания пропорционален квадрату частоты, что соответствует механизму Ахиезера.

Двумерный органический пьезоэлектрик на основе дифенилаланина

П.С. Зеленовский^{1,2}, К. Романюк^{1,3}, М.С. Либерато⁴, П. Брандао², Ф.Ф. Феррейра⁵,
С. Копыл³, Л. Мафра², В.А. Альвес⁵, А.Л. Холкин^{1,3,6}

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: zelenovskiy@urfu.ru

²Департамент химии и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

³Департамент физики и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

⁴Институт химии, Университет Сан Пауло, 05508-000 Сан Пауло, Бразилия

⁵Центр естественных и гуманитарных наук, Федеральный университет АВС, 09210-580 Санто-Андре, Сан Пауло, Бразилия

⁶НИЦ "Физическое материаловедение и композитные материалы", Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

Двумерные пьезоэлектрические материалы, такие как графен, нитрид бора, дихалькогениды переходных металлов и др., привлекают всеобщее внимание, поскольку они предлагают ряд преимуществ по сравнению с объемными пьезоэлектриками. Однако из-за содержания токсичных элементов их применение в биосовместимых устройствах имплантируемой и носимой электроники ограничено. В то же время, многие органические и биомолекулярные материалы обладают сравнительно высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, охватывающими по величине пять порядков [1]. Такое разнообразие обусловлено тем, что пьезоэлектрические свойства органических материалов связаны с упорядочением молекулярных диполей за счет диполь-дипольного взаимодействия [2]. Однако, несмотря на то, что большинство биомолекул обладают ненулевым дипольным моментом, их упорядочение в нецентросимметричные двумерные (2D) структуры встречается достаточно редко. Из-за высокой гибкости и подвижности, слоистые полимерные структуры зачастую разупорядочены в плоскости, тогда как сильное взаимодействие между слоями ковалентных органических каркасов (covalent organic frameworks, COF) не позволяет разделить их на отдельные слои [3]. Поэтому нецентросимметричные супрамолекулярные слоистые кристаллы со слоями, связанными слабыми нековалентными взаимодействиями (водородные связи, ароматические или ван-дер-Ваальсовы взаимодействия), представляющие собой органические аналоги слоистых ван-дер-Ваальсовых кристаллов [4], являются перспективными кандидатами для создания новых органических 2D пьезоэлектриков.

В данной работе [5] на основе ароматического пептида дифенилаланина (ДФА) показана возможность создания слоистых биомолекулярных пептидных кристаллов, с помощью со-кристаллизации L,L- и D,D- энантиомеров. Хотя образование слоистых кристаллов и является характерной особенностью большинства рацематов аминокислот [6], лишь немногие из них образуют нецентросимметричные слои. В работе исследованы кристаллическая структура, термическая и химическая стабильность и пьезоэлектрические свойства полученных кристаллов ДФА. Монокристаллическое рентгеновское рассеяние показало, что энантиомеры ДФА образуют бислои, состоящие из мономеров чередующейся хиральности, которые упакованы в лентообразную моноклинную структуру, относящуюся к полярной пространственной группе $P2_1$. Квантово-химические расчеты и локальные измерения методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика показывают, что каждый бислой (около 1.5 нм толщиной) обладает высоким внеплоскостным пьезооткликом ($d_{33} = 20$ пм/В), который почти на порядок превышает значения базового пьезоэлектрика – кварца. Полученные кристаллы демонстрируют улучшенную

термическую и химическую стабильность по сравнению с изученными ранее самособирающимися гексагональными нанотрубками ДФА [7].

Пьезоэлектрические бислои, будучи связанными в объемный кристалл слабыми ароматическими взаимодействиями, могут быть разделены на отдельные слои механическими или химическими методами до получения двумерного пьезоэлектрического материала, который может найти широкие применения в таких биосовместимых и экологичных электромеханических устройствах, как сенсоры, актюаторы и элементы накопления энергии, используемые в имплантируемой и носимой электронике.

Работа выполнена в рамках проекта CICECO-Институт материаловедения Авейру (UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020), финансируемого Фондом науки и технологии (FCT, Португалия), и проекта «BioPiezo» при финансовой поддержке FCT (PTDC/CTM-CTM/31679/2017 (CENTRO-01-0145-FEDER-031679)). М.Л. благодарит за финансовую поддержку Фонд научных исследований Сан-Паулу (ФНИСП, грант 19/10789-7). Ф.Ф.Ф. благодарит за поддержку Национальный совет по научному и технологическому развитию (НСНТР, грант 305601/2019-9). В.А.А. благодарит НСНТР (гранты 304389/2019-6 и 465389/2014-7) и ФНИСП (гранты 2014/50867-3 и 2017/02317-2). А.К. благодарит за поддержку Министерство Науки и Высшего Образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-588). Л.М. благодарит научно-техническую программу Горизонт 2020 Европейского совета по исследованиям (грант 865974). Авторы благодарят Проф. В. Быстрова за помощь в проведении квантово-химических расчетов и Др. Э.Р. да Силва за помощь в проведении измерений циркулярного дихроизма. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. S. Guerin, S.A.M. Tofail, D. Thompson, *NPG Asia Mater* **11**, 10 (2019).
2. V. Bystrov, E. Seyedhosseini, S. Kopyl, I. Bdikin, A. Kholkin, *J. Appl. Phys.* **116**, 066803 (2014).
3. S.-L. Cai, W.-G. Zhang, R. N. Zuckermann, Z.-T. Li, X. Zhao, Y. Liu, *Adv. Mater.* **27**, 5762 (2015).
4. F. Liu, W. Wu, Y. Bai, S.H. Chae, Q. Li, J. Wang, J. Hone, X.-Y. Zhu, *Science* **367**, 903 (2020).
5. P.S. Zelenovskii, K. Romanyuk, M.S. Liberato, P. Brandão, F.F. Ferreira, S. Kopyl, W.A. Alves, A.L. Kholkin, *Adv. Func. Mater.* Published on-line (2021). DOI: 10.1002/adfm.202102524
6. C.H. Görbitz, B. Dalhus, G.M. Day, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8466 (2010).
7. A. Krylov, S. Krylova, S. Kopyl, A. Krylov, F. Salehli, et al., *Crystals* **10**, 224 (2020).

Моделирование процессов экранирования заряда в сегнетоэлектриках

П.В. Юдин^{1,2}, А. Дейнека¹, М.Ю. Хребтов², М.С. Бобров²

¹Институт Физики, АНЧР, 18221 Прага, Чехия
e-mail: yudin@fzu.cz

²Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Процессы переключения и фазовые переходы в сегнетоэлектриках сопровождаются резким изменением значения (спонтанной) поляризации. Пространственное распределение поляризации при этом как правило выстраивается таким образом, чтобы избежать заряженных границ, где $\text{div}P \neq 0$. Если поверхностный заряд порядка величины спонтанной поляризации (до Кл/м²) все же возникает, например, на поверхности сегнетоэлектрика, энергетически целесообразно его практически полное экранирование свободными зарядами. Деполяризующие электрические поля, которые возникают при не скомпенсированных связанных зарядах активируют процессы переноса свободного заряда как внутри сегнетоэлектрика, так и на его поверхности. Эти процессы редко подчиняются простому моделированию, но мы рассмотрим несколько примеров, где экранирование удастся описать простыми математическими формулами [1]. Будут изложены общие подходы к моделированию процессов экранирования, и рассмотрены конкретные примеры.

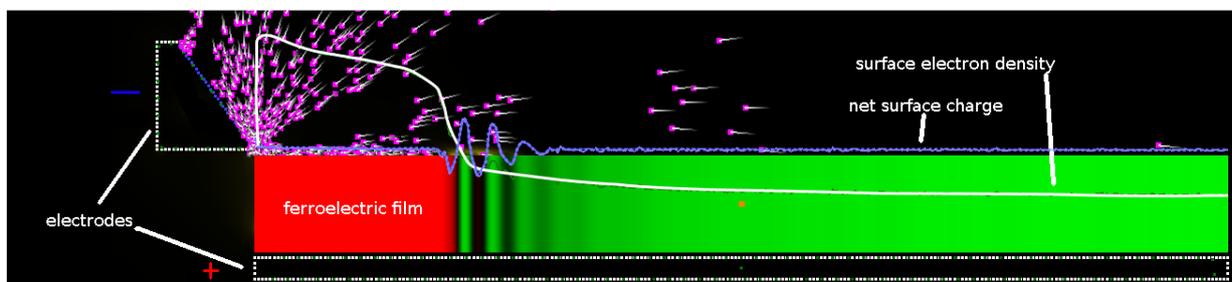


Рисунок 1. Движение доменной стенки в условиях экранирования поверхностного заряда путем эмиссии электронов с катода. Сиреневым цветом показаны электроны, стрелкой указано направление их движения. По мере накопления заряда электронов (белая линия) происходит переключение из состояния с поляризацией вниз (зеленый цвет) в состояние с поляризацией вверх (красный цвет). Суммарный заряд (фиолетовая линия) существенно отличен от нуля лишь в зоне переключения. Расчет проведен для параметров BaTiO₃.

На Рисунке 1 представлены результаты расчета сопряженной задачи с динамикой экранирующего заряда (электроны в вакууме) над поверхностью сегнетоэлектрика и динамикой поляризации в сегнетоэлектрике. Переключение происходит по мере подвода электронов, эмитированных электрическим полем с верхнего электрода. Расчет подтверждает, что суммарный заряд (фиолетовая линия) существенно отличен от нуля лишь в ограниченной области переключения. По мере продвижения стенки поле вблизи верхнего электрода уменьшается, эмиссия ослабевает, и стенка замедляется. Получены зависимости координаты стенки от времени для ряда значений приложенного напряжения.

Применительно к процессам компенсации связанного заряда внутри сегнетоэлектрика, будут обсуждаться механизмы экранирования заряженных доменных стен и фазовых границ. К таким механизмам относятся: ионизация дефектов; создание электрон-дырочных пар, в том числе под действием ультрафиолетового излучения, миграция заряженных дефектов таких как кислородные вакансии [2]. Следует подчеркнуть, что ввиду недостатка достоверных сведений о процессах экранирования заряда многие механизмы имеют характер гипотез. Дальнейшие исследования в данной области имеют высокую актуальность в том числе для применений сегнетоэлектриков в электронике.

1. P.V. Yudin *et al.*, *Physical Review Applied* **13**, 014006 (2020).
2. P.S. Bednyakov *et al.*, *npj Computational Materials* **4**, 65 (2018).

Антиферродисторсионная мягкая мода и межмодовое взаимодействие в кристалле $\text{PbZr}_{0.024}\text{Ti}_{0.976}\text{O}_3$

С.Б. Вахрушев^{1,2}, К.А. Петрухно^{1,2}

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
e-mail представляющего автора: s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

²СПбПУ Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия

В последние годы наблюдается рост интереса к антисегнетоэлектрическим (АСЭ) кристаллам. По-видимому, наиболее изученными АСЭ материалами являются цирконат свинца PbZrO_3 (PZO) и твёрдые растворы на его основе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) с $x \leq 0.06$ и изоморфные им соединения. В большинстве этих соединений фазовый переход в АСЭ фазу происходит через промежуточную сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу. Одним из наиболее эффективных путей поиска ответа на вопрос о формировании структуры СЭ фазы является прослеживание релевантной критической динамики. Однако имеется крайне ограниченное количество работ, в которых бы приводились результаты исследования фоновой динамики таких соединений за пределами центра зоны Бриллюэна. В частности, критическая динамика в окрестности М-точки $q_M = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ почти не исследована. В работе [1] приведены результаты исследования дисперсионных кривых в морфотропном PZT, а в работе [2] данные для $\text{PbZr}_{0.993}\text{Ti}_{0.007}\text{O}_3$. Однако в обоих случаях детальный анализ критического поведения антиферродисторсионных мод не был выполнен. Для получения ответа на вопрос о частоте кислородной АФД моды и ее температурной эволюции нами было изучено неупругое рассеяние СИ в монокристалле $\text{PbZr}_{0.024}\text{Ti}_{0.976}\text{O}_3$ (PZT2.4).

Проведенные нами измерения неупругого рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения позволили выявить существование в кристалле PZT2.4 мягкого возбуждения в точке М зоны Бриллюэна. Анализ правил отбора и прямой расчет неупругих структурных факторов позволили однозначно соотнести обнаруженное мягкое возбуждение с антиферродисторсионной кислородной моды с симметрией M_3 . Частота этой моды подчиняется закону Кюри-Вейсса с критической температурой $T_{AFD} = 438 \pm 5$ К, близкой к сегнетоэлектрической температуре Кюри $T_{FE} = 479.5$ К, что поднимает вопрос о возможном взаимодействии сегнетоэлектрической и антиферродисторсионной мод. Частота АФД моды в М-точке оказывается ниже частоты акустической моды в этой точке. Такое соотношение частот приводит к неизбежности возникновения при отклонении от М-точки (в частности, в направлении $[110]$) межмодового взаимодействия и «антикроссинга».

Для прослеживания деталей межмодового взаимодействия нами были проанализированы спектры при волновых векторах $q = q_M \pm (\xi\xi0)$ вблизи М-точки. Было выявлено существенное отличие фоновых резонансов с двух сторон от М-точки. Удалось построить модель, описывающую это явление.

18.J. Hlinka, P. Ondrejko, M. Kempa, E. Borissenko, M. Krisch, X. Long, Z.G. Ye, *Physical Review B* **83**, 14, (2011)

19.D.A. Andronikova, I.A. Bronwald, R.G. Burkovsky, I.N. Leontiev, N.G. Leontiev, A.A. Bosak, A.V. Filimonov, S.B. Vakhrushev, *J. Phys: Conference Series* **769**, 012070 (2016)

Электрокалорический эффект в релаксорах: реальность и перспективы

Е.П. Смирнова¹, Г.Ю. Сотникова¹, Н.В. Зайцева¹, Г.А. Гаврилов¹, А.А. Капралов¹,
А.В. Сотников^{1,2}

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: esmirnoffa@gmail.com

²Leibniz IFW Dresden, D-01069 Дрезден, Германия

Электрокалорический эффект (ЕСЕ) в настоящее время рассматривается как физическая основа для перспективных твердотельных технологий охлаждения. Особый интерес представляет применение ЕСЕ в микроэлектронике и компьютерной технике, поскольку позволяет минимизировать размеры охлаждающих элементов, управляемых электрическим полем.

Релаксоры (сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом) являются перспективными электрокалорическими материалами. По сравнению с обычными сегнетоэлектриками их характерными особенностями являются размытие фазового перехода (следовательно, ожидаемый широкий диапазон рабочих температур) и высокая чувствительность к внешним воздействиям, в том числе к электрическому полю. Необычные физические свойства определяются существованием естественной наноструктуры – полярных нанообластей в параэлектрической матрице.

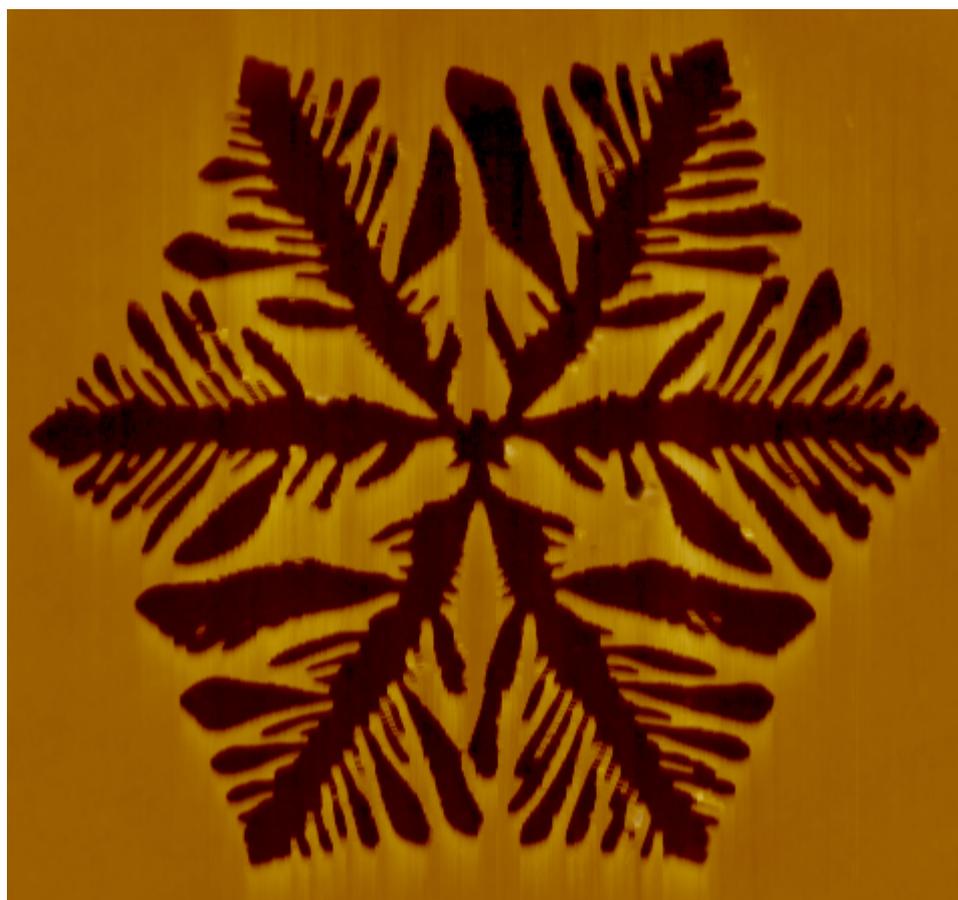
ЕСЕ неразрывно связан с пироэлектрическим эффектом, который в соответствии с соотношением Максвелла [1] и определяет, в основном, электрокалорический отклик наряду с теплоемкостью. Пироэлектрический эффект, в свою очередь, обусловлен изменением поляризации с температурой. Как известно, существует первичный (для зажатых образцов, диэлектрический вклад) и вторичный пироэлектрические эффекты. Влияние последнего для термодинамически свободного образца определяется пьезоэлектрическими и упругими свойствами материала, а также величиной теплового расширения.

Релаксоры не проявляют реальных пьезоэлектрических свойств из-за макроскопически изотропного состояния. В тоже время, поляризация, индуцированная внешним электрическим полем в таких средах, сопровождается деформацией за счет эффекта гигантской электрострикции. Возникающая деформация характеризуется, по аналогии с пьезоэффектом, эффективным пьезоэлектрическим коэффициентом достигающим $\sim 1000 \text{ pC/N}^{-1}$. Кроме того, релаксоры обладают малым тепловым расширением ($\alpha \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), которое, наряду с теплоемкостью, слабо зависит от температуры.

Опубликованные результаты исследования пироэлектрического и электрокалорического эффектов для релаксоров, противоречивы, во многом зависят от методов измерений (в основном, косвенных) и расчетов. В данной работе проведен анализ соотношения величин физических параметров, вытекающих из уравнения Максвелла и из рассмотрения пироэлектрического эффекта, которые определяют вклад в достоверный электрокалорический отклик релаксоров. Обсуждаются особенности и корреляция пироэлектрического и электрокалорического откликов релаксоров с такими физическими параметрами, как диэлектрические проницаемости, эффективный пьезоэлектрический модуль, упругий модуль и тепловое расширение. Рассмотрение основывается как на данных, полученных авторами данной работы, так и на опубликованных результатах. Обсуждаются критерии и возможности оптимизации свойств ЕСЕ материалов и условий их использования, включая возможности повышения мощности охлаждения и энергоэффективности.

1. J.F. Scott, B. Dkhil, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 031102 (2016).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



Термодинамические свойства нано- и микрокристаллического феррита самария

С.Н. Каллаев¹, Н. Алиханов^{1,2}, З.М. Омаров¹, С.А. Садыков²,
М.А. Сирота³, К.Г. Абдулвахидов^{3,4}

¹Институт физики ДагНЦ РАН, 367000 Махачкала, Россия
e-mail: kallaev-s@mail.ru

²Дагестанский государственный университет, 367000 Махачкала, Россия

³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, Ростов на Дону, Россия

В последние годы при исследовании микро- и нанокристаллических образцов феррита самария SmFeO_3 (SFO) обнаружено, что уменьшение размера частиц приводит к заметным изменениям структурных и физических (магнитных и сегнетоэлектрических) свойств [1,2]. Наномасштабные эффекты на структуру и физические свойства мультиферроиков были в центре внимания многих недавних исследований в области материаловедения. Этот интерес обусловлен потенциальными возможностями практического применения таких наноструктурированных оксидов. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время является предметом обсуждения. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования оксидных керамических материалов с наноразмерными структурами как в научном, так и в прикладном плане.

В настоящей работе мы исследовали электрические, магнитные и тепловые свойства микро- и нанокристаллического SFO в широком интервале температур 300-800 К, включая области фазовых переходов.

Наноструктурированная керамика SmFeO_3 получена твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией. Рентгеноструктурный анализ полученных материалов проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре HZG-4В. Кристаллическая структура исходного и механоактивированной керамики SmFeO_3 при комнатной температуре относятся к группе симметрии $R\bar{3}m$. Примесные фазы в пределах чувствительности рентгеновского дифракционного анализа не были обнаружены. Распределение размеров зерен в механоактивированном образце имеет мультимодальный характер в диапазоне 20-600 нм.

На температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроика SFO обнаружено аномальное поведение характерное для фазовых переходов при температурах $T_{\text{NC}} \approx 675\text{K}$ (антиферромагнитный -сегнетоэлектрический переход), $T_{\text{SR}} \approx 460\text{K}$ (спин-ориентированный переход) и $T^* \approx 558\text{K}$, который имеет типичный для релаксоров частотно-зависимый характер. Установлено, что механоактивация приводит к существенному размытию антиферромагнитного-сегнетоэлектрического перехода и смещению температуры фазового перехода в область низких температур. Показано, что механоактивация приводит к усилению сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств. Показано, что дефектная структура может играть доминирующую роль в формировании физических свойств керамики.

1. S. Chaturvedi, P. Shyam, R. Bag, M. Shirolkar, J. Kumar, Harleen Kaur, S. Singh, A.M. Awasthi, and S. Kulkarni, *Phys. Rev. B* **96**, 024434 (2017).
2. S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A.M. Awasthi, and S. Kulkarni, *Phys. Rev. B* **93**, 174117 (2016).

Сегнетоэлектрические полимеры и композиты на основе фторполимеров для приложений реконструктивно-восстановительной хирургии

Е.Н. Ботьбасов¹, В.М. Бузник²

¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия
e-mail: Ftoroplast@tpu.ru

²ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 105005 Москва, Россия

Использование сегнето- и пьезоэлектрических свойств различных синтетических и природных полимеров для создания “умных” имплантов с улучшенными биосовместимостью и способностью стимулировать процессы регенерации поврежденных тканей посредством своей электрической активности, вызывают огромный научно-практический интерес как у практикующих хирургов, так и у специалистов в области медицинского материаловедения. Благодаря высокой биосовместимости, способности формировать сегнетоэлектрические кристаллические фазы из раствора или расплава, высоким значениям пьезоэлектрических коэффициентов полимерные материалы на основе таких фторполимеров, как поливинилиденфторид (ПВДФ) либо его сополимеры с тетра-(ВДФ-ТеФЭ) или трифторэтиленом (ВДФ-ТрФЭ) являются одними из наиболее перспективных полимеров для разработки “умных” имплантов. При этом благодаря высокой химической инертности, низкой поверхностной энергии и более высокой технологичности в переработке, эти полимеры могут быть альтернативой политетрафторэтилену (ПТФЭ) – широко используемому полимеру для изготовления различных имплантов.

В докладе представлены результаты использования сополимера ВДФ-ТеФЭ для разработки и улучшения свойств сегнетоэлектрических имплантов для различных приложений реконструктивно-восстановительной хирургии. Показано, что сополимер ВДФ-ТеФЭ не проявляет токсических свойств в системе *in vitro*, способствует адгезии и пролиферации эндотелиальных и стволовых клеток, при этом обладает требуемыми физико-механическими свойствами. Показана возможность использования сегнетоэлектрических полимерных мембран, сформированных методом электроформования, для регенерации слизистых оболочек ротовой полости [1]. Представлены результаты пилотных исследований по получению композитных мембран на основе сополимера ВДФ-ТеФЭ для заживления гнойных ран. Установлена возможность использования имплантов с композиционным сегнетоэлектрическим покрытием для стимуляции процессов остеогенеза при накостном остеосинтезе. Показано, что композиционные пьезоэлектрические покрытия, сформированные на поверхности эластичных интрамедуллярных имплантов для внутрикостного остеосинтеза, стимулируют формирование костной ткани в зоне остеотомии при удлинении длинной трубчатой кости методом комбинированного остеосинтеза [2]. Приведены результаты сравнительных исследований сегнетоэлектрических полимерных мембран, сформированных методами электро- и аэродинамического формования, для сердечно-сосудистой хирургии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-03-00171.

1. A.D. Badaraev et al. Piezoelectric polymer membranes with thin antibacterial coating for the regeneration of oral mucosa, *Appl. Surf. Sci.* **504** (2020) 144068.
2. E.N. Bolbasov et al. Flexible intramedullary nails for limb lengthening: a comprehensive comparative study of three nails types, *Biomed. Mater.* **14** (2019) 025005.

Релаксация флексоэлектрического отклика в монокристаллах SrTiO₃ и KTaO₃

В.Г. Залесский, Е.Д. Обозова, А.Д. Полушина, П.П. Сырников

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
nsh@mail.ioffe.ru*

Электромеханический эффект, при котором устанавливается взаимная связь между поляризацией и градиентом деформации получил название флексоэлектрического эффекта [1]. Эффект становится значительным в объектах микро- и наноскопического масштаба (тонкие пластины, пленки и т.д.), поэтому исследования в этой области вызывают интерес как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. Для описания связи между поляризацией и градиентом деформацией используют флексоэлектрические коэффициенты, тензоры четвертого ранга, теоретические оценки и экспериментальное измерение которых является одной из главных задач при изучении явления [1]. Для многих известных активных диэлектриков были проведены расчеты тензоров и, в большинстве случаев, между рассчитанными и измеренными величинами наблюдается расхождение вплоть до нескольких порядков [2]. Кроме того, значительное расхождение существует и в экспериментально измеренных тензорах. Причина такого расхождения может быть обусловлена наличием релаксационных и гистерезисных явлений, например, за счет транспорта и перераспределения носителей заряда (электронов, ионов или кислородных вакансий) в объеме кристалла [3], а также за счет механической пластичности кристаллов.

В работе представлены результаты исследования прямого и обратного флексоэлектрического эффекта в тонких монокристаллических пластинках сегнетоэлектриков в кубической фазе SrTiO₃ и KTaO₃ (ST и KT). Эксперимент проводился в следующих условиях: 1. При измерении прямого эффекта использовалась деформация только сферического изгиба пластин, что упрощает сравнение полученных данных с результатами исследования деформации того же типа при обратном эффекте. 2. Измерялся отклик на воздействие статических или квазистатических механических и электрических полей в случае прямого и обратного эффекта, соответственно. В эксперименте по прямому эффекту использовались градиенты деформации 0 - 0.2 м⁻¹, а по обратному – однородные поля 0 – 50 кВ/см в тонких ~150 мкм пластинах ST и KT.

В результате получены характерные времена релаксации: 1) Релаксация механического напряжения за счет пластичности образцов: $\tau \sim 1.3$ и 12 с (ST), $\tau \sim 8$ и 20 с (KT). 2) Релаксация флексоэлектрического отклика (индуцированной поляризации) при прямом эффекте: $\tau \sim 0.06$ и 1 с (ST), $\tau \sim 0.9$ и 1.7 с (KT). 3) Релаксация флексоэлектрического отклика (индуцированной деформации) при обратном эффекте: $\tau \sim 5, 9$ с (ST), $\tau \sim 1.8$ и 2.4 с (KT). Кроме того, для случая 2 получена температурная зависимость времени релаксации в интервале температур 150-200 К, по которой для коротких по времени релаксационных процессов получена энергия активации порядка 30-50 мэВ. Анализ полученных результатов позволил предположить о дополнительном вкладе во флексоэлектрический отклик релаксационных процессов за счет движения свободных электронов и захватом их кислородными вакансиями. По полученным данным произведены оценки эффективных поперечных флексоэлектрических тензоров для стационарного прямого и обратного эффекта соответственно: $\tilde{\mu}_{12} = 4.3$ и 4.6 мкКл/м (ST), $\tilde{\mu}_{12} = 18$ и 12 мкКл/м.

1. A.K. Tagantsev, P.V. Yudin, *Flexoelectricity in solids* (Singapore: World Scientific Publishing Co.) (2017).
2. P. Zubko, G. Catalan, A. Tagantsev, *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 387 (2013).
3. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, G.S. Svechnikov, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **84**, 045402 (2011).

О возможности контроля тока сверхпроводящего спинового клапана на сегнетоэлектрической подложке электрическим полем

А.А. Камашев, А.В. Леонтьев, И.А. Гарифуллин, Р.Ф. Мамин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
e-mail: kamandi@mail.ru

Сверхпроводящая спинтроника вызывает огромный интерес во всем мире, так как очевидны перспективы её практического применения. Одним из ключевых элементов сверхпроводящей спинтроники может оказаться сверхпроводящий спиновый клапан. Он представляет собой слоистую тонкопленочную структуру, состоящую из одного сверхпроводящего слоя и двух ферромагнитных слоев. Сверхпроводящий ток, протекающий через эту конструкцию, может быть включен или выключен путем изменения направления намагниченности в одном из ферромагнитных слоев при приложении магнитного поля. Последние работы нашей группы [1] и исследования других групп [2,3] показывают, что максимальные величины эффектов сверхпроводящего спинового клапана достигаются при использовании достаточно больших магнитных полей (2.5-10 кЭ). Такие сильные магнитные поля, накладывают ограничения для внедрения сверхпроводящего спинового клапана в логику современной спинтроники.

Мы предлагаем принципиально новую возможность управления сверхпроводящим спиновым клапаном внешним электрическим полем. Задача будет решаться путем использования в конструкции сверхпроводящего спинового клапана сегнетоэлектрика в качестве функциональной подложки. Один из ферромагнитных слоев структуры наносится на сегнетоэлектрическую подложку. Внешнее электрическое поле создает упругие деформации в сегнетоэлектрике, возникающие за счет обратного пьезоэлектрического эффекта. Деформации в сегнетоэлектрике в области интерфейса между сегнетоэлектриком и ферромагнитным слоем создают напряжения на интерфейсе, которые приводят к деформациям в ферромагнитном слое. При соответствующем построении структуры клапана деформация в ферромагнитном слое приводит к повороту вектора намагниченности за счет магнитоупругого эффекта. Изменение направления вектора намагниченности в одном из ферромагнитных слоев приводит к изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние в сверхпроводящем слое за счет эффекта близости сверхпроводник/ферромагнетик. Таким образом, воздействие электрического поля должно приводить к контролю сверхпроводящего тока спинового клапана в определенной области температур.

На первом этапе мы подготовили образцы, напылив ферромагнитную пленку на сегнетоэлектрическую подложку ниобата лития. Далее мы исследовали возможность переориентации направления намагниченности ферромагнитного слоя при помощи приложения электрического поля к сегнетоэлектрической подложке. Методом эффекта Керра удалось зарегистрировать изменение ориентации намагниченности ферромагнитного слоя при приложении внешнего электрического напряжения от 100 до 200 В. Исследование в этом направлении продолжается.

Таким образом, можно утверждать, что управление током сверхпроводящего спинового клапана электрическим полем возможно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-10178.

1. A. Kamashev, N. Garif'yanov, A. Validov et al., *Phys. Rev. B* **100**, 134511 (2019).
2. Y. Gu, G. B. Halász, J. W. A. Robinson, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 067201 (2015).
3. A. Singh, S. Voltan, K. Lahabi, and J. Aarts, *Phys. Rev. X* **5**, 021019 (2015).

Концепция пировидикона на основе пироэлектрического электронно-оптического преобразователя

О.Е. Терещенко^{1,2}, С.В. Иванов³, Н.А. Половников¹, А.А. Соколов³, В.С. Русецкий^{1,4},
В.А. Голяшов¹, А.В. Миронов⁴, А.Ю. Дёмин⁴

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: teresh@isp.ncs.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁴ЗАО «ЭКРАН-ФЭП», Новосибирск, Россия

Неохлаждаемые пироэлектрические преобразователи теплового изображения (пириканы) в среднем и дальнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра, обладают свойством неселективности по спектру и детектируют только изменение интенсивности падающего излучения. Благодаря этим свойствам они находят широкое применение в ИК-технике для точных спектральных измерений, наблюдения и распознавания объектов, медицинской и промышленной диагностике, а также для специальных применений.

Основная цель работы – реализация концепции создания неохлаждаемых тепловизионных приборов с высоким пространственным разрешением, формирующих тепловое изображение в диапазоне длин волн 1-14 мкм, на основе пироэлектрических пленок $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) с использованием внутреннего усиления.

В работе представлена концепция пировидикона, представляющих собой пирикон со сплошной мишенью из пироэлектрика $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, интегрированной в вакуумный фотодиод с мультищелочным фотокатодом. В отличие от стандартного пировидикона роль катода выполняет мультищелочной катод, а сканирование электронным пучком осуществляется разверткой лазерного луча. Изменение температуры, вызванное инфракрасным изображением, создает соответствующее распределение потенциала, которое считывается сканирующим электронным лучом. К преимуществу пирикона можно отнести отсутствие мультиплексора, роль которого выполняет считывающий электронный пучок. Недостатком – отсутствие внутреннего усиления пироэлектрического сигнала. Одним из решений преодоления отмеченного недостатка является создание пироэлектрического электронно-оптического преобразователя (ПЭОП) [1].

Нами предложен ПЭОП с пирамишенью на основе пленки SBN со сквозными отверстиями для прохождения электронного потока, который модулируется в соответствии с распределением потенциала на поверхности мишени, возникающим при проецировании на мишень теплового излучения. В работе изучены пироэлектрические и оптические свойства пленок SBN:La толщиной 0.5-2.5 мкм, выращенные методом высокочастотного вакуумного осаждения на поверхность тонких металлических фольг и кремния. Изучен состав, структура и морфология полученных пленок SBN. Полученные величины пирокоэффициента γ варьировались в диапазоне 6.1-81.5 нКл/(см²К) в зависимости от температуры роста и толщины пленок. Изучен фазовый переход.

Собран первый прототип ПЭОП на основе ЭОП-2⁺, в котором изучены фотоэмиссионные свойства и проведены измерения энергетического распределения фотоэлектронов, проходящих сквозь пирамишень.

1. С.М. Зорин, Б.Г. Гончаренко, В.В. Козлов, А.Н. Романов, В.Д. Салов, *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники* **18**, 205 (2015).

Композитные структуры «сегнетоэлектрик/магнитное стекло»

А.В. Тумаркин¹, Н.Г. Тюрнина², З.Г. Тюрнина², О.Ю. Синельщикова², С.И. Свиридов²,
А.Г. Гагарин¹, Е.Н. Сапего¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376
Санкт-Петербург, Россия
avtumarkin@yandex.ru

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Другим подходом к формированию сегнетоэлектрических композитных структур является введение сегнетоэлектрических частиц в поровое пространство стеклянных матриц, что позволяет регулировать размер, форму и относительное расположение сегнетоэлектрических включений путем выбора типа матрицы. Преимуществом данных подходов является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники.

Целью данной работы является изучение возможностей создания стеклокерамических сегнетоэлектрических структур на основе титаната бария-стронция, введенного в поровое пространство железосиликатного стекла; на получение стеклокомпозитов путем низкотемпературного спекания предварительно синтезированного BaTiO_3 и калийжелезосиликатного стекла (KFeSi), а также характеристика структуры и электрических свойств композитов на сверхвысоких частотах.

Для формирования пористых стекол ионообменную обработку модельных стеклянных пластин проводили в расплавах NaNO_3 и LiNO_3 при температуре 450°C с изотермической выдержкой в течение 9 часов. Затем пористые стекла помещали в золь, содержащий сегнетоэлектрик $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) и выдерживали в нем при температуре 80°C в течение 2 часов. После пропитки стекло подвергали термообработке при 500°C в течение 3 часов на воздухе, в течение которой происходила кристаллизация титаната бария-стронция. Процедуру замачивания стеклянного образца в золе с последующей термообработкой повторяли 2 раза. После подготовки образцов некоторые из них отжигали в потоке кислорода при 500°C в течение 2 часов с целью повышения кристалличности титаната бария-стронция.

Рентгеновские данные свидетельствуют о наличии кристаллического оксида железа как в исходном стекле, так и в пористом стекле после ионного обмена. Ионный обмен в расплаве NaNO_3 приводит к снижению содержания кристаллической фазы оксида железа в стекле NaFeSi . Напротив, наличие достаточно интенсивных рефлексов оксида железа в пористом стекле LiFeSi свидетельствует о перераспределении кристаллических фаз оксида железа в результате ионного обмена. Методом Мёссбауэровской спектроскопии определено зарядовое состояние железа в пористом стекле и, следовательно, тип оксида железа - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На основании порометрических данных и результатов электронной микроскопии можно предположить, что стекло, подвергнутое ионному обмену в расплаве LiNO_3 , имеет более развитую пористую структуру, что положительно сказывается на эффективности введения в него титаната бария-стронция. Пропитка пористых стекол золем BST приводит

к равномерному заполнению пор и образованию достаточно однородной поверхности без значительных полостей. Полученные стеклокерамические структуры характеризуются диэлектрической проницаемостью 50-100 и потерями в зависимости от способа получения пористого стекла и высокотемпературной обработки.

Отжиг стеклокерамических структур в кислородной среде положительно влияет на их электрические характеристики. Стеклокерамические структуры NaFeSi/BST демонстрируют незначительное увеличение диэлектрической проницаемости и снижение потерь от 0.025 до 0.01 после высокотемпературной обработки в кислороде. Структуры LiFeSi/BST выглядят более предпочтительно: диэлектрическая проницаемость увеличивается с 60 до 100, а потери в результате отжига уменьшаются более чем в три раза, с 0.05 до 0.02.

Для получения стеклокерамических композитов исходное стекло KFeSi измельчалось в планетарной мельнице в течение 20 мин со скоростью 350 об/мин и смешивалось с порошком BaTiO₃ (10-99 масс%). Для улучшения механических свойств полученных стеклокерамических композитов, спрессованные таблетки были термообработаны при температуре 630°C, в течение 60 минут.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы представляют собой смесь KFeSi стекла, сегнетоэлектрического BaTiO₃ и диэлектрических полититанатов бария; соотношение последних определяет электрические свойства композитов. В зависимости от содержания титаната бария, исследуемые образцы демонстрируют диэлектрическую проницаемость от 50 до 270 при уровне диэлектрических потерь 0.1-0.02.

Для исследуемых образцов, подверженных отжигу, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и рост управляемости на 10-25% при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в два раза.

Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава 70 масс% ВТО/30 масс% KFeSi, демонстрирующий минимальные значения пористости и максимальные значения микротвердости. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25% с 200 до 250, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в два раза с 0.06 до 0.03 в результате отжига в кислородной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-07-00600.

Разработка сегнетоэлектрического полевого транзистора на основе HfO_2 на гибкой биосовместимой платформе

А.А. Чуприк, В.В. Михеев, Е.В. Коростылев, Е.К. Кондратюк,
И.Г. Марголин, Е.А. Губерна, Д.В. Негров

*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Россия
e-mail: chouprk.aa@mipt.ru*

В настоящее время широкое применение получили нейронные имплантаты – технические системы, которые используются для стимуляции частей и структур нервной системы с помощью имплантированных электрических схем или регистрации электрической активности нервных клеток. Прогресс в технологии нейропротезирования привел к прогрессу в терапии неврологических заболеваний. В частности, глубокая стимуляция мозга помогает пациентам, страдающим болезнью Паркинсона, а также является вариантом лечения тяжелых психических заболеваний, таких как депрессия и обсессивно-компульсивное расстройство, эпилепсия и другие психические расстройства.

Для следующего поколения электроники, используемой в биомедицинских имплантатах, требуется разработка гибких активных элементов, в потенциале, микроконтроллеров, включая транзисторы и энергонезависимую память для хранения данных. Элементы энергонезависимой памяти должны обладать высокой плотностью интегрирования, низким энергопотреблением, высоким быстродействием, большим ресурсом и однородностью рабочих параметров. Одним из наиболее привлекательных вариантов является сегнетоэлектрический (СЭ) полевой транзистор, который относится к неdestructивным типам энергонезависимой памяти, что существенно увеличивает ресурс устройств и упрощает архитектуру памяти их основе, что, в свою очередь, позволяет достичь высокой плотности ячеек памяти.

До недавнего времени в качестве функциональных материалов в гибких сегнетоэлектрических полевых транзисторах рассматривались только СЭ полимеры и органические кристаллы в силу их собственной гибкости. Однако применение данных материалов в электронике существенно ограничено малой скоростью переключения СЭ поляризации и высокими коэрцитивными напряжениями. Классические неорганические СЭ материалы, такие как титанат-цирконат свинца, имеют высокую скорость переключения и большую остаточную поляризацию. Однако при этом толщина пленок составляет сотни нанометров. Такие толстые пленки испытывают слишком большие внутренние механические напряжения при изгибах. Кроме того, высокие температуры, используемые при кристаллизации пленок, ограничивают их применение для гибких устройств.

Новые перспективы в разработке гибкого СЭ полевого транзистора появились с открытием СЭ свойств в сверхтонких (4-30 нм) пленках оксида гафния HfO_2 [1], поскольку данный материал обладает высокой остаточной поляризацией, широкой запрещенной зоной (> 5 эВ) и при этом полностью совместим с современной кремниевой технологией. Поскольку СЭ свойствами обладают сверхтонкие пленки, то есть механические напряжения в них малы, применение данного материала в гибкой электронике имеет очень большой потенциал. Гибкие СЭ конденсаторы и полевой эффект в транзисторе на основе HfO_2 с C60 каналом были впервые продемонстрированы в 2017 г. [2]. Применение в качестве каналов таких материалов, как фуллерены, требует использования ручных манипуляций и дает низкий выход годных среди изготовленных прототипов. В данной работе в качестве материала полупроводникового канала мы предлагаем использовать гидрогенизированный аморфный кремний aSi:H – материал, обработка которого осуществляется с помощью широко известных технологических процессов. Параллельно, в связи с высоким интересом к графену как функциональному материалу оптоэлектроники, мы разрабатываем гибкий СЭ полевой транзистор с графеновым каналом, который может

стать базовым элементом не только микроэлектронной памяти, но и устройств переключаемой оптоэлектроники.

Нейронные имплантаты должны соответствовать общим требованиям, чтобы получить одобрение в качестве медицинского устройства: они не должны наносить вред организму и должны оставаться стабильными и функциональными в течение определенного срока службы (~ 10 лет). Именно поэтому здесь затруднено применение неорганических гибких подложек. В данной работе мы используем полиимидные полимерные пленки (они же представляют собой герметичную упаковку). Их ключевыми свойствами является термостойкость, высокая механическая прочность, высокая гибкость, отличные электроизоляционные свойства и высокая инертность к химическим реакциям.

К настоящему моменту на пути к созданию сегнетоэлектрического полевого транзистора на основе HfO_2 на гибкой биосовместимой платформе были решены следующие технологические и научные задачи: 1) определены оптимальные условия стабилизации СЭ структурной фазы в пленках $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10 нм) при кристаллизации на полиимиде, 2) разработан процесс роста полупроводниковых aSi:H пленок, 3) разработан технологический процесс изготовления СЭ транзисторов с графеновым каналом, 4) разработан и изготовлен стенд для изгибных испытаний и испытаний на растяжение, 5) рассчитаны зависимости рабочих механических напряжений в функциональных слоях при рабочих параметрах изгиба и растяжения, 6) исследовано влияние заряженных дефектов и мёртвых слоёв на границах раздела на встроенные электрические поля и их динамику в рабочих структурах. К настоящему моменту изготовлены первые рабочие образцы: 1) гибких сегнетоэлектрических конденсаторов на основе пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10 нм) (Рис. 1а,б), 2) жёстких СЭ транзисторов с кремниевым каналом, 3) жёстких СЭ транзисторов с графеновым каналом (Рис. 1с).

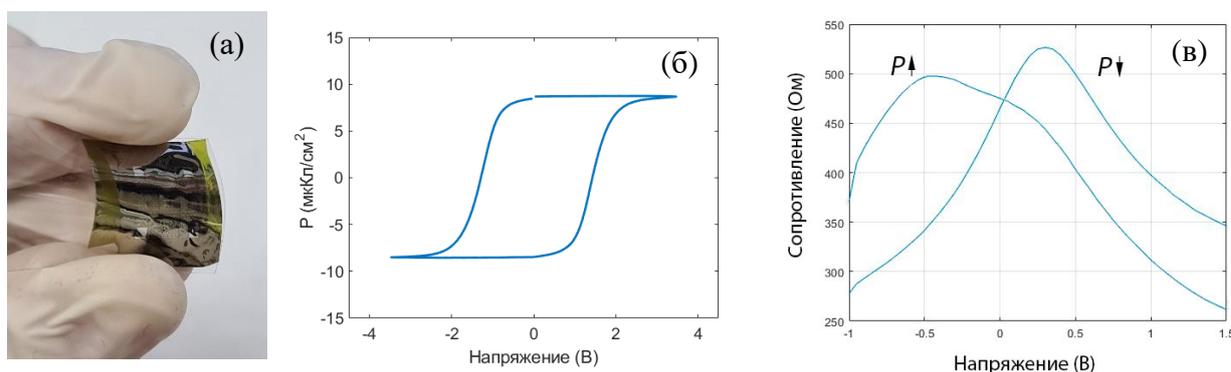


Рисунок 1. (а) фото образца гибких СЭ конденсаторов, (б) P - V кривая гибкого СЭ конденсатора, (в) СЭ полевой эффект в графеновом транзисторе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00370).

1. T.S. Boscke, J. Muller, D. Brauhaus, U. Schröder, U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. H. Yu et al., *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700461 (2017).

Новые подходы к устранению типовых артефактов АСМ изображений

В.В. Поляков¹, С.И. Леесмент¹, В.А. Быков^{1,2}, Ю.А. Бобров¹

¹НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Зеленоград, 124460 Москва, Россия
e-mail: polyakov@ntmdt-si.com

²МФТИ, 141700 Долгопрудный, Россия

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) является основным методом исследования рельефа поверхности, ее механических, электрических, сегнетоэлектрических, магнитных и других свойств с нанометровым пространственным разрешением.

Вместе с тем, широкое распространение, постоянное развитие, усложнение и совершенствование методов актуализирует проблему избегания и устранения типовых артефактов сканирования, прежде всего при работе в наиболее распространённых, базовых режимах АСМ, таких как полуконтактный режим, называемый в англоязычной литературе tapping mode. Ведь именно базовые режимы атомно-силовой микроскопии являются той основой, на которой строятся более сложные АСМ методы.

В работе анализируются типовые артефакты полуконтактной АСМ, вызываемые парашютированием зонда, некорректным выбором значений свободной амплитуды колебаний кантилевера, рабочей точки, скорости сканирования, коэффициента усиления обратной связи. Предлагается последовательный подход к поиску оптимальных параметров работы АСМ в полуконтактном режиме, позволяющий в автоматическом режиме подбирать параметры сканирования для получения изображений, свободных от типовых артефактов, на образцах буквально любой морфологии (Рис. 1).

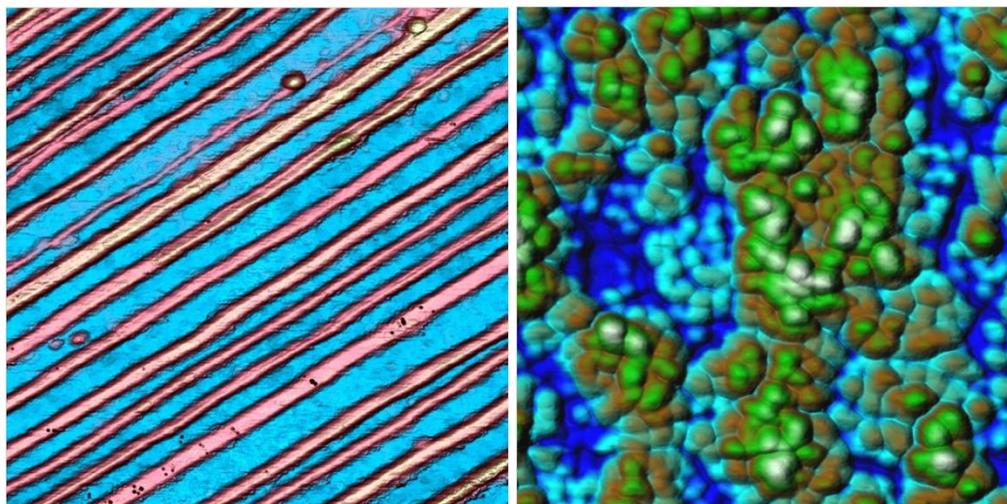


Рисунок 1. Поверхность фторопласта, 0,9×0,9 мкм (слева); справа – поверхность кремния после травления, 1×1 мкм.

Отдельное внимание уделяется искажениям АСМ изображений, вызываемых неплоскостностью используемых сканеров, как пьезотрубчатых, так и сканеров на гибких направляющих, для случаев организации сканирования как зондом, так и образцом. Исследуются характерные остаточные искажения изображений, получающиеся при применении типовых средств пост-обработки, таких как “fit lines”, предлагаются некоторые новые подходы к уменьшению таких искажений.

Сканирующий зондовый микроскоп NanoSurf DriveAFM для изучения сегнетоэлектрических материалов на наноуровне

М.А. Трусов

ООО «Группа Ай-Эм-Си», Москва, Россия
e-mail: trusov@imc-systems.ru

Швейцарская компания NanoSurf AG — один из лидеров на мировом рынке сканирующих зондовых микроскопов. Большой опыт работы и высокопрофессиональная команда инженеров и разработчиков позволяют компании успешно создавать лучшие в своем классе инструменты для анализа поверхности в различных режимах работы: на воздухе, в жидкости, в вакууме, в газовых средах. NanoSurf предлагает своим покупателям максимально широкий модельный ряд и богатый набор методик измерений для самых разных приложений в физике, химии, материаловедении, и других областях деятельности, дружелюбный сервис и постоянную техническую поддержку. Приборы компании NanoSurf отличает традиционно высокое швейцарское качество изготовления, современный дизайн, удобное программное обеспечение.



Рисунок 1. Сканирующий зондовый микроскоп NanoSurf DriveAFM.

В докладе будет представлена новейшая разработка компании: сканирующий зондовый микроскоп DriveAFM (Рис. 1), и показан ряд результатов, полученных на этом приборе на различных образцах. Особое внимание будет уделено результатам исследований сегнетоэлектрических и родственных им материалов.

Регистрация фотоиндуцированной проводимости регулярной доменной структуры с наклонными стенками в кристалле 5% MgO:LiNbO₃ на длинах волн 457, 532 и 632.8 нм

Е.Н. Савченков¹, С.М. Шандаров¹, Н.И. Буримов¹, А.А. Есин², А.Р. Ахматханов²,
В.Я. Шур²

¹Томский гос. университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия
e-mail: stanislavshandarov@gmail.com

²Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Одним из приложений регулярных доменных структур (РДС) в ниобате лития (LN) является электрооптическая модуляция лазерного излучения [1-6], реализуемая в режиме дифракции Брэгга во всем диапазоне его прозрачности. РДС в LN могут иметь наклон к полярной оси, с углом в 0.2° и более [7-9]. Наклонные стенки являются заряженными и имеют проводимость, значительно превосходящую её значение для монодоменного LN [7-9]. Для РДС в кристалле 5%MgO:LiNbO₃, имеющей углы наклона стенок $\alpha = \pm 0.31^\circ$, методом дифракции Брэгга была обнаружена проводимость, фотоиндуцированная зондирующим пучком с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм [10], которая может оказывать влияние на характеристики электрооптических модуляторов, использующих РДС в LN. В настоящем сообщении данная методика распространена для этого же кристалла на использование зондирующих пучков с длинами волн 457 и 532 нм, а также на более широкий диапазон изменения интенсивности для излучения с $\lambda = 632.8$ нм.

Для реализации электрооптической дифракции Брэгга в первый порядок (Рис. 1) к РДС с помощью механически прижимаемых медных электродов прикладывалось внешнее постоянное поле от источника напряжения, включаемое тумблером через резистор 1 кОм.

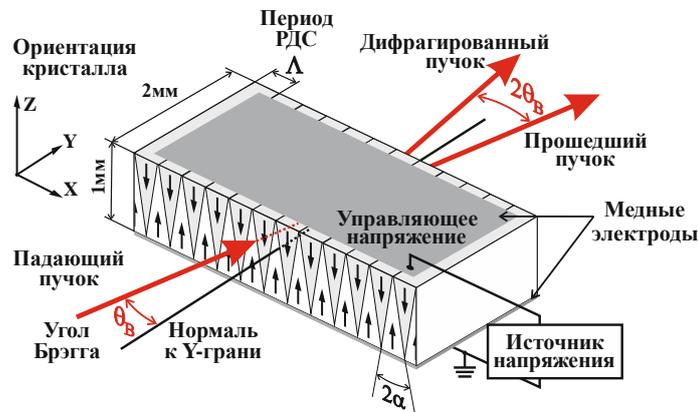


Рисунок 1. Схема электрооптической дифракции Брэгга на РДС с наклонными доменными стенками в 5%MgO:LiNbO₃.

Используемые гауссовы лазерные пучки, интенсивность которых ослаблялась светофильтрами до необходимых значений, фокусировались примерно в середину кристалла сферической линзой с фокусным расстоянием 350 мм. Положение перетяжки пучка по оси Z определялось без внешнего поля, исходя из симметрии первого брэгговского дифракционного максимума, расщепленного на две части вследствие дифракции на двух системах параллельных доменных стенок (Рис. 1), рассмотренной ранее в [9]. В отсутствие внешнего поля имела место дифракция Брэгга на доменных стенках РДС с эффективностью $\eta_{dw} = 0.012, 0.020$ и 0.022 для $\lambda = 632.8, 532$ и 457 нм.

Включение напряжения приводило к изменениям интенсивности дифрагированного пучка $I(t)$, которые регистрировались цифровым осциллографом TBS 1152. Дифракционная эффективность примерно за 25 нс достигала максимума, а далее имела место её медленная релаксация к исходной величине η_{dw} . Скорость релаксации уменьшалась как с уменьшением интенсивности зондирующего пучка I_0 , так и с увеличением длины волны.

Анализ релаксационных зависимостей показал, что динамика электрического поля в засвечиваемой области РДС может быть удовлетворительно описана функцией:

$$E(t, I_0, \lambda) = E_m(\lambda) \exp \left\{ -a_E(I_0, \lambda) \ln [1 + b_E(I_0, \lambda)t] \right\}, \quad (1)$$

Из (1) следует, что чисто экспоненциальный (максвелловский) характер релаксации со скоростью $\gamma_0(I_0, \lambda) = a_E(I_0, \lambda)b_E(I_0, \lambda)$ наблюдается на начальном участке, при $b_E t \ll 1$. Причину релаксации можно связать с экранировкой внешнего поля вследствие вызываемого им перераспределения зарядов в области проводящих наклонных доменных стенок [10], с усредненной по периоду РДС эффективной проводимостью, определяемой как $\sigma_{eff}(I_0, \lambda) = \varepsilon_{33}\gamma_0(I_0, \lambda)$, где ε_{33} – статическая диэлектрическая проницаемость LN.

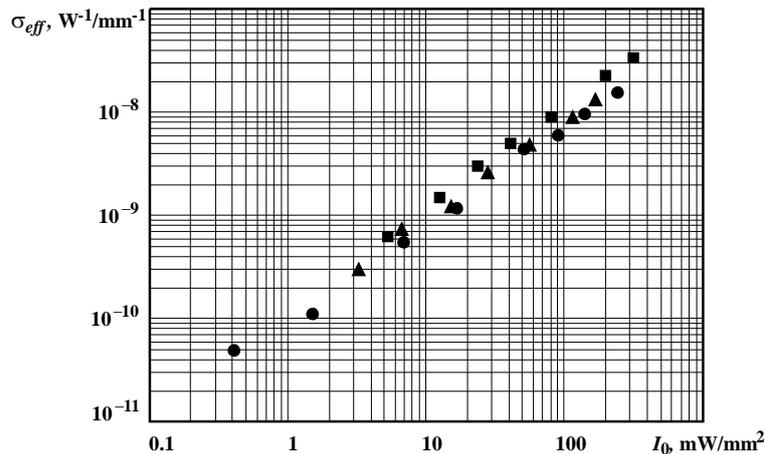


Рисунок 2. Зависимости усредненной по периоду Λ фотоиндуцированной проводимости РДС от пиковой интенсивности зондирующего пучка с длинами волн ■ - 457 нм, ▲ - 532 нм, ● - 632.8 нм.

Таким образом, при дифракции Брэгга на РДС с доменными стенками, имеющими наклон к полярной оси, приложение внешнего поля вначале приводит к быстрому увеличению эффективности, с последующей её медленной релаксацией. Скорость релаксации растет с укорочением длины волны в диапазоне от 457 до 632.8 нм, и линейно связана с интенсивностью зондирующего пучка. Особенности релаксации можно связать с изменением проводимости наклонных доменных стенок РДС. Перераспределение зарядов по ним приводит к экранировке внешнего поля в освещенной области, вызывая уменьшение электрооптического вклада в дифракцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-29-14046-офи_м) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания на 2020–2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

1. P. Ferraro, S. Grilli, P. DeNatale, *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications* (Springer, 2014).
2. M. Yamada, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4010 (2000).
3. J.A. Abernethy, C.B.E. Gawith, R.W. Eason, P.G.R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2514 (2002).
4. T. Inoue, T. Suhara, *IEEE Photon. Technol. Letts.* **23**, 1252 (2011).
5. I. Mhaouech, V. Coda, G. Montemezzani, M. Chauvet, L. Guilbert, *Opt. Lett.* **41**, 4174 (2016).
6. S.M. Shandarov, E.N. Savchenkov, M.V. Borodin, et al., *Ferroelectrics* **542**, 58 (2019).
7. P.S. Bednyakov, B.I. Sturman, T. Sluka, et al., *NPJ Computational Materials* **4**, 65 (2018).
8. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 092901 (2019).
9. Е.Н. Савченков, С.М. Шандаров, С.В. Смирнов и др., *Письма в ЖЭТФ* **110**, 165 (2019).
10. Е.Н. Савченков, А.В. Дубиков, А.Е. Шараева и др., *Письма в ЖЭТФ* **112**, 644 (2020).

Эволюция доменной структуры при локальном переключении поляризации в монокристаллах триглицинсульфата

А. П. Турыгин¹, М. С. Кособоков¹, О. М. Голицына², С. Н. Дрождин², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет УрФУ, 620000, Екатеринбург, Россия

²Воронежский Государственный Университет, Университетская пл. 1, Воронеж, 394000. anton.turygin@urfu.ru

Триглицинсульфат (ТГС) является классическим водородсодержащим сегнетоэлектрическим материалом, который обладает высоким значением пирозлектрического коэффициента и широко используется для создания высокочувствительных инфракрасных приемников и детекторов [1,2]. ТГС представляет собой одноосный сегнетоэлектрик с моноклинной симметрией и сравнительно низкой температурой Кюри $T_C \approx 49^\circ\text{C}$. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе пространственная группа меняется с $P2_1/m$ на полярную $P2_1$, а возникающая спонтанная поляризация P_s ориентирована вдоль оси b . Наличие плоскости спайности, перпендикулярной полярной оси, позволяет подготовить образцы с атомарно гладкой поверхностью достаточно большой площади для исследований с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Недавно исследовалось локальное переключение поляризации проводящим зондом СЗМ [3–5]. Было выявлено формирование самоорганизованных субмикронных доменов в результате взаимодействия связанных зарядов и подвижных ионов на поверхности и сильной анизотропии кристалла [5]. Однако, рост изолированных доменов при локальном переключении поляризации до сих пор детально не исследован.

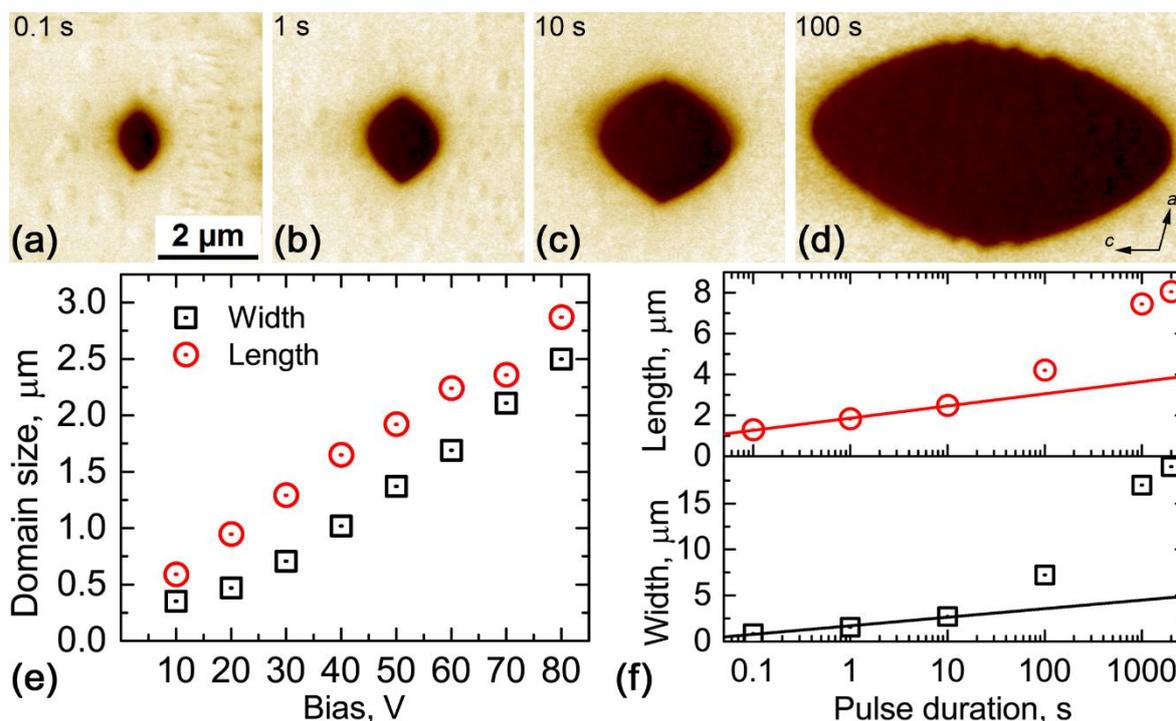


Рисунок 1. СМПО-изображения доменов после приложения импульса амплитудой 50 В и длительностью: (a) 0,1 с, (b) 10 с, (c) 100 с, и (d) 1000 с. Зависимости размеров домена от (d) напряжения (длительность 1 с) и (e) длительности (амплитуда 50 В).

Исследуемые кристаллы TGS были выращены на кафедре экспериментальной физики Воронежского Госуниверситета методом регулируемого понижения температуры от $66,6$ до $39,2^\circ\text{C}$ (с фазовым переходом в процессе роста) из трижды перекристаллизованной соли. Образцы для измерений размерами $5 \times 4 \times 0,5$ мм³ изготавливались раскалыванием по

плоскости спайности (010) бруска, вырезанного из пирамиды роста (110). Локальное переключение поляризации и визуализация доменной структуры производились методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) при помощи сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D. Для экспериментов использовались зондовые датчики NSC18 с титаново-платиновым проводящим покрытием (MikroMash, Эстония) с радиусом закругления зонда $R_{tip} = 35$ нм, резонансной частотой $f = 70$ kHz и жесткостью $k = 3,5$ Н/м. Сканирование производилось в режиме DART (Dual AC resonance tracking) с амплитудой модулирующего напряжения 0,5 В. Переключение производилось приложением одиночных прямоугольных переключающих импульсов длительностью от 0,1 до 2000 с и амплитудой от 10 до 80 В. Перед проведением локального переключения образцы выдерживались в течение 1 часа при 65°C и исследуемая область монодоменизировалась. Переключение производилось при комнатной температуре в атмосфере сухого азота.

Переключение приводит к формированию линзовидных доменов для импульсов длительностью менее 100 с (Рис. 1а-с). Ширина (вдоль направления c) и длина домена (перпендикулярно направлению c) линейно зависят от напряжения, как и в ниобате лития (LN) и танталате лития (LT) [6]. Вместе с тем существенно увеличивается отношение ширины к длине. Для импульсов длительностью более 10 с домены приобретают эллиптическую форму и наблюдается значительное обратное переключение (Рис. 1d) после окончания импульса.

Типичная для LN и LT логарифмическая зависимость размеров доменов от длительности импульса наблюдается только для линзовидных доменов, а для эллиптических доменов эта зависимость не выполняется (Рис. 3f).

Скорость доменной стенки рассчитывалась как производная зависимости размера домена от длительности импульса. Поле, создаваемое зондом СЗМ, рассчитывалось с помощью COMSOL. Полевая зависимость скорости доменной стенки для ширины домена подчиняется активационному закону:

$$v(E) = v_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{E - E_b}\right) \quad (1)$$

где $E_{ac} = 1,7$ кВ/мм - поле активации, $E_b = -0,2$ кВ/мм - поле смещения, $v_{\infty} = 0,85$ мкм/с - максимальная скорость стенки.

Полученные результаты представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов доменной инженерии.

При проведении исследований использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 19-12-00210).

1. R.V. Lal and A.K. Vatra, *Ferroelectrics* **142**, 51 (1993).
2. P.J. Lock, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 390 (1971).
3. H. Ma et al, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1600038 (2016).
4. H. Ma et al., *Appl. Phys. Lett.* **112**, 162903 (2018).
5. H. Ma et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 40911 (2018).
6. A. Agronin et al, *J. Appl. Phys.* **99**, 104102 (2006).

Формирование квазирегулярных доменных структур в результате лазерного сканирования кристаллов танталата лития

М.С. Кособоков, А.В. Макаев, Д.К. Кузнецов, В.Я. Шур

Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: mihail.kosobokov@urfu.ru

Одноосный сегнетоэлектрик танталат лития LiTaO_3 (ЛТ), благодаря сочетанию уникальных характеристик, широко применяется в электрооптических, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических и пироэлектрических устройствах [1-3]. ЛТ является одним из наиболее популярных материалов для реализации методов доменной инженерии, в частности, для создания преобразователей частоты лазерного излучения с высокой эффективностью [4-7]. Традиционное создание регулярной доменной структуры приложением неоднородного электрического поля с помощью системы полосовых электродов не позволяет получать субмикронные и нанометровые периоды. Благодаря выдающимся пироэлектрическим свойствам ЛТ может использоваться при создании генераторов сверхсильных электростатических полей с заданным пространственным распределением для применений в микрофлюидике и биоинженерии [8]. Создание квазирегулярных доменных структур позволяет локально уменьшать величину пироэлектрического поля и управлять его пространственным распределением, что может быть использовано для создания пироэлектрических источников рентгеновского излучения [9] и генераторов пиколитровых капель жидкости [8]. Одним из простых методов создания квазирегулярных микро- и нанодоменных структур является многократное локальное импульсное лазерное облучение [10-12]. В кристаллах ниобата лития нами были выявлены два типа эволюции доменных структур под действием пироэлектрического поля: 1) рост и ветвление доменных лучей [10,11] и 2) формирование квазирегулярных цепей изолированных доменов [12].

В работе исследовалось формирование доменных структур при импульсном облучении монодоменных пластин ЛТ конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Для облучения использовалась лазерная установка VLS3.50, Universal Laser System ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, 40 W) с Гауссовым распределением плотности энергии. Излучение фокусировалось ZnSe линзой на полярные поверхности с FWHM в облучаемой зоне около 0,25 мм и плотностью мощности в центре около 110 Вт/мм^2 . Сканирование реализовано линейным перемещением образца со скоростью около 2,5 м/с. Многократное сканирование проводилось по одной линии и при ее смещении на 5 мкм. Интервал между последовательными сканированиями составлял 20 с, что обеспечивало восстановление комнатной температуры образца.

Для визуализации статической доменной структуры использовалось химическое травление в HF кислоте в течение 25 минут. Поверхностный рельеф, соответствующий доменной структуре, был визуализирован оптическим микроскопом Olympus VX51 в отражённом свете с субмикронным разрешением и сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) Auriga CrossBeam Workstation с разрешением около 2 нм. Для компенсации поверхностного заряда перед СЭМ визуализацией исследуемая поверхность покрывалась слоем меди толщиной 20 нм.

В работе представлены результаты использования многократного сканирования ИК лазером для получения квазирегулярной доменной структуры в пластинах ЛТ. Изучена эволюция с увеличением количества импульсов (N) самоорганизованной структуры, состоящей из круглых нанодоменов на Z^+ полярной поверхности (Рис.1).

Выявлены 4 стадии эволюции доменной структуры с ростом количества импульсов:

1) Образование полосовых доменов после первого сканирования монодоменного образца (Рис.1а).

2) Превращение полосовых доменов в квазирегулярные цепи круглых изолированных доменов после второго и третьего сканирования (Рис.1b), детально исследованное в [АМ].

3) Увеличение количества и размеров круглых доменов при $5 < N < 40$ (Рис.1 c) с линейной зависимостью радиуса доменов от N . Круглая форма доменов обусловлена особенностью переключения при повышенных температурах ($T > 200$ °C) [13].

4) Уменьшение количества доменов и их упорядочение при $N > 40$ (Рис.1 d). При этом радиус доменов линейно зависит от N , доля переключённой области не изменяется, а количество доменов уменьшается. То есть, рост доменов сопровождается поглощением маленьких при слиянии с большими. Взаимодействие больших доменов приводит к упорядочению доменной структуры, определенному из параметров автокорреляционной функции.

Методом конечных элементов проведено компьютерное моделирование зависимости от времени пространственного распределения температуры и пирозлектрического поля. Для объяснения процесса упорядочения доменной структуры проведено моделирование роста полосовых доменов в пространственно неоднородном пирозлектрическом поле.

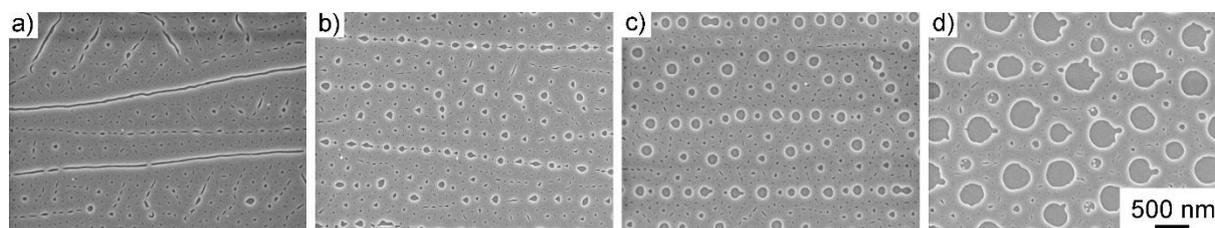


Рисунок 1. СЭМ изображения доменных структур в центре облучённой зоны, полученных в результате сканирования Z+ полярной поверхности: (a) $N = 1$, (b) $N = 2$, (c) $N = 4$, (d) $N = 80$. Доменная структура выявлена селективным химическим травлением.

Полученные результаты представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов доменной инженерии в кристаллах ЛТ.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №19-12-00210).

1. R.T. Denton, *J. Appl. Phys.* **38**, 1611 (1967).
2. A. Glass, *Phys. Rev.* **172**, 564 (1968).
3. V.Ya. Shur, in *Advanced Piezoelectric Material Science and Technology* (Woodhead Publishing Ltd.), 204 (2010).
4. V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, V.L. Kozhevnikov, A.P. Chernykh, K. Terabe, K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3146 (2001).
5. M. Lazoul, A. Boudrioua, L.M. Simohamed, A. Fischer, L.H. Peng, *Opt. Lett.* **38**, 3892 (2013).
6. A.C. Busacca, E.D. Asaro, A. Pasquazi, S. Stivala, G. Assanto, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121117 (2008).
7. A. Aadhi, N. Apurv Chaitanya, M.V. Jabir, R.P. Singh, G.K. Samanta, *Opt. Lett.* **40**, 33 (2015).
8. E.A. Mingaliev, D.V. Zorikhin, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics*, **476**, 156 (2015).
9. V.A. Andrianov, A.L. Erzinkian, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, *AIP Adv.*, **7**, 115313 (2017).
10. V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, *Ferroelectrics*, **560**, 79 (2020).
11. V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, A.V. Makaev, *J. Appl. Phys.* **127**, 094103 (2020).
12. *Acta Materialia*, in press (2021).
13. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, D.S. Chezganov, A.I. Lobov, I.S. Baturin, M.M. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242903 (2013).

Формирование широкой доменной границы при локальном облучении электронным и ионным пучками в монокристаллах ниобата бария-стронция

В.А. Шихова¹, А.С. Нураева¹, Д.С. Чезганов¹, Е.А. Пашнина¹, М.С. Небогатиков¹,
Е.Д. Грешняков¹, А.П. Турыгин¹, В.А. Аникин¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия

vera@urfu.ru

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

Было исследовано формирование широкой доменной границы при локальном переключении поляризации в результате облучения пучком электронов и ионов средних энергий в монокристаллах ниобата бария-стронция (SBN) с исходной лабиринтовой нанодоменной структурой [1, 2]. Использовались пять режимов облучения: (1) точечное дискретное облучение с расстоянием между точками более 100 мкм; (2) матричное дискретное облучение матрицами из точек 3×3 и 5×5 при расстоянии между точками 7 и 15 мкм; (3) непрерывное облучение полосами с периодом 7 мкм; (4) непрерывное облучение квадратов размером 50×50 мкм²; (5) линейное облучение для создания доменов сложной формы по заданному шаблону. Полосовое облучение проводилось вдоль кристаллографических осей Y, X и под 45° к Y. Доменные структуры визуализировались на поверхности кристаллов с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния [3] и генерация второй гармоники по типу Черенкова [4] использовались для визуализации доменов в объеме кристаллов.

В результате точечного облучения электронным и ионным пучками формировались изолированные домены круглой формы, окруженные кольцевой частично переключенной областью с субмикронной лабиринтовой доменной структурой - широкой доменной границей (ШДГ) (Рис. 1а). Для характеристики ШДГ была рассчитана зависимость усредненной поляризации от расстояния от точки облучения (Рис. 1б) и получена дозовая зависимость ширины ШДГ (Рис. 1в). Формирование ШДГ для переключения из полидоменного состояния электронным и ионным пучками происходит при воздействии неоднородного электрического поля, таким образом ШДГ представляет собой область со значением полярной компоненты электрического поля между пороговыми полями для полного и частичного переключения.

С помощью модели точечных зарядов было рассчитано пространственное распределение Z-компоненты электрического поля, создаваемого инжектированным зарядом в объеме кристалла [5]. Величина поля вблизи облучаемой поверхности уменьшается при удалении от точки облучения, что качественно совпадает с образованием вокруг полностью переключенного домена области с частичным переключением.

Изотропный рост (круглая форма) доменов обусловлен генерацией ступеней на доменной стенке в результате слияния с исходными изолированными нанодоменами. Площадь изолированных доменов, сформированных при облучении электронным пучком пропорциональна дозе облучения. При матричном облучении наблюдалось насыщение зависимости площади доменов от дозы, обусловленное взаимодействием сближающихся доменных стенок. При облучении ионным пучком с высокой дозой и небольшим расстоянием между точками в матрице форма доменов искажалась. Площадь доменов, полученных в результате облучения ионным пучком, пропорциональна дозе облучения и не зависит от расстояния между точками. Кроме того, для облучения ионным пучком была определена зависимость переключенного заряда от дозы облучения и получено, что эта зависимость носит линейный характер с наклоном 0,7. Этот факт подтверждает определяющую роль инжектированных ионов в экранировании деполяризующего поля.

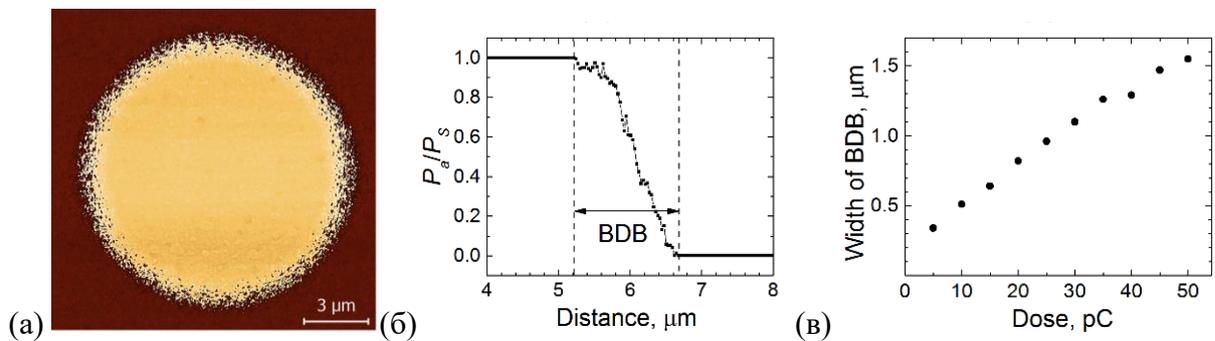


Рисунок 1. (а) СМПО изображение изолированного домена с ШДГ при точечном облучении ионным пучком. Доза 45 пКл. Сигнал - фаза. (б) Нормированная средняя поляризация P_a/P_s в зависимости от расстояния от облучаемой точки, вычисленная для а. (в) Зависимость ширины ШДГ от дозы.

При полосовом облучении формировалась периодическая полосовая доменная структура с ШДГ. Ширина доменов линейно увеличивалась при увеличении дозы облучения с насыщением при высоких дозах. Одинаковая ширина доменов при облучении вдоль Y и X кристаллографических направлений обусловлена симметрией кристалла C_{4v} . Минимальное расстояние между стенками соседних доменов, созданных полосовым облучением электронным пучком под углом 45° к Y, заметно больше, чем вдоль Y. При облучении ионным пучком минимальное расстояние было одинаковым для полос, ориентированных вдоль Y, и под 45° к Y направлению.

При визуализации доменов, сформированных в результате точечного облучения, в объеме кристалла было обнаружено, что вблизи поверхности (до 25 мкм) радиус домена практически постоянен, с глубиной наблюдалось уменьшение радиуса домена и увеличением ширины ШДГ. Частичное переключение наблюдалось намного глубже (до 75 мкм при облучении электронным пучком и до 290 мкм при облучении ионным пучком). Наблюдаемая доменная структура в объеме согласуется с расчетным пространственным распределением полярной компоненты электрического поля. Глубина полосовых доменов достигала 90 мкм при облучении электронным пучком и 100 мкм при облучении ионным пучком. Наблюдалось слияние доменов в объеме при облучении ионным пучком как точечного при небольшом расстоянии между доменами, так и полосового с высокой дозой.

Наблюдаемый изотропный рост доменов может представлять интерес для создания доменных структур сложной геометрии. Используя линейное облучение, получены полосовые домены, ориентированные в произвольном направлении, и домены произвольной формы. Оптимизация доз облучения позволила создавать сквозные квадратные монодоменные области.

Выявлено качественное различие между ростом доменов в монодоменном и полидоменном кристаллах. В полидоменном кристалле генерация ступенек на стенках является результатом слияния стенок с нанодоменами, причем рост домена на любой глубине определяется пространственным распределением приложенного поля в объеме. Такой механизм роста доменов ограничивает глубину изолированных доменов и приводит к образованию ШДГ перед движущейся доменной стенкой. Полученный эффект может быть использован для создания в полидоменных кристаллах трехмерных доменов (3D-доменная инженерия) и доменных структур произвольной формы для управляемых дифракционных оптических элементов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10160). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. D.S. Chezganov et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.*, **67** (1), 191-196 (2020).
2. V.A. Shikhova et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.*, **68** (8), 2824-2831 (2021).
3. P.S. Zelenovskiy et al., *Ferroelectrics*, **439** (1), 33-39 (2012).
4. Y. Sheng et al., *Opt. Express*, **18** (16), 16539-16545 (2010).
5. E.J. Mele, *Am. J. Phys.*, **69** (5), 557-562 (2001).

Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца

А.Д. Ушаков¹, Q. Hu², X. Liu², Z. Xu², X. Wei², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
bddah@ya.ru

²Лаборатория исследования электронных материалов, Ключевая лаборатория Министерства образования и Международный центр диэлектрических исследований, Сианьский транспортный университет, 710049 Сиань, Китай

В настоящее время из пьезоэлектрических материалов изготавливают большинство электромеханических устройств: преобразователи, датчики и актюаторы, которые широко используют для неразрушающего контроля, медицинской диагностики и терапии, связи и подводной акустики. Электромеханические свойства пьезоэлектрических материалов являются определяющими факторами для работы этих устройств. Для дальнейшего улучшения характеристик пьезоэлектрических материалов необходимо проведение комплексных экспериментальных и теоретических исследований.

За последние два десятилетия монокристаллы релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) привлекли большое внимание научного сообщества, благодаря рекордным пьезоэлектрическим коэффициентам ($d_{33} > 2000$ пм/В) [1]. Недавно было показано, пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов PMN-PT ромбоэдрической фазы, вырезанных перпендикулярно [001], могут быть значительно увеличены переключением переменным электрическим полем, что позволило повысить эффективность электромеханического преобразования [2]. Предполагалось, что улучшение пьезоэлектрических характеристик связано с увеличением размера доменов.

Одной из важнейших прикладных задач является доменная инженерия - создание в сегнетоэлектрических кристаллах стабильных доменных структур заданной геометрии. Обычно такие структуры создают приложением неоднородного электрического поля с помощью соответствующей структуры электродов. Однако, недостаточное исследование особенностей эволюции доменной структуры при переключении поляризации в кристаллах PMN-PT различных фаз затрудняет решение этих проблем.

В работе впервые с использованием *in situ* оптической визуализации и одновременной регистрации тока переключения систематически экспериментально исследована эволюция доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах PMN-PT различных составов и фаз при приложении электрического поля вдоль полярных и неполярных осей. Было показано, что:

1) Переключение поляризации вдоль полярных осей в монодоменных образцах PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз сопровождается тремя конкурирующими процессами эволюции доменной структуры: (1) ростом *a*-доменов, (2) образованием нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *a*-доменов и (3) ростом *c*-доменов [3, 4].

2) В монокристаллах PMN-PT тетрагональной фазы основной пик тока переключения обусловлен ростом *c*-доменов. Анализ формы тока переключения с использованием модифицированного подхода Колмогорова-Аврами [5] выявил изменение размерности роста доменов, обусловленное переключением в конечном объеме [3].

3) Формирование «двойных» и «тройных» петель диэлектрического гистерезиса в релаксорной фазе в образцах PMN-PT ромбоэдрической фазы при переключении электрическим полем, направленным вдоль [111], объясняется влиянием деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах [6].

Уточнение нестехиометрических коэффициентов x и y для перовскитовых соединений $A'_{1-x}A''_x B'_{1-y}B''_y O_3$

Д.И. Рудский, А.Р. Лебединская, А.А. Бабенко, А.Х. Сохиев, Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская
Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
agrudskaya@sfedu.ru

Известно, что замещение атомных позиций типа A и B в перовскитовой структуре с общей формулой ABO_3 допускает нестехиометрию их заселенности. В Mn-содержащих оксидных перовскитах в общем случае возможен дефицит как атомов типа A , так и кислорода [1]. Важнейшим элементом исследований нестехиометрических составов является достоверное определение истинного состава изучаемых объектов.

Используя, кристаллографический метод оценки параметров нестехиометрии x и y в составе $La_{1-x}Mn^{3+}_{1-y}Mn^{4+}_yO_3$, основанный на анализе упругих межатомных связей в модели ионных взаимодействий [2], мы оценили содержание ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в твердых растворах $La_{1-x}Ca_xMn^{3+}_{1-y}Mn^{4+}_yO_3$ с $x = 0,3; 0,5; 0,7$, приготовленных нами методами сорбции, совместного осаждения и традиционным методом твердофазных реакций.

Используя формулу из [2], зависимости среднего параметра приведенной перовскитовой ячейки a от нестехиометрических коэффициентов x и y , длин межатомных связей, коэффициентов жесткости связей и условие электронейтральности построена теоретическая и экспериментальная зависимости среднего параметра перовскитовой ячейки $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ от концентрации ионов Mn^{4+} $a = y(Mn^{4+})$: $a_{теор.} = 3.95 - 0.2x$, $a_{эксп.} = 3.91 - 0.2x$. Используя эти зависимости, мы оценили концентрацию ионов Mn^{4+} в твердых растворах, приготовленных влажными и традиционным методами. Установлено, что в твердых растворах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ содержание ионов Mn^{4+} не соответствует концентрации ионов Ca^{2+} , как это следовало бы в предположении стехиометрии. По-видимому, в твердых растворах происходит частичная компенсация дефицита заряда в позиции A . Тогда уточненная химическая формула изученных соединений, определенная кристаллографическими методами, имеет следующий вид.

Твердофазный синтез: $La_{0.97}Mn^{3+}_{0.91}Mn^{4+}_{0.09}O_3$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.80}Ca^{2+}_{0.11}Y_{0.09}Mn^{3+}_{0.91}Mn^{4+}_{0.09}O_{2.85}$ ($x = 0,125$) [4], $La^{3+}_{0.57}Ca^{2+}_{0.24}Y_{0.19}Mn^{3+}_{0.81}Mn^{4+}_{0.19}O_{2.90}$ ($x = 0,3$) [4], $La^{3+}_{0.37}Ca^{2+}_{0.37}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.83}Mn^{4+}_{0.27}O_{2.56}$ ($x = 0,5$) [4].

Сорбция: $La^{3+}_{0.96}Mn^{3+}_{0.88}Mn^{4+}_{0.12}O_3$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.65}Ca^{2+}_{0.28}Y_{0.07}Mn^{3+}_{0.93}Mn^{4+}_{0.07}O_{2.79}$ ($x = 0,3$), $La^{3+}_{0.39}Ca^{2+}_{0.39}Y_{0.23}Mn^{3+}_{0.87}Mn^{4+}_{0.23}O_{2.58}$ ($x = 0,5$), $La^{3+}_{0.22}Ca^{2+}_{0.52}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.84}Mn^{4+}_{0.26}O_{2.48}$ ($x = 0,7$).

Совместное осаждение гидроксидов: $La^{3+}_{0.96}Mn^{3+}_{0.89}Mn^{4+}_{0.11}O_3^*$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.54}Ca^{2+}_{0.23}Y_{0.23}Mn^{3+}_{0.77}Mn^{4+}_{0.23}O_{2.66}$ ($x = 0,3$), $La^{3+}_{0.37}Ca^{2+}_{0.37}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.74}Mn^{4+}_{0.26}O_{2.56}$ ($x = 0,5$), $La^{3+}_{0.17}Ca^{2+}_{0.39}Y_{0.45}Mn^{3+}_{0.55}Mn^{4+}_{0.45}O_{2.36}$ ($x = 0,7$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).

1. Е.Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество* (М.: Атомиздат), 248 с (1972).
2. А.Г. Рудская, *Особенности структур и фазовых переходов Mn-содержащих и родственных перовскитов.* – Диссертация докт. физ.-мат. наук, 355 с (2017).
3. А.Г. Рудская, М.П. Власенко, С.В. Чаговец, А.В. Назаренко, П.Ю. Тесленко, А.Г. Разумная, Н.Б. Кофанова, М.Ф. Куприянов, *Инженерный вестник Дона* **25**, 2 (2013).
4. А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, М.Ф. Куприянов, Б.С. Кульбужев, *Научные ведомости, серия Физико-математические науки, Белгородский государственный университет* **2(22)**, 11 (2005).

Оптическое управление состояниями областей фазового расслоения, формирующихся в мультиферроиках $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ за счет самоорганизации

Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина

Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: khannanov@mail.ioffe.ru

RMn_2O_5 (где R – редкоземельные ионы) являются мультиферроиками, в которых магнитное упорядочение с $T_N \approx 40-45$ К индуцирует сегнетоэлектрический порядок с $T_C \approx 30-35$ К. Они содержат одинаковое количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в слоях перпендикулярных оси с кристалла и при комнатной температуре имеют симметрию $P6_{3m}$. Конечная вероятность туннелирования электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} (двойной обмен) приводит к появлению наноскопических областей фазового расслоения, занимающих малый объем кристалла.

Немагнитные ионы Eu^{3+} (основное состояние 7F_0) слабо влияют на состояние ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Равновесное состояние областей фазового расслоения формируется при балансе сильных взаимодействий: двойного обмена (с энергией $E \approx 0.3$ eV), эффекта Яна-Теллера ($E \approx 0.8$ eV) и Кулоновского отталкивания ($E \approx 1$ eV), что обеспечивает существование областей фазового расслоения до температур, выше комнатной. Эти области обладают взаимосвязанными магнитным и электрическим полярным упорядочениями и представляют собой полупроводниковые гетероструктуры. Слои этих гетероструктур являются ферромагнитными и содержащими пары ионов $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$, а также перезаряжающие их электроны в различных соотношениях. Измерение параметров ферромагнитных резонансов от отдельных слоев гетероструктур, позволяет судить о состояниях слоев и всей гетероструктуры. В $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ частичное замещение Eu^{3+} ионами Ce^{4+} увеличивает концентрацию гетероструктур.

В настоящей работе исследовалось влияние оптической накачки на свойства гетероструктур в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Оптическая накачка изменяет соотношение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в отдельных слоях гетероструктур, изменяя баланс указанных выше взаимодействий и, соответственно, их магнитные и электрические полярные свойства. Равновесные состояния областей фазового расслоения как до, так и после оптической накачки устанавливается при циклировании магнитного поля. Усиление или ослабление магнитного поля приводит к увеличению или уменьшению количества ферромагнитно ориентированных пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно, что позволяет влиять на двойной обмен. При релаксации оптического возбуждения преимущественно заселяются электронами слои с более глубокими ямами, увеличивая в этих слоях концентрацию Ян-Теллеровских ионов Mn^{3+} и усиливая Ян-Теллеровское взаимодействие. При этом изменяется и Кулоновское отталкивание электронов. Таким образом, в результате оптической накачки изменяется баланс взаимодействий и состояния гетероструктур. При более мощной оптической накачке удается получить гетероструктуры, существующие до более высокой температуры, чем до накачки [1].

1. Е.И. Головенчиц, Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина, *Письма в ЖЭТФ* **111**(12), 826 (2020).

О возможности существования магнетоэлектрического эффекта в малых магнитных частицах

Т.С. Шапошникова, Р.Ф. Мамин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия
e-mail: t_shap@kfti.knc.ru

Магнетоэлектрический эффект (МЭ), т.е. возникновение намагниченности при приложении электрического поля или возникновение поляризации при приложении магнитного поля, впервые был предложен Пьером Кюри. Этот эффект изучался в 60-70 годы двадцатого века [1], но, так как, во-первых, он наблюдался только при низких температурах и, во-вторых, возникающие намагниченность и поляризация были малы по абсолютной величине, то практическое применение магнетоэлектрического эффекта было затруднено. В последние годы были синтезированы новые материалы с более привлекательными с практической точки зрения характеристиками (более высокими температурами существования эффекта, большими значениями намагниченности и поляризации и т.д.) [2,3]. Кроме того, в последнее время были синтезированы высококачественные гетероструктуры и композиционные материалы, в которых также был обнаружен МЭ [4].

Магнетоэлектрический эффект часто наблюдается в мультиферроиках, например, в некоторых манганитах, борацитах и гексаферритах [3]. Зарядовое и фазовое расслоение в таких материалах вблизи фазового перехода приводит к образованию малых ограниченных областей с магнитным порядком. Неоднородное магнитное упорядочение в этих областях, а также наличие границы между фазами может приводить к магнетоэлектрическому отклику. Подобный механизм появления поляризации наблюдается в доменных стенках в магнитоупорядоченных материалах. В настоящей работе мы рассматриваем возможность возникновения электрической поляризации в малых шарообразных магнитных частицах, находящихся в парамагнитной матрице.

Неоднородное вихревое распределение намагниченности и связанной с ней неоднородной электрической поляризации в таких малых магнитных частицах было получено нами ранее в рамках феноменологической модели [5]. Микроскопический механизм магнетоэлектрического эффекта обусловлен взаимодействием Дзялошинского-Мории [6,7]. Конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой нанообластей. В рамках настоящего доклада будет определена область существования таких состояний.

1. Т.Н. О’Dell, *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media* (North-Holland, Amsterdam) (1970).
2. N.A. Spaldin, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).
3. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16046 (2016).
4. Z. Zhou, S. Zhao, Y. Gao, et al., *Sci. Rep.* **6**, 20450 (2016).
5. Т.С. Шапошникова, Р.Ф. Мамин, *Ferroelectrics* **576**, 62 (2021).
6. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 81 (1960).
7. Т. Моря, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).

Мессбауэровские наблюдения магнитного фазового перехода в твердых растворах $x\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0 \div 1.0$)

А.С. Камзин¹, Е.П. Смирнова¹, В.Г. Семенов², Н.В. Зайцева¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Композиты, объединяющие материалы, обладающие магнитотвердыми и магнитомягкими, или сегнетоэлектрическими и ферро-/антиферромагнитными свойствами, являются предметом интенсивных исследований в связи с их потенциальным применением в новых типах устройств.

В данной работе представлены результаты систематических мессбауэровских исследований эволюции магнитного фазового перехода в твердых растворах $x\text{BiFeO}_3(1-x)\text{SrTiO}_3$ сегнето-антиферромагнитного BiFeO_3 и параэлектрического перовскита SrTiO_3 при варьировании x от 0.1 до 1.0 (с шагом 0.1). Интерес к системе твердых растворов $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ (BFO-STO) вызван тем, что при комнатной температуре было обнаружено возникновение магнитных свойств при $0.7 \leq x \leq 0.9$ [2] и был сделан вывод, что в системе $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ при $x > 0.6$ возникает AFM-переход [3].

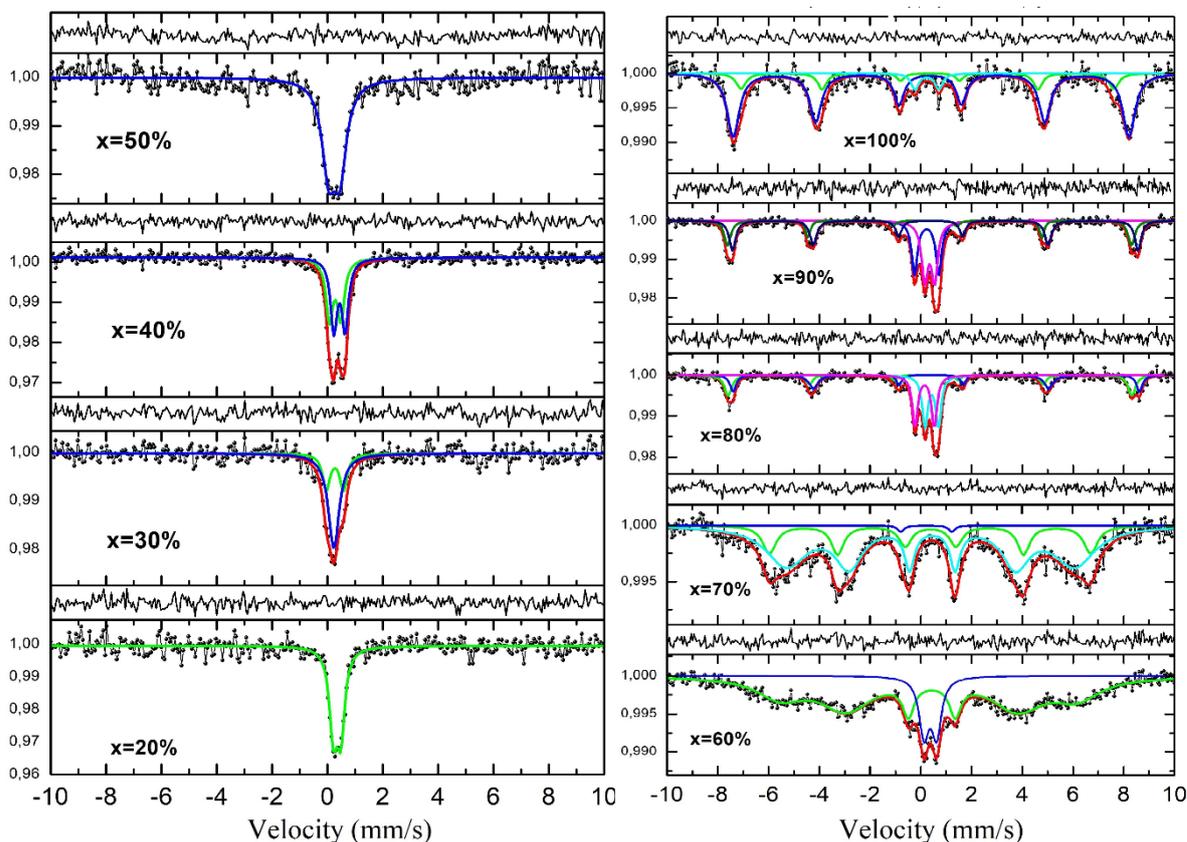


Рисунок 1. Мессбауэровские спектры твердых растворов $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0 \div 1.0$).

Экспериментальные мессбауэровские спектры (МС) системы твердых растворов $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$, представленные на Рисунке 1, были обработаны математически с использованием специализированной программы. На основании рассчитанных из МС положений линий поглощения были получены величины параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ), а именно: квадрупольных расщеплений (QS), изомерных сдвигов (IS) и эффективных магнитных полей (H_{eff}). Как видно на Рисунке 1, а также анализ параметров СТВ показал, что при содержании в твердом растворе $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ от 20% до 40% сегнето-антиферромагнитного BiFeO_3 , на МС наблюдаются только синглет или

дублет, указывающие на парамагнитное состояние твердого раствора в данной области содержания BiFeO_3 . Когда в твердом растворе количество BiFeO_3 достигает 50%, на МС спектре появляются линии зеемановского расщепления небольшой интенсивности. По мере увеличения содержания BiFeO_3 интенсивности линий зеемановского расщепления повышаются, их ширины уменьшаются. Дальнейшее повышение количества BiFeO_3 от 80% в твердом растворе BFO-STO приводит к тому, что на МС наблюдаются четкие зеемановские линии, принадлежащие сегнето-антиферромагнитной фазе BiFeO_3 , на фоне которых наблюдаются линии, указывающие на присутствие парамагнитной фазы. При $x=1.0$ на спектрах наблюдаются линии сегнето-антиферромагнитной фазы BiFeO_3 [3] на фоне которых присутствуют линии парамагнитного дублета небольшой интенсивности ($\sim 5\%$).

Таким образом, в работе представлены прямые экспериментальные наблюдения эволюции магнитного фазового перехода в твердых растворах $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$.

1. А.С. Камзин, Р. Lampen-Kelley, М.Н. Phan. *ФТТ*, 56, 767 (2016).
2. A. Young Kim, Seung Ho Han, Jeong Seog Kim, Chae Cheon, *J. Korean. Cer. Soc.* **48**, 207 (2011).
3. Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, Н. Schmidt, М. Weihnacht, *ФТТ* **56**, 960 (2014).
4. V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, T. Gubaidulina, *J. Mater. Sci. Engineer.* **B4**, 302 (2014).

Исследование температурных свойств керамики $95.5\%AgNbO_3-4.5\%LiTaO_3$

С.Н. Крылова¹, А.С. Крылов¹, А.Н. Втюрин^{1, 2}, J. Li³, Y. Tian³, L. Jin³, X. Wei³

¹ИФ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

e-mail: slanky@iph.krasn.ru

²Сибирский Федеральный Университет, 660041 Красноярск, Россия

³Electronic Materials Research Laboratory & Intl. Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, 710049 Сиань, Китай

Ниобат серебра привлекает внимание в качестве сегнетоэлектрического материала, не содержащего свинец [1]. Изначально фаза комнатной температуры $AgNbO_3$ была определена как $Pbcm$ [2, 3]. Эта фаза является центросимметричной, однако при комнатной температуре материал является сегнетоэлектриком и не может обладать такой симметрией. Порошковая дифракция нейтронов при комнатной температуре показала, что эта фаза относится к нецентросимметричной пространственной группе $Pmc2_1$ [4, 5]. Керамика $AgNbO_3$ претерпевает последовательные температурные фазовые переходы [6, 7]. Легирование ионами Li^+ стабилизирует сегнетоэлектричество в $AgNbO_3$. Лей Чжао с соавторами показали, что улучшенные характеристики накопления энергии могут быть достигнуты в керамике $AgNbO_3$ путем допирования ионов тантала [8]. Ионы Li^+ частично замещают Ag^+ , а ионы Ta^{5+} частично замещают Nb^{5+} . В настоящее время обнаружено шесть температурных переходов в ниобате серебра. Параэлектрическая фаза $Pm3m$ наблюдается выше 852 К. Ниобат серебра находится в параэлектрической фазе $P4/mbm$ в интервале температур от 660 до 852 К. При температурах от 626 до 660 К ниобат серебра находится в параэлектрической фазе $Cmcm$. В интервале температур от 540 до 626 К наблюдается антисегнетоэлектрическая фаза $Pbcm$. Ниобат серебра находится в антисегнетоэлектрической фазе $Pbcm$ при температурах от 340 до 540 К. Ниже 340 К мнения относительно сегнетоэлектрической фазы ниобата серебра не совпадают. При этих температурах предлагаются фазы $Pbcm$ и $Pmc2_1$. Исследования диэлектрических свойств ниобата серебра свидетельствуют о шестом вероятном фазовом переходе при температуре 250 К. Мы предположили, что керамика $95,5\%AgNbO_3-4,5\%LiTaO_3$ [9] также может испытывать структурные фазовые переходы с понижением температуры. Поэтому была поставлена цель изучить возможные изменения спектров и структуры при охлаждении. Проведены температурные измерения в керамике $95,5\%AgNbO_3-4,5\%LiTaO_3$ в диапазоне от 10 до 415 К методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Выполнены расчеты спектров комбинационного рассеяния $AgNbO_3$. Определены температуры спектральных аномалий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-51-150001.

1. A. Kania, K. Roleder, M. Lukaszewski, *Ferroelectrics* **52**, 265 (1983).
2. В.Т. Matthias, J.P Remeika. *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1949).
3. Ph. Sciau, A. Kania, B. Dkhil, E. Suard, A. Ratuszna, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 2795 (2004).
4. R. Sano, D. Morikawa, K. Tsuda, D. Fu, M. Itoh, *Meeting abstracts of the physical society of Japan* **65**, 2, part 4, 916 (2010).
5. M. Yashima, S. Matsuyama, R. Sano, M. Itoh, K. Tsuda, and D. Fu, *Chem. Mater.* **23**, 1643 (2011).
6. M. Lukaszewski, M. Pavelczyk, J. Handerek, and A. Kania *Phase transitions* **3**, 217 (1983).
7. T. Zhang, Ch. Zhang., L. Wang, Y. Chai, Sh. Shen, Y. Sun, H. Yuan, Sh. Feng *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1895 (2014).
8. L. Zhao, Q. Liu, J. Gao, Sh. Zhang, J-F. Li *Adv. Mater.* **29**, 1701824 (2017).
9. S. Li, H. Nie, G. Wang, N. Liu, M. Zhou, F. Cao, X. Dong, *J. Mater. Chem. C* **7**, 4403 (2019).

Кислородные вакансии – регулятор валентного состояния примесных ионов 3d группы в кристалле танталата калия

А.Г. Бадалян, Д.В. Азамат, А.Д. Криворучко, В.А. Трепаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Активирование кристалла танталата калия, ионами переходных металлов с необходимостью сопровождается встраиванием в него кислородных вакансий, играющих роль компенсаторов заряда. Так как ионы такие, как например, ионы меди, кобальта или никеля могут встраиваться в решетку кристалла, как в двухвалентном состоянии, так и в одновалентном. Причем, если для ионов меди это достаточно очевидно, то для ионов кобальта и никеля это не так. Как правило, переходные ионы встраиваются в кубическую решетку KTaO_3 , замещая ионы тантала.

В настоящей работе методом ЭПР были исследованы центры меди, кобальта и никеля в кристалле танталата калия в зависимости от процедур отжига и закалки кристаллов в окислительной и восстановительной атмосферах. Было показано, что прокалки кристалла в различных атмосферах могут изменять валентное состояние примесных ионов, добавляя или отнимая соответствующее число кислородных вакансий. Характерной особенностью примесных центров в кристалле танталата калия является то, что все исследованные центры обладают аксиальной симметрией, причем ось симметрии расположена вдоль ребра куба. Парамагнитными центрами являются ионы, находящиеся в двухвалентном состоянии, но об их переходах в одновалентное состояние и обратно можно судить по изменению амплитуды сигналов ЭПР в результате термических обработок. Наблюдаются два типа парамагнитных центров, которые отличаются расположением и числом кислородных вакансий в ближайшем их окружении. Термическая обработка кристалла может изменить соотношение между концентрациями ионов. Метод ЭПР позволяет фиксировать эти изменения.

На рисунке слева представлен спектр ЭПР ионов Co^{2+} в кристалле KTaO_3 . Показаны спектры двух типов центров Co^{2+} , которые содержат одну или две кислородные вакансии в ближайшем окружении. Спектры описываются спиновым гамильтонианом, содержащими члены Зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. Справа приведена угловая зависимость центров Co^{2+} , типичная для аксиальных центров при вращении вокруг оси $\langle 100 \rangle$ кристалла.

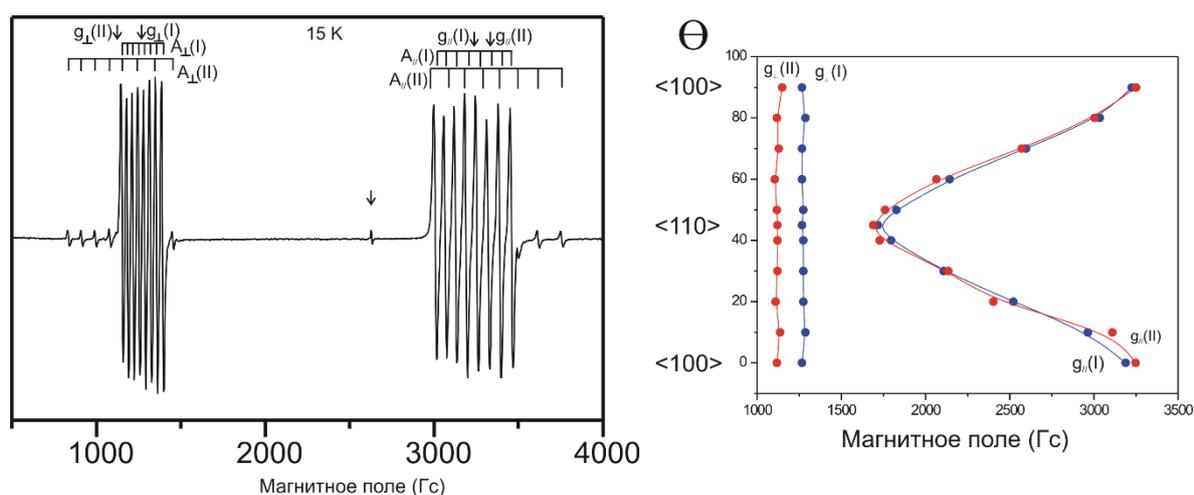


Рисунок 1. Спектр ЭПР Co^{2+} в кристалле KTaO_3 (слева), угловая зависимость (справа).

В результате исследований показана возможность управлять валентным состоянием переходных примесных ионов в кристалле танталата калия.

Структурные особенности нестехиометрических твердых растворов на основе магнониобата свинца

А.Р. Лебединская¹, А.Г. Рудская²

¹Южный федеральный университет, Академия архитектуры и искусств, 344082 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: lebed1989@rambler.ru

²Южный федеральный университет, Физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Неослабевающий интерес к открытым более полувека назад [1] сегнетоэлектрикам-релаксорам обусловлен уникальным набором наблюдаемых в них свойств и новыми перспективами их применения в различных технологических процессах. Возможность использования данных материалов и структур вызывает необходимость целенаправленного проектирования и управления их функциональными свойствами.

Среди оксидных перовскитов сложного состава $A_3B'B''_2O_9$ очень большой интерес исследователей вызывает магнониобат свинца (PMN), до сих пор являющийся модельным объектом для исследования релаксорных свойств. В последнее время появились работы, в которых тонкие пленки, полученные на основе PMN, рассмотрены в качестве материалов-кандидатов для преобразования пирозлектрической энергии [2].

В данной работе были синтезированы по обычной керамической технологии и изучены методами рентгеноструктурного анализа эффекты нарушения стехиометрии магнониобата свинца в составах на основе PMN ($(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - xPbMg_{1/2}Nb_{1/2}O_{2,75}$, $x=0; 0,1; 0,2; \dots, 1$). Несомненным достоинством керамических материалов по сравнению с более дорогими и сложно получаемыми монокристаллическими заключается в их доступности, практичности и идентичности наблюдаемых в них функциональных свойств.

Один из важных аспектов предлагаемого исследования связан с рассмотрением условий получения данных соединений в перовскитовой фазе, так как именно она обладает уникальным набором релаксорных свойств [3-5].

Обнаруженные различия в параметрах элементарной ячейки у образцов с различными составами и заранее заданной нестехиометрией в В-подрешетке и по кислороду позволяет предположить возможное атомное упорядочение в подобных нестехиометрических соединениях, что пока еще малоизучено [6].

Проведенные измерения диэлектрической проницаемости синтезированных образцов и тангенса угла диэлектрических потерь показали невыполнение закона Кюри-Вейсса, что свидетельствовало о наличии в образцах указанных составов размытого фазового перехода.

В ходе исследования установлено, что свойства полученной сегнетокерамики на основе магнониобата свинца существенно зависят от стехиометрии.

1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Н.Е. Пасынков, М.С. Шур *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. (Л.: Наука), 476 (1971).
2. S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L.W. Martin, *Nature Mater.* **17**, 432 (2018).
3. J. Hwang, R.R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, *Science* **358**(6364), 751 (2017).
4. S.B. Vakhrushev, B.E. Kvjatkovskiy, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, B.P. Tolerverg, *Ferroelectrics*, **90** 173 (1989).
5. A.R. Lebedinskaya, N.G. Kasparova, *Advanced Materials* **224**, 267 (2019).
6. A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl, *Effects of Ordering on the Properties of Strongly Nonstoichiometric Compounds* (Springer Series in Materials Science), 453–601 (2001).

Адсорбционная эллипсометрическая порометрия пористых пленок PZT

А.С. Вишнеvский, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов

МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Российская Федерация
e-mail: vishnevskiy@mirea.ru

Пористая сегнетоэлектрическая керамика, включая тонкие пленки, используется и исследуется для различных применений в электронике, включая устройства микромеханики, пьезоэлектрические приемники, устройства сбора энергии, гидрофоны и пр. Как правило, пористость пленок для подобных применений составляет 10-30%, а размер пор может изменяться от единиц до десятков нанометров. Очевидно, что параметры пористой системы необходимо контролировать, т.к. они определяют структурные, механические и электрические характеристики сегнетоэлектрических пленок. Большинство известных методов, включая эллипсометрию, электронную микроскопию, временную спектроскопию аннигиляции позитронов и пр. позволяют получить лишь ограниченную информацию о пористой структуре пленок. В данной работе впервые для количественного анализа пористых сегнетоэлектрических пленок был использован метод адсорбционной эллипсометрической порометрии [1].

Оценку пористости и распределения пор по размерам в тонких сегнетоэлектрических пленках проводили с использованием специально разработанной порометрической приставки к эллипсометру Sentech SE850. С ее помощью осуществляется прецизионное управление составом парогазовой смеси, подаваемой на образец. Открытую пористость пленок рассчитывали как объем конденсированного жидкого адсорбата (изопропилового спирта, ИПС), вычисленный с использованием модифицированного уравнения Лорентца-Лоренца [1] по значениям показателя преломления n , измеренного во время адсорбции/десорбции молекул адсорбата. Размер пор рассчитывали с использованием уравнения Кельвина по кривой постепенного заполнения пористой структуры – адсорбции, отражающей распределение полостей по размерам, и ее опустошения – десорбции, отражающей преимущественный размер перешейков между полостями [2].

В работе представлены результаты измерений золь-гель пленок PZT с различной пористой структурой, образованной структурообразующими компонентами – порогенами различного типа, с различным молекулярным весом (м.в.) и концентрацией (конц.). Показано, что метод адсорбционной эллипсометрической порометрии позволяет определить как общую пористость V_{full} , так и открытую пористость V_{open} , размер пор в диапазоне 0.3–30 нм, а также характерные неоднородности пористой структуры, а именно: преимущественный радиус пор R_{ads} , полуширину $\Delta_m R_{ads}$ распределения пор по размерам и радиус перешейков R_{des} , см. Табл. 1. Ограничениями метода являются толщина d пленок более ~1 мкм и размер пор более ~30 нм (для адсорбата – ИПС). В докладе обсуждается также взаимосвязь пористой структуры и электрических характеристик пленок: диэлектрической проницаемости ϵ , остаточной поляризации P_r и коэрцитивного поля E_c .

Таблица 1. Характеристики пористой структуры пленок PZT и их электрические параметры.

Номер образца	Пороген		Слои	d	n	V_{full}	V_{open}	R_{ads}	$\Delta_m R_{ads}$	R_{des}	ϵ_{min}	$\epsilon^{(-)}$	$\epsilon^{(+)}$	$P_r^{(-)}$	$P_r^{(+)}$	$E_c^{(-)}$	$E_c^{(+)}$	
	тип	м.в.																вес.%
20-51-3	ПВП	360	1.0	11	472	2.45	5	1	9	8	2	186	584	577	-16.0	15.3	-54.7	65.1
20-53-2		000	6.6	7	636	1.87	31	>9	>32	22	17	143	474	466	-24.3	24.2	-64.2	74.2
30Br-1	Brij®	299	30	3	457	2.06	21	14	13	6	8	146	518	502	-17.3	12.0	-29.1	84.5
40Br-1			76	40	3	402	2.20	14	11	11	5	7	157	399	460	-18.2	13.6	-35.0

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-03058 МК.

1. M.R. Baklanov et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **812**, F5.4.1 (2004).
2. M.R. Baklanov et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1385 (2000).

Упорядочение диполей молекул воды в нанопорах кордиерита: вычисления методом Монте-Карло

В.А. Абалмасов

Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: abalmasov@iae.nsc.ru

Вода играет важную роль в жизни человека и изучение её свойств на молекулярном уровне имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Молекулы воды, благодаря своим малым размерам и большому электрическому дипольному моменту, также являются уникальными объектами для моделирования и исследования дипольных систем на наномасштабе. Это важно для изучения сегнетоэлектриков и, в особенности, релаксоров, свойства которых связывают с динамикой полярных нанорегионов.

Молекулы воды, локализованные в нанопорах минералов берила и кордиерита (Рис. 1а), находятся в узлах треугольной решётки на расстоянии около 1 нм друг от друга в плоскости ab и 0.5 нм вдоль оси c (Рис. 1б). Учитывая малые размеры молекул воды около 0.28 нм, рассматривать их электростатическое взаимодействие в данном случае можно в дипольном приближении. При низких температурах дипольное взаимодействие должно приводить к фазовому переходу и упорядочению диполей.

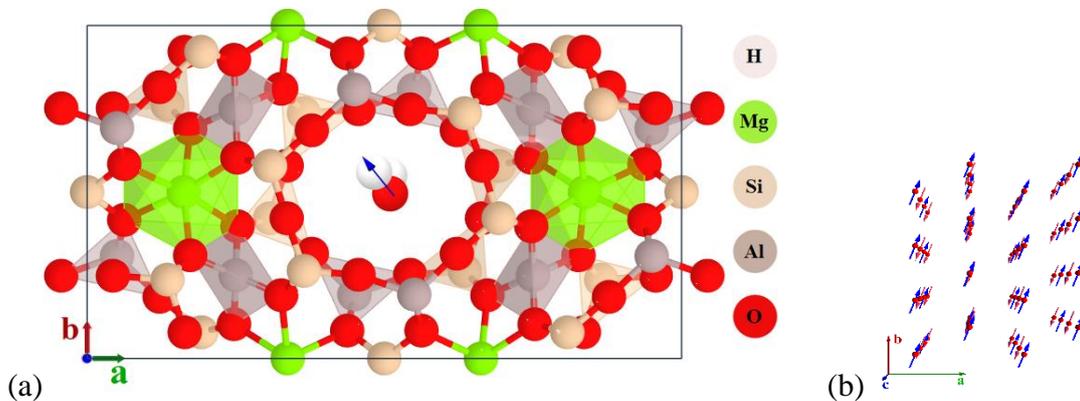


Рисунок 1. Полость в кристалле кордиерита с молекулой воды (а) и треугольная решётка диполей молекул воды в кордиерите (б).

Действительно, согласно недавним экспериментальным данным [1], диэлектрическая проницаемость и теплоёмкость, обусловленные молекулами воды в кристалле кордиерита, $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$, имеют особенность при температурах около 3-5 К и 15-30 К, что указывает на вероятный фазовый переход упорядочения диполей молекул воды при этих температурах. При этом зависимость диэлектрической проницаемости от частоты близка к релаксаторному поведению.

Для описания фазового перехода мы рассматриваем взаимодействие всех диполей молекул воды \mathbf{p}_i и \mathbf{p}_j , расположенных на расстоянии r_{ij} друг от друга, с соответствующим гамильтонианом:

$$H = (8\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{-1} \sum_{ij} r_{ij}^{-3} (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j - 3(\mathbf{p}_i n_{ij})(\mathbf{p}_j n_{ij})), \quad (1)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость кристалла. Четыре возможных направления диполей определяются взаимодействием молекулы воды с кристаллической решёткой. Угол между диполем и осью b принят равным 20 градусам.

Стандартное приближение среднего поля недостаточно для описания систем с фрустрированными взаимодействиями, а его модификации также обладают конечной точностью и не всегда удобны в применении. Надёжным методом исследования (1) является численный метод Монте-Карло, опробованный нами ранее на примере кристалла KDP [2]. Этот метод позволяет получить термодинамически равновесные конфигурации

диполей при каждой температуре (Рис. 2) и термодинамические величины, а также их флуктуации, и на основании этих данных вычислить теплоёмкость и диэлектрическую проницаемость [3] (Рис. 3а).

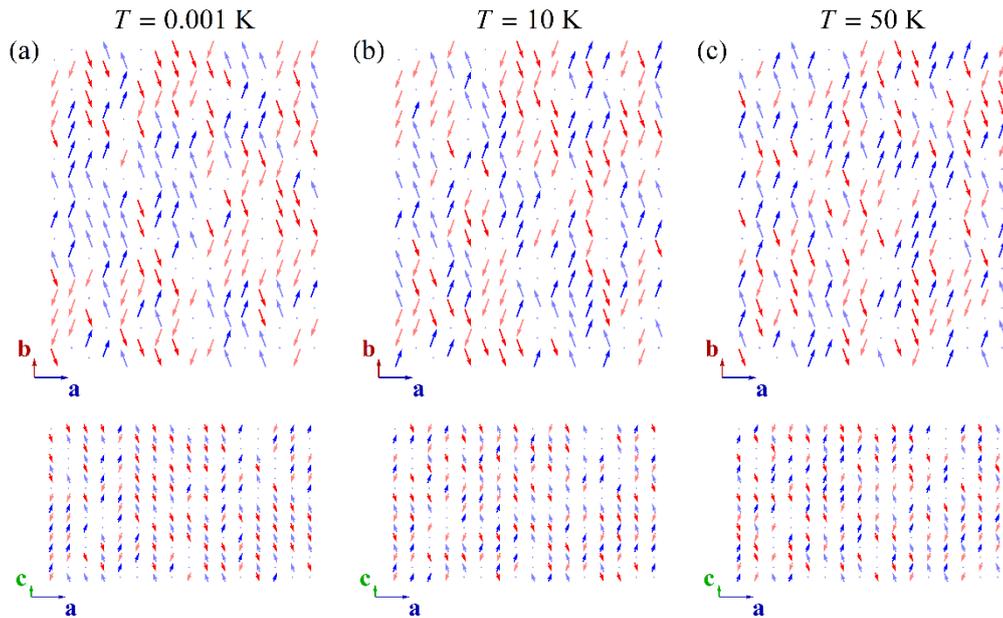


Рисунок 2. Конфигурация диполей при разных температурах.

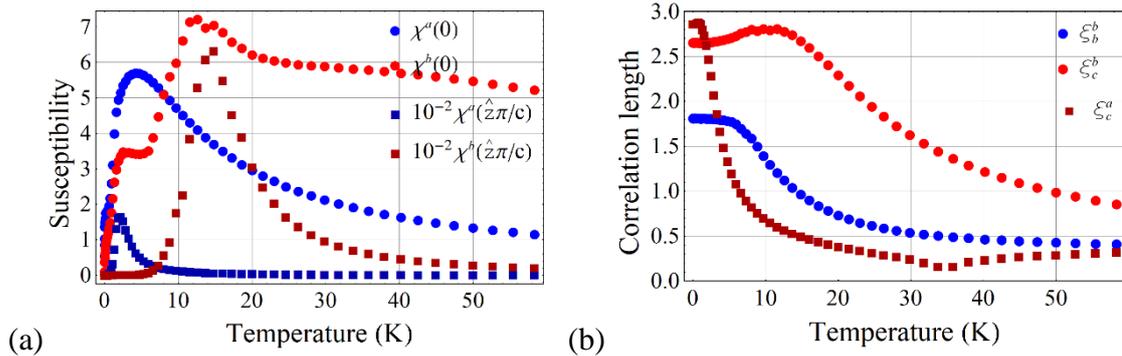


Рисунок 3. Диэлектрическая проницаемость (а) и корреляционная длина (б) в зависимости от температуры.

При полном заполнении пор молекулами воды с понижением температуры сначала антисегнетоэлектрически упорядочиваются проекции диполей вдоль оси b , затем при более низкой температуре проекции вдоль оси a (Рис. 1b). При заполнении пор на уровне 75%, как в эксперименте [1], дальний порядок отсутствует. Вместе с тем, ниже критической температуры появляется стекольный параметр порядка Эдвардса-Андерсона, характеризующий долю замороженных диполей, и увеличивается корреляционная длина (Рис. 3b), которая соответствует радиусу полярных нанорегионов [3] (Рис. 2). С появлением этих регионов, возможно, и связана наблюдаемая частотная зависимость диэлектрической проницаемости [1], характерная для релаксоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00314.

1. M.A. Belyanchikov, M. Savinov, Z. V. Bedran, et al, *Nature Communications* **11**, 3927 (2020).
2. V.A. Abalmasov, *Ferroelectrics* **538**, 1 (2019).
3. V.A. Abalmasov, *Journal of Physics: Condensed Matter* (accepted); arXiv:2102.00432v2.

Исследование пьезогенераторов 1-3 связности с активными элементами из пористой пьезокерамики в конечно-элементном пакете ANSYS

А.В. Наседкин, А.С. Турлюн

*Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: nasedkin@math.sfedu.ru*

Для решения задач энергосбережения активно используются альтернативные источники энергии и соответствующие устройства. За последние годы было проведено большое число исследований пьезоэлектрических генераторов «зеленой энергии», генерирующих электрические заряды при переменном механическом воздействии. Были разработаны различные конструкции пьезогенераторов, изучена их работоспособность в зависимости от различных входных параметров, в том числе было проведено сравнение эффективности использования различных видов пьезокерамических материалов.

В настоящей работе изучается возможность применения для генерации «зеленой энергии» пьезокомпозитов с активными элементами, выполненными из пористой пьезокерамики. Как известно, пористая пьезокерамика характеризуется пьезочувствительностью, которая быстро возрастает с повышением ее пористости, рядом высоких коэффициентов качества, а также имеет большую пьезочувствительность в широком диапазоне частот. Поэтому она является перспективной для преобразования низкочастотной вибрации в электрическую энергию и чувствительна при механических воздействиях, например, при нагружении от движения пешеходов или транспортных средств. Здесь в продолжении [1] представлены результаты компьютерного моделирования пьезопреобразователей на основе пористой керамики с использованием возможностей конечно-элементного пакета ANSYS и его командного языка APDL.

В качестве примера рассматривался 1-3 пьезокомпозит, имеющий эпоксидную матрицу с расположенными в ней пьезоэлектрическими стержнями из пористой пьезокерамики PZT-5Н, поляризованными по толщине. Считалось, что торцевые поверхности стержней электродированы, а стержни имеют одинаковые круглые сечения и расположены периодически на одинаковых расстояниях друг от друга по двум перпендикулярным горизонтальным направлениям. Для решетки с большим числом стержней можно рассматривать только ячейку периодичности, составленную из четвертой части стержня и полимерной матрицы с половинным расстоянием между стержнями. Исследование выполнялось в два этапа. На первом этапе рассчитывались эффективные модули пористой пьезокерамики по методологии [2]. На втором этапе проводился анализ ячейки периодичности, в которой пьезокерамика рассматривалась как сплошной материал с эффективными модулями. Исследовались зависимости наведенной разности потенциалов и максимальных напряжений на торцах при статическом нагружении в широком диапазоне пористости. Далее для ряда значений пористости решались задачи об установившихся колебаниях. Из модального анализа находились первые частоты электрических резонансов и антирезонансов, а затем строились амплитудно-частотные характеристики в диапазонах, включающих первые резонансные частоты.

Результаты расчетов показали, что рассматриваемые пьезогенераторы демонстрируют высокие значения наведенного потенциала для пьезокерамики с 40-80 процентами пористости и широкополостность. Таким образом, эти типы генераторов являются эффективными источниками возобновляемой энергии при статических и динамических режимах работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ № 075-15-2019-1928.

1. A.V. Nasedkin, P.A. Oganessian, A.N. Soloviev, *ZAMM* **101**(3), e202000129 (2021).
2. A. Nasedkin, et al, *Proc. 2005 IEEE Ultrason. Symp., Rotterdam, Sept. 18 -21, 1648* (2005).

Переключение поляризации в наноразмерных композитах на основе полимерных сегнетоэлектриков и внедренных слоев графена: молекулярно-динамическое моделирование

В.С. Быстров¹, Е.В. Парамонова¹, Hong Shen², Xiangjian Meng³, В.М. Фридкин³

¹Институт математических проблем биологии РАН — филиал ФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 142290 Пущино, Россия
e-mail: vsbys@mail.ru

²Шанхайский институт технической физики, Академия наук Китая, 2000836 Шанхай, Китай

³ФНИЦ Кристаллографии и фотоники РАН; Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

В данной работе проведено исследование наноразмерной композитной наноструктуры, содержащей сегнетоэлектрический полимер ПВДФ и слои графена, методами молекулярного моделирования и квантовой молекулярной динамики (МД) с полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 (все из программного пакета HyperChem). Рассмотрены модели композитной структуры «ПВДФ+Графен» с одним слоем графена и ПВДФ; двухслойные модели слоев графена и ПВДФ (сэндвич-структуры). Для всех таких моделей рассматриваемых 2D-материалов проведены расчеты петель гистерезиса и определены времена переключения поляризации.

Установлено, что внедрение (добавление) слоев графена в сегнетоэлектрический полимер ПВДФ увеличивает коэрцитивное поле и уменьшает времена переключения поляризации этой композитной гетероструктуры по сравнению с исходным чистым ПВДФ сегнетоэлектриком [1]. Анализируется описание кинетики этого эффекта при изменении коэффициента демпфирования в уравнении Ландау-Халатникова в рамках феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира для 2D-сегнетоэлектриков [2].

Следует отметить, что в работах [3, 4], в которых были экспериментально изучены свойства аналогичного композита «ПВДФ + графен», но для более сложного состава (включающих оксид графена и П(ВДФ-ТрФЭ)) было обнаружено, что добавление графена/оксида графена (при некоторых их концентрациях) увеличивает значение коэрцитивного поля (а также значения пьезоэлектрического коэффициента) по сравнению с чистой полимерной композицией.

На основе полученных результатов расчетов могут быть предложены и построены новые составы таких нано- и гетероструктур для наноразмерных композитов полимерных сегнетоэлектриков с внедренными слоями графена/оксида графена, которые позволят регулировать времена переключения поляризации и величины коэрцитивных полей. Это открывает новые возможности для создания таких устройств, как различные датчики, сенсоры и т.п. Такие 2D-композиты перспективны и в производстве фотоприемников [5].

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (РФФИ): гранты № 19-01-00519_А и № 20-51-53014_ГФЕН_А. Профессор Xiangjian Meng выражает свою благодарность Национальному фонду естественных наук Китая (NNSFC) за грант № 61574151 и профессор Hong Shen – за грант № 62011530043.

1. V.S. Bystrov, E.V. Paramonova, et al., *Nanomaterials Science and Engineering* **3**(1), 5-13 (2021).
2. В.С. Быстров, В.М. Фридкин. *УФН*, **190**(11), 1217 (2020).
3. M.V. Silibin, V.S. Bystrov, D.V. Karpinsky, et al., *Applied Surface Science* **421**(A), 42 (2017).
4. M. Silibin, D. Karpinsky, V. Bystrov, et al., *Journal of Carbon Research* **5**(3), 48 (2019).
5. Xudong Wang, Peng Wang, Jianlu Wang, et al., *Adv. Mater.* **27**, 6575 (2015).

Оптическая спектроскопия и необычный температурный сдвиг бесфононных $f-f$ линий люминесценции: $\text{KTaO}_3:\text{Er}$

В.А. Трепаков¹, А.П. Скворцов¹, Z. Potucek^{2,3}, Z. Bryknař³, D. Nuzhnyy², V. Laguta^{2,5},
В.Г. Кузнецов¹, А.А. Гавриков⁴, А. Dejneka²

¹ФТИ им А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: trevl@mail.ioffe.ru

²Institute of Physics AS CR, 182 21 Прага, Чехия

³Czech Techn. Univ. in Prague, Faculty of Nucl. Sci. and Phys. Eng., CZ 12000 Прага, Чехия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

⁵Institute of Material Science, NAcS of Ukraine, 03680 Kiev, Ukraine

Исследования свойств и индуцируемых примесями фазовых превращений (ФП) практически важных модельных квантовых параэлектриков SrTiO_3 и KTaO_3 являются предметом повышенного интереса исследователей. При этом интерес представляют, как влияние примесей и дефектов на свойства материала, так и влияние высокополяризуемой матрицы с ФП и мягкими модами на структуру и свойства внедряемых примесей. В то время как свойствам SrTiO_3 и KTaO_3 , допированных ионами щелочных, щелочноземельных, переходных металлов и элементами подгруппы ванадия посвящено уже значительное число работ, допирование редкоземельными ионами изучено недостаточно. В этой связи большой интерес представляют исследования свойств $\text{KTaO}_3:\text{Er}$, которые, по нашим данным, до постановки наших работ не проводились.

В настоящей работе представлен обзор выполненных авторами экспериментальных исследований спектров оптического поглощения, ИК отражения, ЭПР, фотолюминесценции монокристаллов $\text{KTaO}_3:\text{Er}$, а также результаты *ab initio* расчётов методом DFT равновесной геометрии и электронной структуры примесных Er^{3+} центров. В экспериментах использовались монокристаллы $\text{KTaO}_3:\text{Er}$ ($\approx 0.05\%$ в шихте) выращенные в Osnabrueck University (Германия). Полученные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в области энергий $30\text{--}650\text{ см}^{-1}$ и температур $300\text{--}50\text{ К}$ свидетельствуют о том, что допирование эрбием приводит к ужесточению Слэтеровской TO_1 мягкой моды и подавлению сегнетоэлектрической нестабильности KTaO_3 . В области $350\text{--}660\text{ нм}$ обнаружены и изучены узколинейчатые спектры, отвечающие внутриконтинуальным $f-f$ переходам с основного ${}^4I_{15/2}$ на возбужденные уровни ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{5/2}$ (${}^4F_{3/2}$), ${}^2H_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$ ионов Er^{3+} . Результаты оптических и ЭПР экспериментов указывают на наличие кубических и некубических центров Er^{3+} , находящихся в кристаллической решетке в позициях с различной локальной симметрией. При этом наиболее вероятно, что основными являются орторомбические центры, отвечающие ионам Er^{3+} , замещающим K^+ . В спектрах люминесценции обнаружено большое число узких бесфононных (БФ) линий, отвечающих переходам ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Примечательно, что величина температурных сдвигов БФ линий оказалась существенно большей, чем обычно присуще БФ линиям $f-f$ люминесценции трёхзарядных редкоземельных примесей в ионных кристаллах. В качестве одного из механизмов явления рассматривается возможность значительных температурнозависимых искажений Er^{3+} центров в фотовозбуждённых вырожденных состояниях вследствие псевдоэффекта Яна-Теллера в условиях структурной неустойчивости и наличия мягкой фононной Слэтеровской моды в KTaO_3 . В ряде случаев, большой сдвиг может быть связан с температурным перераспределением интенсивностей перекрывающихся спектральных компонент.

Теоретические расчёты выполнены с помощью оборудования и ПО РЦ «Вычислительный центр СПбГУ».

В.А.Т признателен Р.В. Юсупову и Б.З. Малкину за плодотворные обсуждения и полезные замечания.

Анизотропия пьезосвойств многослойных композитов системы «пьезокерамика-полимер»

Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко

Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: dmakarev@rambler.ru

Для ряда применений важное значение имеет анизотропия пьезосвойств материалов, на основе которых изготавливаются пьезоэлементы для тех или иных устройств. Например, при работе широкополосных ультразвуковых преобразователей наличие паразитных шумов в полосе пропускания крайне отрицательно сказывается на их характеристиках. При этом зачастую наличие паразитных реверберационных шумов устройств отвечает наличие ненулевых значений пьезомодуля d_{31} пьезоэлемента. В то же время, полезные для данного применения свойства обусловлены, прежде всего, величиной пьезомодуля d_{33} . Поэтому существует потребность в материалах, у которых высокое значение одного из пьезомодулей сочетается с низкими или нулевыми значениями остальных. Особенно важное значение это имеет для пары d_{33} и d_{31} .

В качестве объекта исследования был выбран многослойный композит системы «пьезокерамика-полимер». Композит представляет собой многослойную структуру, каждый слой которой состоит из пьезокерамических частиц, скрепленных между собою полимерной связкой. Для обеспечения электрического контакта между пьезокерамическими частицами между слоями были нанесены металлические проводящие прослойки. Размеры частиц позволяют им непосредственно контактировать с обеими проводящими прослойками каждого слоя. Подобный композит может быть адаптирован для изготовления по одной из аддитивных технологий и, следовательно, может считаться цифровым пьезоматериалом [1].

Образцы данного композита были изготовлены в виде прямоугольных пластин с размерами снабженных электродами плоскостей 12×10 мм². Толщина слоя составила 2 мм, количество слоев - три. Резонансными методами были измерены пьезомодули d_{33} и d_{31} образцов, а также коэффициенты электромеханической связи толщинной k_t и радиальной мод колебаний k_p , их добротности и другие электромеханические характеристики. Анизотропия пьезомодулей была определена как отношение пьезомодулей d_{33} и d_{31} , анизотропия энергетических характеристик – как отношение коэффициентов электромеханической связи k_t/k_p . Измерения показали, что образцы обладают высокой анизотропией электромеханических характеристик и низкой добротностью. Это позволяет использовать подобные материалы в качестве активных элементов при изготовлении широкополосных приемников ультразвука, ультразвуковых преобразователей, а также других применений, требующих использования анизотропных низкодобротных элементов.

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. Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец, Г.М. Маяк, *Письма в ЖТФ* **41**(В7), 22 (2015).

Исследование электрофизических свойств тонкой пленки ЦТС, сформированной на металлической подложке

В.В. Петров, А.В.Нестеренко

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог 347922, Россия
e-mail: vvp2005@inbox.ru

Пленки цирконата титаната свинца (ЦТС) с соотношением $Zr:Ti$ равном 1:1 были сформированы методом плазменного высокочастотного реактивного напыления на металлической подложке при мощности 230 Вт и температуре подложки $530^{\circ}C$ и давлении кислорода в камере 0,55 Торр в течение 60 мин. При напылении был использован кислород марки ОСЧ (99,999%). Структура и внешний вид пленок были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, физический факультет ЮФУ) и растровой электронной микроскопией (РЭМ, NovaNanoLab 600, НОЦ «Нанотехнологии») ЮФУ. Исследования показали, что толщина пленки составляет $0,6 \pm 0,1 \mu m$, а ее структура является поликристаллической с преимущественным ростом перовскитовой фазы ЦТС в направлении (110). В пленке присутствует некоторое количество пироклорной фазы. Пленка ЦТС состоит из сросшихся столбчатых кристаллитов, размеры которых можно оценить по морфологии поверхности.

Далее методом вакуумного термического напыления на поверхности пленки были сформированы никелевые контакты диаметром 200 мкм. С помощью аппаратно-программного комплекса для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок [1] были измерены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) и петли диэлектрического гистерезиса сформированной структуры (Рис. 1).

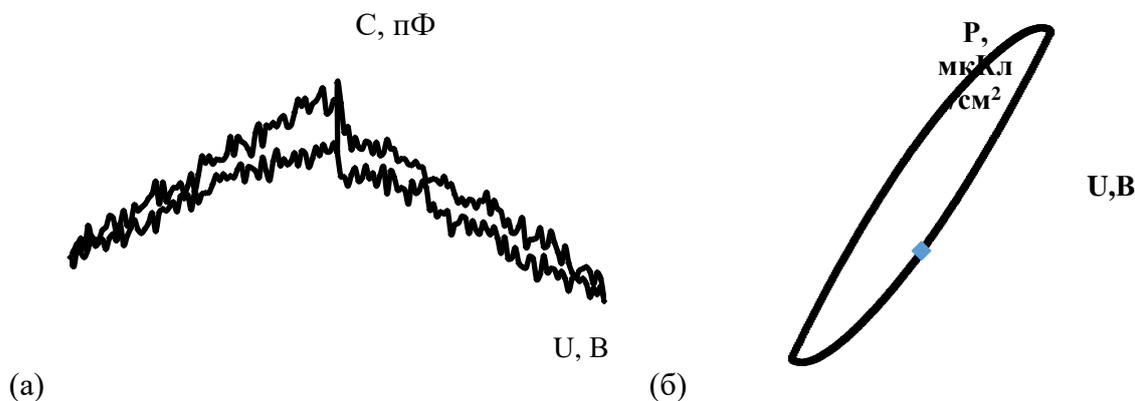


Рисунок 1. Вольт-фарадная характеристика (а) и петля диэлектрического гистерезиса структуры ЦТС-металл.

Измерения проводились на частоте 1 МГц при развертках напряжения ± 15 В для ВФХ и ± 30 В для определения поляризационных характеристик. Из рис.1 видно, что пленка ЦТС обладает гистерезисом, связанным с поляризацией доменов. Величина поляризации составляет $3,84 \text{ мКл/см}^2$. Значение диэлектрической постоянной пленки ЦТС, определенное из ВФХ равно 145.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения подобных структур в устройствах энергонезависимой памяти, харвестерах энергии и сенсорах физических величин.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11019мк. Формирование контактов поддержано государственным заданием Минобрнауки России в области научной деятельности № 0852-2020-0015.

1. V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, A.S. Kamentsev, A.A. Rozhko, O.A. Pakhomova, *Nano Hybrids and Composites* **28**, 65 (2020).

Динамическая ИК-радиометрия: новый метод исследования пироэлектрических и электрокалорических свойств объемных и пленочных материалов

Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, К.Л. Муратиков, Р.С. Пассет,
Е.П. Смирнова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: g.sotnikova@mail.ioffe.ru

Представлен новый экспериментальный метод исследования пироэлектрических и электрокалорических свойств материалов в реальных условиях теплообмена, основанный на анализе динамики изменения температуры поверхности образца при различных видах внешнего воздействия. Метод включает экспериментальные алгоритмы и многоканальную установку, обеспечивающую формирование и *in situ* контроль сигналов входного воздействия (электрического и/или лазерного теплового) и результирующего отклика материала (электрического и/или температурного) с помощью быстродействующих высокочувствительных радиационных температурных сенсоров нового типа – неохлаждаемых узкополосных фотодиодов среднего ИК-диапазона спектра (MIR-сенсоры), чувствительных в спектральной области 2-5 μm . Они обеспечивают возможность бесконтактного измерения температуры участка поверхности объекта диаметром ~ 3 мм с точностью не хуже 50 мК вблизи 20°C с высоким временным разрешением ~ 1 ms. Точность измерений повышается с ростом температуры образца и достигает 5 мК в районе 100 °C и 1 мК при температурах выше 200 °C [1]. Дополнительным преимуществом предлагаемых радиационных сенсоров является их нечувствительность к лазерному излучению с длинами волн менее 1 μm [2]. Разработанная универсальная экспериментальная установка позволяет осуществлять непрерывный мониторинг температуры исследуемых объектов, включая объемные и пленочные образцы, при различных формах и амплитудах лазерного теплового и/или электрического воздействия, реализуя тем самым прямые методы измерения тепловых, электрических, пироэлектрических и электрокалорических свойств материалов и функциональных элементов на их основе.

Теоретическое обоснование экспериментальных методик и расчетных алгоритмов приведено в работах [1,3,4]. Представлена информационная модель образца полярного диэлектрического материала, основанная на его представлении как динамической системы с сосредоточенными параметрами, описываемой уравнением состояния $P = P(E, T)$. В экспериментальных исследованиях переменные состояния (температура T , электрическое поле E , поляризация P) являются измеряемыми величинами и представляют исходную информацию для количественного определения значений анализируемых параметров материала. Именно процедура получения исходной информации определяет точность и достоверность полученных значений, в частности, пироэлектрического и электрокалорического коэффициентов исследуемых материалов. Определены требования к форме возбуждающего теплового и/или электрического воздействия на образец и быстродействию измерительных сенсоров для получения достоверных количественных характеристик при исследовании пироэлектрического и электрокалорического (ECE) эффектов динамическими методами. Приведены расчетные алгоритмы и анализ методической погрешности определения пироэлектрического и электрокалорического коэффициентов при использовании различной формы лазерного теплового воздействия и методов (технических характеристик датчиков) измерения его температуры.

Измерение реального теплообмена образца является обязательным условием не только для достоверной экспериментальной количественной оценки электрокалорических и пироэлектрических свойств исследуемых материалов [3], но и их практического применения, так как для эффективного извлечения тепла рабочий элемент накопителя энергии/охлаждителя должен обладать достаточной массой. Анализ температурного отклика

образца на тепловой импульс в виде ступенчатой функции (переходной характеристики) позволяет определить истинное значение коэффициента теплообмена (H) образца с окружающей средой в реальных условиях эксперимента [4], в том числе и для различных конструкций электрокалорических охлаждающих элементов.

Прямое детектирование температуры образца в пирозлектрических измерениях, выполняемых обычно ЛММ методом [5], существенно повышает точность определения пирозлектрического коэффициента материалов, в том числе индуцированного внешним электрическим полем. Анализ формы температурного отклика образца при исследованиях индуцированного пирозэффекта при приложении электрического поля позволяет не только исключить влияние токов утечки на результаты измерения пирозкоэффициента, но и оценить величину проводимости материала, включая ее температурную зависимость [3].

Анализ формы температурного отклика образцов в электрокалорических исследованиях не только повышает достоверность определения основной количественной характеристики ЕСЕ – электрокалорической разности температур δT , но и дает возможность оценить пороговые значения напряженности приложенного электрического поля. Высокое быстродействие метода позволяет регистрировать предпробойное состояние образца, связанное с явлениями частичного разряда [6] и тем самым оптимизировать характер воздействия электрического поля, обеспечивая эффективную работу охлаждающих элементов в безопасном режиме, не приводящем к пробую.

Эффективность метода динамической ИК-радиометрии подтверждена большим количеством экспериментальных результатов исследования пирозлектрических и электрокалорических свойств образцов объемных керамических сегнетоэлектриков-релаксоров и многослойных структур на их основе, монокристаллов и пленок AlN на различных типах подложек. Экспериментально доказана возможность регистрации явлений частичного разряда и формирования токопроводящих каналов и их влияние на температурный отклик образца при приложении сильного электрического поля.

1. G.Yu. Sotnikova, G.A. Gavrilov, A.A. Kapralov, K.L. Muratkov, E.P. Smirnova, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 015119 (2020).
2. С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, Г.Ю. Сотникова, А.Л. Тер-Мартirosян, *ФТП* **48**, 135 (2014).
3. Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов Г.А., К.Л. Муратиков, Р.С. Пассет, Е.П. Смирнова, *ФТТ* **63**, 730 (2021).
4. С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, К.Л. Муратиков, Г.Ю. Сотникова, *Письма в ЖТФ* **43**(14), 104 (2017).
5. S.V. Lang, D.K. Das-Cupta, *J. Appl. Phys.*, **59**(6) 2151 (1986).
6. Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Р.С. Пассет, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, *ФТТ* **62**(10) 1631 (2020).

Состояние поляризации в керамиках на основе ниобата натрия

О.В. Малышкина, А. Майс, К.В. Пацуев, Д.В. Мамаев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, Россия
e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Создание новых модифицированных составов керамики на основе ниобата натрия – одно из прогнозируемых направлений создания не содержащей свинец пьезоэлектрической керамики [1, 2]. Интерес к этому материалу вызван тем, что керамика ниобата натрия имеет большое количество фазовых переходов в температурном интервале 350 – 640 °С [3]. Это дает возможность влиять на ее свойства, варьируя в незначительных пределах температуру синтеза данного материала [4]. Так, изменение температуры синтеза состава ниобата натрия, даже без добавления модифицирующих добавок, приводит к существенному изменению свойств конечных образцов – они могут существовать при комнатной температуре в стабильной сегнетоэлектрической фазе. Несмотря на то, что система ниобата натрия и ниобата натрия-калия изучается достаточно давно, работы по исследованию однородности макроскопического состояния спонтанной поляризации этих материалов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры синтеза ниобата натрия, на состояние поляризации в образцах керамики чистого ниобата натрия (NN) и модифицированного литием (LNN) и калием (KNN). Твердофазный синтез материалов NaNbO_3 , LiNbO_3 и KNbO_3 осуществлялся отдельно и при разных температурах.

Твердофазный синтез материала NaNbO_3 для получения керамики NN осуществлялся четырьмя различными способами: одиночный синтез при температуре (T_{synth}) 650°C (NN650) или 700°C (NN700); и двойной синтез (оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$) (NN700-700) и первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (NN650-700).

Для керамики KNN ($\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,56}\text{NbO}_3$) материал KNbO_3 синтезировался двойным синтезом (первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$). NaNbO_3 также двойным синтезом, но с различными температурами синтеза: I партия: обе температуры 700°C (KNN700-700), II партия: первый синтез при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (KNN650-700).

Для керамики LNN ($\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$) материал LiNbO_3 синтезировался двойным синтезом (оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$), материал NaNbO_3 шестью различными способами: одиночным синтезом при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN650) или 700°C (LNN700); и двойным синтезом: оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (LNN700-700), оба при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN650-650), первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (LNN650-700), первый при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN700-650). Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10.4 мм и толщиной 1 – 1,4 мм под давлением 5 атмосфер. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1100°C в течение 4 часов.

Пироэлектрические измерения проводились методом динамического пироэффекта [5], который позволяет определять не только наличие спонтанной поляризации, но и её направление в образце. Перед измерением пиротока, образцы поляризовались в постоянном электрическом поле 1,5 кВ/мм. В качестве источника теплового потока использовался ИК-лазер мощностью 60 мВт. Измерения проводились на сторонах образцов, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концам вектора спонтанной поляризации (таблица 1). В большинстве материалов наблюдался градиент поляризации по толщине образца. Об этом свидетельствуют различные значения пиротока на сторонах $+P_s$ и $-P_s$.

Несмотря на то, что образцы керамики NN650 и NN700, согласно [4], имеют макроскопическую поляризацию, фиксируемую по петле диэлектрического гистерезиса, распределение поляризации по толщине поляризованных в постоянном электрическом поле образцов неравномерно. В этих образцах, как и у NN700-700, существует градиент поляризации, направленный от стороны $-P_s$ к стороне $+P_s$. Аналогичный градиент

поляризации имеет и материал KNN700-700. Тогда как у образцов керамик NN650-700 и KNN650-700 поляризация однородна по толщине.

Модификация керамики NN 10% Li, приводит к изменению направления градиента поляризации в поляризованных образцах. Для материала LNN поляризация, однородная по толщине образца имеет место только для состава LNN650-650. У остальных составов LNN существует градиент поляризации, направленный от стороны +P_s к стороне -P_s.

Таблица 1. Зависимости величины пиротока керамик на основе NN от условий синтеза.

Условия синтеза NaNbO ₃	Пироток, 10 ⁻¹⁰ А	
	Сторона -P _s	Сторона +P _s
LNN		
1 синтез 650°C	0	0.14
1 синтез 700°C	0.5	2.1
2 синтеза 650°C 650°C	1.8	1.8
2 синтеза 650°C 700°C	0.5	2
2 синтеза 700°C 650°C	0.5	1.2
2 синтеза 700°C 700°C	0.4	0.8
NN		
1 синтез 650°C	0.7	0.56
1 синтез 700°C	0.4	0.16
2 синтеза 700°C 700°C	5.2	0.48
2 синтеза 650°C 700°C	0.52	0.52
KNN		
2 синтеза 650°C 700°C	0.64	0.64
2 синтеза 700°C 700°C	2.12	0.14

Поскольку в основе большинства практических применений сегнетоэлектрических керамик в качестве пьезоакустических преобразователей используются продольные или поперечные колебания в переменных электрических полях, то для их реализации необходимы рабочие тела, имеющую однородную поляризацию по толщине образца. Как было показано, такую поляризацию можно получить только в образцах, для которых материал NN был синтезирован в определенном температурном режиме.

В то же время значительный практический интерес представляют пьезокерамические преобразователи, в которых создаются изгибные колебания. Возникновение изгибных пьезоэлектрических колебаний возможно в материале, у которого пьезоэлектрические свойства изменяются по толщине образца. Т.е. в пьезоэлектрических материалах с градиентом поляризации по толщине образца. В этом аспекте практического применения могут быть интересны материалы со значительным градиентом поляризации по толщине образца, например, KNN700-700, NN700-700, LNN700 (Табл. 1).

1. J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, *J. of the European Ceramic Society* **35**, 1659 (2015).
2. Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, *Инноватика и экспертиза* **1**, 227 (2013).
3. H.D. Megaw, *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).
4. O.V. Malyshkina, E.V. Varabanova, N.E. Malysheva, A. Kapustkin, A.I. Ivanova, *Ferroelectrics* **561**, 114 (2020).
5. В.А. Головин, И.А. Каплунов, О.В. Малышкина, Б.Б. Педько, А.А. Мовчинова, *Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов*. (М.: Технофера), 272 (2013).

Пьезоэлектрические свойства и родственные параметры новых 1–2–2-композиатов на основе кристаллов типа PZN–xPT

В.Ю. Тополов¹, А.Н. Исаева¹, К.Р. Бауэн², Б.О. Проценко¹

¹Южный федеральный университет, Физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: vutopolov@sfnu.ru

²Университет Бата, BA2 7AY, Бат, Соединенное Королевство

С 2000-х годов кристаллы твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–xPT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN–xPT) и др., поляризованные вдоль определенного кристаллографического направления, используются как компоненты пьезоактивных композиатов со связностью 1–3 [1, 2] и обеспечивают высокие значения пьезомодулей d_{3j}^* , коэффициентов электромеханической связи k_{3j}^* , k_t^* и других параметров композиатов. Модификация структуры и микрогеометрии композиатов типа 1–3 [3] влияет на их эффективные физические свойства и другие параметры, представляющие интерес для практических применений. Одним из важных примеров модификации структуры является 1–2–2-композит, предложенный авторами [4, 5]. Цель настоящего сообщения – показать влияние слоистой полимерной матрицы и кристаллического компонента на эффективные пьезоэлектрические свойства, их анизотропию и другие параметры композиатов со связностью 1–2–2.

Исследуемый 1–2–2-композит (Рис. 1) представляет собой систему протяженных параллельных кристаллических стержней с квадратными основаниями и спонтанной поляризацией $\mathbf{P}_s^{(1)} \parallel OX_3$, которые регулярно расположены в матрице “полимер I – полимер II” со связностью 2–2. Эффективные упругие, пьезо- и диэлектрические свойства композиата определяются как функции объемных концентраций кристалла m и полимера I m_s по матричному методу [3–5]. При этом используются полные наборы электромеханических констант кристаллов, поляризованных вдоль [001], и полимеров. Среди кристаллов с важными пьезоэлектрическими свойствами представляют интерес свинец-содержащие PZN–xPT, PMN–xPT и бессвинцовый $[\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}](\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3:\text{Mn}$ (KNNTL–Mn). Проведено сравнение расчетных параметров отдельных 1–2–2-композиатов с результатами, полученными с помощью метода конечных элементов [4].

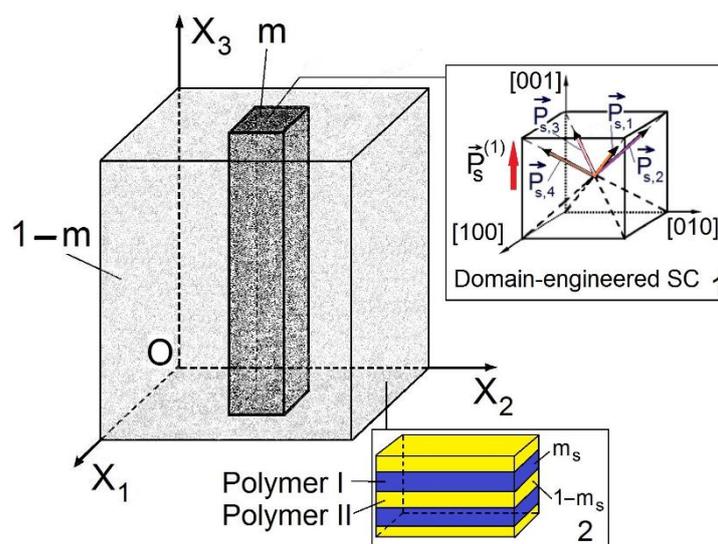


Рисунок 1. Схематическое изображение фрагмента 1–2–2-композиата «СЭ кристалл – полимер I – полимер II» [5]. На вставке 1 показаны типы не 180°-ных доменов в кристалле, поляризованном вдоль [001] перовскитовой ячейки; на вставке 2 – слоистая структура, содержащая два типа полимеров. m и m_s – объемные концентрации кристалла в композиате и полимера I в матрице композиата, соответственно.

Анализ концентрационных зависимостей эффективных пьезомодулей d_{3j}^* , пьезокоэффициентов g_{3j}^* , коэффициентов электромеханической связи k_{3j}^* и связанных с ними факторов анизотропии $\zeta_d^* = d_{33}^* / d_{31}^* = g_{33}^* / g_{31}^*$ и $\zeta_k^* = k_{33}^* / k_{31}^*$ 1–2–2-композитов показывает, что важными в практическом смысле являются интервалы объемных концентраций $m = 0.05 \dots 0.2$ и $m_s = 0.2 \dots 0.5$. В данных интервалах достигаются высокие значения $d_{33}^* \sim (10^2 \dots 10^3)$ пКл / Н, $g_{33}^* \sim (10^2 \dots 10^3)$ мВм / Н, $k_{33}^* \approx 0.8 \dots 0.9$, а факторы анизотропии удовлетворяют условиям $|\zeta_d^*| \geq 5$ и $|\zeta_k^*| \geq 5$ (Рис. 2). Отметим, что бессвинцовый 1–2–2-композит на основе кристалла KNNTL-Mn с меньшим пьезомодулем d_{33} характеризуется большей анизотропией $|\zeta_d^*|$ и $|\zeta_k^*|$ (кривые 4, 5 на Рис. 2б) по сравнению с композитами на основе кристаллов PZN–0.08PT (кривые 4, 5 на Рис. 2а), PMN–0.33PT и т.п. Приведенный выше интервал значений m указывает на то, что слоистая матрица (Рис. 1) занимает значительный объем композитного образца, а упругие свойства данной матрицы [5] способны влиять на пьезоэлектрический отклик композита и анизотропию его свойств. Интерпретация результатов по 1–2–2-композитам проведена с учетом зависящих от объемной концентрации m_s упругих свойств слоистой матрицы, содержащей полимерные компоненты с заметно различающимися упругими свойствами.

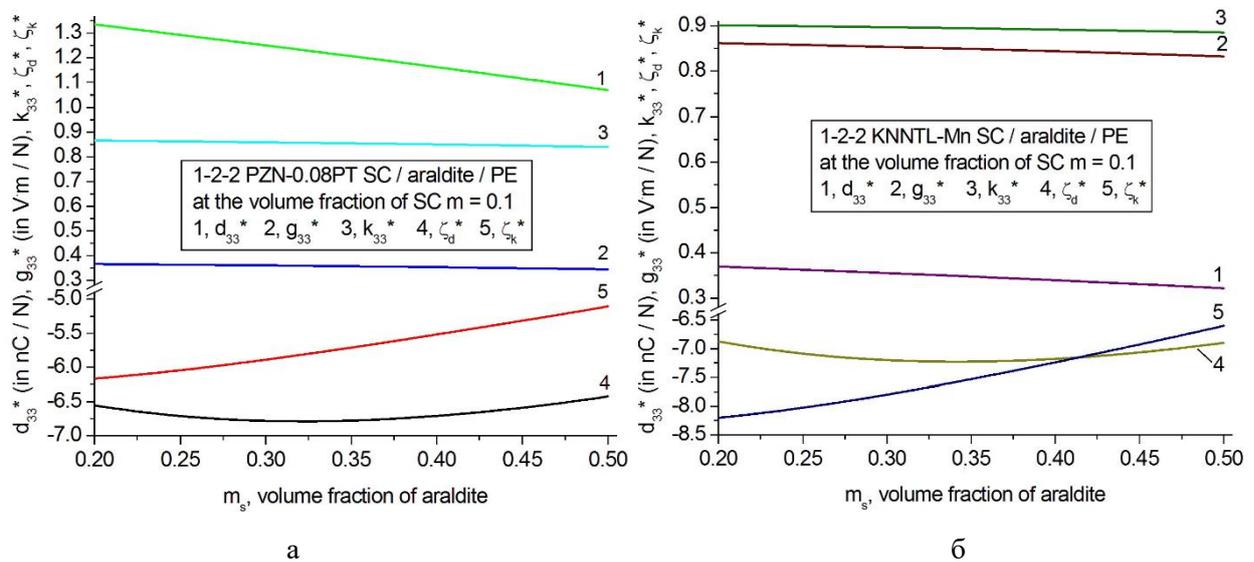


Рисунок 2. Концентрационные (m_s) зависимости продольных пьезокоэффициентов d_{33}^* (кривая 1), g_{33}^* (кривая 2), коэффициента электромеханической связи k_{33}^* (кривая 3) и факторов анизотропии ζ_d^* (кривая 4) и ζ_k^* (кривая 5) 1–2–2-композитов «кристалл PZN–0.08PT – аральдит – полиэтилен» (а) и «кристалл KNNTL-Mn – аральдит – полиэтилен» (б) при объемной концентрации кристалла $m = 0.1$.

Полученные результаты следует учитывать при создании современных пьезоактивных композитов типа 1–3, представляющих интерес как активные элементы преобразователей, сенсоров, акустических и других устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90163.

1. T. Ritter, X. Geng, K.K. Shung et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **47**, 792 (2000).
2. F. Wang, C. He, Y. Tang, *Mater. Chem. Phys.* **105**, 273 (2007).
3. V.Yu. Topolov, C.R. Bowen, P. Bisegna, *Piezo-Active composites. Microgeometry – Sensitivity Relations* (Cham: Springer International), 62 (2018).
4. C.R. Bowen, V.Yu. Topolov, A.N. Isaeva, P. Bisegna, *CrystEngComm* **18**, 5986 (2016).
5. V.Yu. Topolov, C.R. Bowen, A.N. Isaeva, A.A. Panich, *Phys. Stat. Solidi A* **215**, 1700548 (2018).

О влиянии полиморфизма в сегнетоэлектрических фторсодержащих полимерах на характеристики их диэлектрического отклика при поляризации

В.В. Кочервинский¹, М.А. Градова², О.В. Градов², Г.А. Киракосян³, Д.А. Киселев⁴,
Р.А. Чертовских⁴

¹ВНИИХТ, 115409 Москва, Россия
e-mail: kochval@mail.ru

²ИХФ РАН, 119991 Москва, Россия

³ИОНХ РАН, 119991 Москва, Россия

⁴МИСиС, 119991 Москва, Россия

Эта работа имеет отношение к проблеме формирования тонких сегнетоэлектрических полимерных пленок, которые кристаллизуются из растворов. Мы изучали структурные и электрические характеристики пленок сополимера винилиденфторида ВДФ и гексафторпропилена ГФП, полученные при комнатной температуре из растворов в ряде низкокипящих растворителей. Микроструктура исследованного сополимера изучена методом ЯМР спектроскопии ¹⁹F, из которого определяли мольное соотношение указанных сомономеров. Путем идентификации наблюдаемых линий в спектре оценивали возможные дефекты присоединения по цепи статистического сополимера. Данные структурных методов (рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии) показывают, что вид растворителя может менять как кристалличность пленок, так и соотношение поворотных изомеров. Анализ показывает, что увеличение доли изомеров TG⁻TG⁻ в получаемых пленках приводит к росту кристалличности и снижению высоковольтной проводимости. В пленках с малой кристалличностью обнаружено, что их длительная выдержка в комнатных условиях сопровождается перераспределением поворотных изомеров в направлении T₃GT₃G⁻ → TG⁻TG⁻. Это приводит к снижению диэлектрической проницаемости и высоковольтной проводимости. Путем сравнительного анализа вида ИК спектров, полученных в режимах пропускания и нарушенного полного отражения, был сделан вывод о том, что длительная выдержка пленок в комнатных условиях приводит к их дополнительному структурированию. Оно сводится к тому, что за счет кооперативной броуновской динамики цепей аморфной фазы дефекты присоединения в цепях вытесняются в поверхность. Результатом таких процессов в поверхности образуются области самополяризации, которые регистрировались методом Кельвин моды.

Влияние бора на особенности структуры и свойства кристаллов ниобата лития

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209 Апатиты, Россия
e-mail: n.sidorov@ksc.ru*

Легирование металлическими примесями (Zn, Mg, Sc...) на данный момент является наиболее распространенным методом повышения оптической стойкости кристаллов ниобата лития. В то же время, в последние годы особое внимание уделяется влиянию неметаллических примесей на процессы кристаллизации, структуру и оптические характеристики кристаллов LiNbO_3 . Причем, показано, что при легировании неметаллами существенное изменение свойств кристаллов LiNbO_3 происходит при концентрациях легирующей добавки на порядки меньших, чем при легировании металлическими примесями. Неметаллические катионы, обладают иными, чем металлические катионные примеси механизмами химической связи и, как следствие, другими механизмами влияния на физические характеристики системы кристалл-расплав. Они не способны входить в кислородные октаэдры O_6 структуры кристалла LiNbO_3 . По этой причине исследования влияния неметаллических катионов на структуру и физические характеристики монокристаллов LiNbO_3 ранее практически не проводились. Однако полученные нами экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что введение неметаллических элементов в шихту ниобата лития приводит к заметному изменению дефектной структуры и некоторых практически значимых физических характеристики расплава и кристалла.

В данной работе методами оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), ИК- спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп а также компьютерного моделирования, выполнены сравнительные исследования номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , а также номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенных из шихты различного генезиса, легированной неметаллическим элементом бором. По характеристикам ФИРС для всех исследованных кристаллов выполнена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей. Показано, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ имеет промежуточное значение между величинами диффузионных полей в кристаллах конгруэнтного и стехиометрического состава и зависит от концентрации бора в шихте. При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ по сравнению со стехиометрическим кристаллом, отличаются меньшим углом раскрытия индикатрисы ФИРС, также зависящим от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ соответствует значению для стехиометрического кристалла, но при этом кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ отличаются большей оптической однородностью. Показано, что расположение в структуре ОН-групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ более упорядочено, чем в конгруэнтном кристалле. Таким образом, применение для выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития расплава, структурированного неметаллическим элементом бором, позволяет регулировать особенности вторичной структуры, оптическую однородность, величины фотоэлектрических полей и ширину запрещенной зоны в кристалле.

Исследованы макро-, микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.55-1.24 мол. % B_2O_3 в шихте), выращенных из шихты с различной концентрацией бора, полученной методом твердофазного синтеза-грануляции и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$. Показано, что бор, как химически активный элемент, оказывает

сильное влияние на структуру расплава, делая его более однородным и вязким и изменяет размер и структуру кластеров в расплаве, что приводит к существенному изменению вторичной структуры (подрешетки дефектов) и свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, по сравнению с номинально чистыми кристаллами ниобата лития. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ наблюдается заметное увеличение температуры плавления (1264°C) по сравнению с номинально чистым кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава (1257°C). Установлено, что для успешного выращивания оптически и структурно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ концентрация бора не должна превышать ~ 0.12 мас. % в расплаве. При этом концентрация бора в выращенном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ составляет $\sim 10^{-3}$ - 10^{-5} мас. %, что соответствует следовым количествам других примесей.

Расчетами установлено, что элемент бор может в следовых количествах встраиваться в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры LiNbO_3 , граничащие с литиевым или с вакантным кислородными октаэдрами, либо встраиваться в кислородную плоскость, разделяющую кислородно-октаэдрические слои. Следовые количества бора в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, по-видимому, подчиняясь определенному механизму встраивания в кислородные тетраэдры, подобно пороговым механизмам для легирующих металлов, приносят в систему дополнительный положительный заряд, тем самым предотвращая образование точечных дефектов Nb_{Li} . С другой стороны, встраиваясь в кислородные тетраэдры, бор заметно искажает анионный каркас структуры кристалла, изменяя длины O-O связей и изменяет поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , которая определяет нелинейно-оптические свойства кристалла. Причем, при искажении октаэдров O_6 одновременно происходит упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси.

Таким образом, в работе впервые сформулирован новый подход к получению номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 , по составу и, отчасти, по структуре приближающихся к стехиометрическим, когда составляющая флюса в следовых количествах оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурные и оптические свойства монокристаллов. Полученные результаты позволяют расширить понятие «легирование». Под легированием, как правило, подразумевают введение непосредственно в структуру кристалла в заметном количестве легирующих добавок с целью изменения физических свойств материала. Несмотря на высокое содержание элемента бора в шихте (до 2.0 мол. %), его концентрация в кристалле находится на уровне следовых количеств, т.е. на порядки ниже концентрации легирующих металлических добавок. Причем ион B^{3+} находится в тетраэдрических пустотах структуры, но при этом существенно искажает кислородные октаэдры O_6 структуры. Кроме того, оксидные соединения бора, как сильные комплексообразователи и растворители, оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а, следовательно – на структуру выращенного кристалла. Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов Nb_{Li} и, вероятно, снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым, понижает эффект фоторефракции в монокристалле, повышает его структурную и оптическую однородность. Этот подход позволяет путем направленного структурирования расплава получать номинально чистые кристаллы LiNbO_3 , обладающие такими же свойствами, как и легированные кристаллы, но по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и дефектам Nb_{Li} приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава. В то же время монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ обладают существенно меньшим эффектом фоторефракции, чем стехиометрические кристаллы. При этом степень «возмущения» октаэдров O_6 и фоторефрактивные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ можно варьировать, используя различные методы легирования шихты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Влияние механических напряжений на кристаллическую структуру и свойства PZT пленок

Л.А. Делимова¹, Н.В. Зайцева¹, В.В. Ратников¹, В.С. Юферев¹, Д.С. Серегин²,
К.А. Воротилов², А.С. Сигов²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ladel@mail.ioffe.ru

²МИРЭА - Российский Технологический Университет, 119454 Москва, Россия

Технологии упругих деформаций (strain engineering) направлены на использование напряжений растяжения, сжатия и сдвига для управления физическими и химическими свойствами материалов. Деформационная инженерия активно применяется в технологиях микро- и наноэлектроники, в частности, технология напряженного кремния используется для повышения подвижности носителей заряда в канале МОП-транзистора [1]. Деформация в тонких пленках обычно связана с рассогласованием параметров кристаллической решетки пленки и подложки и может возникать как в процессе роста пленки, так и в процессах термического отжига при несоответствии коэффициентов теплового расширения, наличии фазовых переходов и пр.

В данной работе изучено влияние механических напряжений на кристаллическую структуру и свойства пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$, сформированных на подложках из кремния $\text{Si}(690 \text{ мкм})/\text{SiO}_2(300 \text{ нм})/\text{TiO}_2(10 \text{ нм})/\text{Pt}(150 \text{ нм})$ и сапфира (Si-on-Sapphire, SOS) $\text{Al}_2\text{O}_3(510 \text{ мкм})/\text{Si}(600 \text{ нм})/\text{SiO}_2(300 \text{ нм})/\text{TiO}_2(10 \text{ нм})/\text{Pt}(150 \text{ нм})$. Для обоих типов пленок исследованы кристаллическая структура XRD методом, петли сегнетоэлектрического гистерезиса и их асимметрия, поляризационные зависимости переходного тока, фотовольтаического тока и фото-ЭДС холостого хода, а также изгиб подложек. Сделаны оценки деформаций и механических напряжений внутри пленок [2].

Показано, что пленки PZT на SOS текстурированы в единственном направлении (111) и демонстрируют симметричные петли гистерезиса с высоким значением остаточной поляризации. Пленки PZT на Si текстурированы в основном (111) и более слабом (100) направлениях, имеют меньшие значения поляризации и демонстрируют асимметрию петель гистерезиса, что проявляется в наличии положительной непереключаемой поляризации, а также отражается на величине переходного тока и фототока.

Обнаружено, что сапфировая подложка имеет выпуклый изгиб, вызывающий в плоскости пленки напряжение сжатия, которое компенсируется растягивающим влиянием рассогласования параметров решеток PZT и Pt настолько, что слой Pt на SOS сформирован практически ненапряженным. В результате сапфировая подложка обеспечивает лучшее качество PZT пленки.

Напротив, подложка Si имеет вогнутый изгиб, вызывающий растяжение в плоскости пленки и сжатие вдоль нормали (111). Данные XRD-измерений также свидетельствуют о растяжении PZT пленки в ее плоскости {110} и сжатии вдоль оси (001). Оценки деформаций, пересчитанные в систему координат подложки, и найденный градиент деформации сжатия, действующий поперек пленки вдоль оси (111) позволили связать асимметрию петель гистерезиса с флексоэлектрической поляризацией и найти величину флексоэлектрического коэффициента μ_{11} для золь-гель пленок PZT, равную 0.0154 мС/см , что хорошо согласуется с флексоэлектрическим коэффициентом для PZT керамики [3].

Авторы Делимова, Зайцева и Юферев благодарят за поддержку РФФИ, проект № 19-02-00148, Серегин, Воротилов, и Сигов благодарят РФФИ, проект № 19-29-03058.

1. J. Li, Z. Shan, E. Ma, *Materials China* 37, **941** (2018).
2. Л.А. Делимова, Н.В. Зайцева, В.В. Ратников, В.С. Юферев, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, *ФТТ*, **63**, 1076 (2021).
3. W. Ma, L.E. Gross, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072905 (2005).

Пористые материалы и композиты для электроники: от диэлектриков к сегнетоэлектрикам

К.А. Воротилов, М.Р. Бакланов, А.С. Сигов

*МИРЭА- Российский технологический университет, 117454 Москва, Российская Федерация
e-mail: vorotilov@mirea.ru*

Методы молекулярной самосборки, индуцированные испарением (EISA), являются эффективным способом формирования нано- и мезопористых систем [1]. В данном методе для получения матричного материала используют растворы алкоксидов металлов, применяемые в золь-гель синтезе. Помимо этого, в исходную систему добавляют определенные поверхностно-активные вещества, которые при испарении растворителя формируют органическую фазу с тем или иным пространственным расположением, которая служит шаблоном (темплатом) для формирования матричного материала. Удаление органического шаблона обычно проводится путем его термодеструкции, в результате образуется пористый материал с той или иной пространственной конфигурацией пор.

В докладе рассмотрены методы формирования, свойства и применения в технологиях микро- и нанoeлектроники как пористых диэлектриков, так и сегнетоэлектрических материалов и композитов. Одним из перспективных направлений применения EISA-технологии является формирование пористых органосиликатных слоев, предназначенных для использования в качестве изолирующих диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью (*low-k*) с целью снижения времени задержки сигнала в системах металлизации интегральных схем. Рассмотрены различные типы диэлектрических материалов с нанометровым размером пор и различной конфигурацией пористой структуры, сформированных методом молекулярной самосборки, предназначенных для использования в технологических процессах полупроводникового производства менее 5 нм. Матричный материал представляет из себя неорганически-органический гибриды, в котором наряду с кремний-кислородным каркасом присутствуют мостиковые органические группы для упрочнения каркаса и терминальные метильные группы для гидрофобизации поверхности пор [2].

EISA-технологии могут быть применены для формирования пористых пленок сегнетоэлектрических материалов. В докладе рассмотрены методы формирования пористых пленок PZT с использованием в качестве структурообразующих компонентов молекул поливинилпирролидона, обрывающих цепочки поликонденсационных связей с формированием пор, а также неионогенных поверхностно-активных веществ, образующих в растворе мицеллы, взаимодействие которых приводит к созданию органических шаблонов различной конфигурации [3]. Рассмотрены основные структурные характеристики, механизмы формирования и свойства формируемых пленок. Сформированная пористая сегнетоэлектрическая пленка в свою очередь может служить шаблоном для создания композитной структуры. Представлен пример успешной реализации подобной структуры с матрицей PZT и заполненными оксидом титана методом атомно-слоевого роста порами. Среди перспективных применений пористой керамики и композитов: пьезоэлектрические МЭМС, пироэлектрические детекторы, технологии памяти, газовые сенсоры и пр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-03058, а также Министерства науки и высшего образования РФ (0706-2020-0022).

1. C. J. Brinker, *MRS Bulletin*, **29**, 631 (2004).
2. A. S. Vishnevskiy et al., *Materials*, **13**, 4484 (2020).
3. A. V. Atanova et al., *J Amer Cer Soc*, to be published (2021).

Влияние механических напряжений на диэлектрическую проницаемость и температуру перехода в полярное состояние в сегнетоэлектрических сверхрешетках $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$

Б.М. Даринский¹, А.С. Сидоркин¹, А.С. Сигов²

¹Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

²Российский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, Россия

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы широко используются в микроэлектронике, микромеханике, вычислительной технике и др. Широкие возможности для управления их свойствами в практически важных направлениях предоставляют новые специально создаваемые материалы, к которым относятся композитные структуры и сегнетоэлектрические сверхрешетки. Характеристики указанных структур могут существенно меняться в результате сильного взаимного влияния отдельных составляющих их компонент. В основе природы влияния слоев многослойного материала друг на друга лежит возможность варьирования его свойств путем изменения действующих в таких структурах дальнедействующих упругих или электрических полей, а также короткодействующих химических взаимодействий контактирующих составляющих в таких структурах. Настоящая работа посвящена оценке влияния механических напряжений несоответствия элементарных ячеек слоев на величину изменения диэлектрической проницаемости и температуру перехода в полярное состояние в сегнетоэлектрических сверхрешетках титаната бария/цирконата бария по сравнению с характеристиками родительских компонент в однородном состоянии.

Экспериментальные исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости сверхрешеток титаната бария / цирконата бария показывают наличие в них максимума, соответствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу, при температурах $\sim 393^\circ\text{C}$, существенно превышающих температуру перехода для объемных (120°C) и пленочных образцов титаната бария. Т.е., в данном материале налицо существенное превышение температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние по сравнению с титанатом бария. Величина диэлектрической проницаемости для исследуемой сверхрешетки достигает в максимуме значений порядка 11 тысяч единиц.

Согласно проведенным исследованиям ключевым фактором, определяющим указанные свойства рассматриваемых сверхрешеток, являются меняющие структуру отдельных слоев сверхрешетки механические деформации, возникающие в них из-за разницы размеров элементарных ячеек, составляющих решетку кристаллических слоев. Указанные упругие деформации в сегнетоэлектрической сверхрешетке $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ приводят к стабилизации продольного (вдоль поверхности контактирующих слоев решетки) направления вектора спонтанной поляризации в слоях титаната бария. Указанное направление поляризации обеспечивает вклад поперечной компоненты тензора диэлектрической проницаемости титаната бария в эффективную проницаемость сверхрешетки в направлении нормали к ее слоям, которая, значительно превосходит продольную (вдоль направления поляризации) составляющую диэлектрического отклика свободного титаната бария. Одновременно с этим напряжения несоответствия слоев решетки вызывают возникновение сегнетоэлектрического фазового перехода в слоях цирконата бария в сверхрешетке с появлением спонтанной поляризации и увеличением диэлектрической проницаемости данного слоя в направлении нормали к плоскости слоев решетки. Вместе с диэлектрическим откликом механические деформации, возникающие в слоях сегнетоэлектрической сверхрешетки $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ из-за разницы размеров элементарных ячеек составляющих их кристаллических слоев, существенно (на несколько сотен градусов) продляют в область высоких температур интервал существования в них полярного состояния.

Создание нано- и микродоменных структур в оптических волноводах на LiNbO_3

Я.В. Боднарчук¹, Л.С. Коханчик², Т.Р. Волк¹, Р.В. Гайнутдинов¹, Е.Н. Савченков³,
С.М. Шандаров³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333 Москва, Россия
e-mail: deuten@mail.ru

²ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
142432 Черноголовка, Россия

³Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск,
Россия

Сегнетоэлектрические доменные структуры лежат в основе различных применений. Можно выделить два основных направления работ в этой области: исследования нелинейного преобразования оптического излучения на доменных структурах микроскопического масштаба в режиме фазового квазисинхронизма (QPM) и исследования эффекта проводимости доменных стенок (DWC) в нанодоменных структурах. В связи с прогрессом интегральной оптики актуальной задачей становится создание и исследования таких структур в оптических волноводных слоях.

Представлены результаты исследований доменных структур, записанных электронно-лучевым (ЭЛ) методом в планарных оптических волноводах He-LiNbO_3 и Ti-LiNbO_3 , сформированных на неполярных (X и Y) поверхностях кристалла LiNbO_3 , и результаты АСМ записи доменов в волноводном сэндвиче LNOI (LiNbO_3 -on-insulator).

Исследования нелинейного преобразования излучения $\lambda = 1063$ нм в структурах, записанных ЭЛ методом показали, что оптимальные характеристики волноводного преобразования во вторую гармонику достигаются при соответствии глубины записанных доменов T_d толщине волноводного слоя. Величина T_d задается ускоряющим напряжением (U) СЭМ. В волноводе Ti-LiNbO_3 максимальная эффективность $\eta_2 = 6.4 \cdot 10^{-9}$ 1/Вт волноводного QPM *eee* преобразования получена в доменной решетке с $\Lambda = 6.5$ мкм, записанной $U = 10$ кВ, при котором глубина локализации структуры $D \approx 1.6$ мкм.

В 1D и 2D нанодоменных структурах заданной конфигурации, записанных в LNOI полярной (Z) ориентации полем зонда AFM, на доменных стенках обнаружена статическая проводимость σ_{DW} . Ее оценка выполнена с помощью оригинального метода, основанного на характеристиках AFM записи доменов. Найденная величина $\sigma_{DW} \approx 8 \cdot 10^{-4}$ (Ом см)⁻¹ не менее, чем на 12 порядков, превышает объемную проводимость LiNbO_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента № МК-1675.2021.1.2.

1. T.R. Volk, R.V. Gainutdinov, and H. Zhang, *Crystals* **7**, 137 (2017).
2. R. Gainutdinov and T. Volk, *Crystals* **10**, 1160 (2020).
3. Т.Р. Волк, Я.В. Боднарчук, Р.В. Гайнутдинов, Л.С. Коханчик, С.М. Шандаров, *Письма в ЖЭТФ*, в печати.

Условия докритического роста сегнетоэлектрических доменов

А.Ю. Белов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
 РАН, 119333, Москва, Россия
 e-mail: belov@crys.ras.ru

Выяснение механизма докритического роста сегнетоэлектрических доменов относится к актуальным дискуссионным вопросам физики сегнетоэлектриков. Интерес к этому явлению связан со сложностью термофлуктуационного зарождения доменов критического размера при обычных значениях электрического поля (парадокс Ландауэра). Согласно [1], данный «парадокс» экспериментально наблюдается в поликристаллических пленках твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, имеющих при определенной толщине (около 250 nm) специфическую структуру, для которой характерна колончатая форма зерен. Кривые гистерезиса в таких пленках демонстрируют уникальную частотную зависимость коэрцитивного поля E_c : $1/E_c^2 \sim \ln(v/v_0)$ [2], особенностью которой является зависимость предельной частоты v_0 (Рис. 1) от размера верхнего электрода R : $v_0 = v_0(R)$. Такие размерные эффекты обусловлены сильной неоднородностью электрического поля у края электрода, что является необходимым условием реализации режима докритического роста зародышей переполаризации, и, таким образом, могут быть использованы для оценки вклада докритических процессов в переключение поляризации [3].

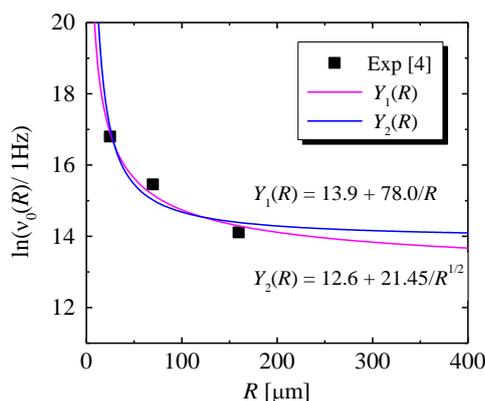


Рисунок 1. Зависимость предельной частоты $v_0(R)$ от радиуса электрода в пленке $\text{Pb}(\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{60})\text{O}_3$ толщины 0.24 мкм [4] и ее интерполяция функциями Y_1 и Y_2 (для двух оценок размера области докритического роста [3]).

Предложенный механизм докритического роста зародышей переполаризации в поликристаллических пленках позволяет прояснить природу размерных эффектов, проиллюстрированных на Рисунке 1. В его основе лежит существование физической величины E_g (геометрического коэрцитивного поля), определяющей возможность докритического роста зародышей. Например, для двумерного электрода в форме тонкой полосы ширины a , она определяется выражением $E_g = 2(\gamma/\epsilon\pi a)^{1/2}$, где γ – поверхностная энергия доменной стенки. При выполнении условия $E < E_g$ (E – однородное поле вдали от края электрода) подрастание зародышей до критического размера невозможно.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. А.Ю. Белов, *Письма в ЖЭТФ* **108**, 225 (2018).
2. X. Du, I.W. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **493**, 311 (1998).
3. А.Ю. Белов, *Ferroelectrics* **544**, 27 (2019).
4. S.M. Nam, Y.B. Kil, S. Wada, T. Tsurumi, *Ferroelectrics* **259**, 43 (2001).

Динамика решетки релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в спектрах Рамановского рассеяния света

А.И. Федосеев¹, Т.А. Смирнова¹, С.Г. Лушников¹, J.W. Lee², J.-H. Ko²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
fedoseev@mail.ioffe.ru

²Hallym University, Gangwondo 24252, Chuncheon, Republic of Korea

В настоящей работе представлены результаты исследований низкочастотной динамики решетки кристалла релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN) с помощью Рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 80 до 750 К.

Обнаружение в PCN широкого по температуре максимума частотно-зависимого диэлектрического отклика при $T_m = 250$ К, не связанный со структурным фазовым переходом, позволило отнести PCN к релаксорным сегнетоэлектрикам [1, 2], типичным представителем которых являются наиболее изученные на сегодня кристаллы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). Структура и диэлектрический отклик кристаллов PCN в широком частотном и температурном интервале исследовались в работе [2]. Характерной особенностью кубических релаксорных сегнетоэлектриков (к которым относят как PMN, так и PCN), является существование в Рамановском рассеянии света запрещенных для кубической симметрии $Pm\bar{3}m$, поляризованных спектров 1-го порядка. Полученные нами поляризованные спектры Рамановского рассеяния света в PCN, подобны тем, что наблюдались в модельном релаксорном сегнетоэлектрике PMN. Однако, анализ поведения низкочастотных оптических мод в PCN при изменении температуры не обнаружил корреляций с поведением диэлектрической проницаемости в окрестности T_m . Аномалии параметров низколежащих оптических мод в VV- и VH-поляризации в PCN наблюдаются при $T_1 = 170$ К, а не при T_m , как это было в PMN.

В квазиупругом рассеянии света (QELS), выделенном в спектрах Рамановского рассеяния PCN, были обнаружены две компоненты, различающиеся по интенсивности, ширине и температурному поведению. Первая, интенсивная и широкая, выделена в спектрах Рамановского рассеяния PCN с VV-поляризацией. Эта компонента QELS показывает широкий максимум интенсивности и замедление времени релаксации в окрестности T_m . В температурном поведении второй составляющей QELS ('узкой', с меньшей интенсивностью), полученной в спектрах Рамановского рассеяния с VH-поляризацией, максимум интенсивности и замедление времени релаксации смещены на 80 градусов в область низких температур (относительно T_m) и наблюдаются при $T_1 = 170$ К. Мы связываем такое поведение низкочастотных оптических мод и QELS в спектрах Рамановского рассеяния PCN с динамикой различных полярных нанобластей PNR, обусловленных фазовым зарядовым расслоением [3] и сосуществованием в низкотемпературной области полярных областей с ионами Co разной валентности (Co^{2+} и Co^{3+}).

1. В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, *ФТТ* **2**, 2728 (1960).
2. Е.А. Попова, V.G. Zalesky, Т.А. Shaplygina, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, S.V. Krivovichev, *Ferroelectrics* **412** 15 (2011).
3. Б.Х. Ханнанов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, Т.А. Смирнова, М.П. Щеглов, В.А. Боков, С.Г. Лушников, *ЖЭТФ* **157**, 523 (2020).

Индукцированный фазовый переход в монокристаллических твердых растворах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-yPbTiO}_3$: сходство и различие

Л.С. Камзина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Исследуемые в работе монокристаллические твердые растворы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PMN-xPT) ($x = 29,33\%$) и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-yPbTiO}_3$ (PZN-yPT), лежащие на морфотропной фазовой границе (МФГ), относятся к релаксорным сегнетоэлектрикам, в которых сегнетоэлектрическое состояние возникает только при приложении электрического поля. Общей чертой всех релаксоров является присутствие в высокотемпературной кубической фазе полярных нанобластей (PNR), которые определяют их необычные свойства. Однако разные релаксоры могут демонстрировать различное поведение при прохождении сегнетоэлектрического фазового перехода, что связано с разной кинетикой развития PNR [1].

В данной работе при температурах ниже температуры Фогеля-Фулчера исследовались временные зависимости диэлектрической проницаемости, оптического пропускания ($\lambda = 0.63$ и 1.3 мкм) и акустических параметров в электрическом поле 0-6 кВ/см в монокристаллах PMN-xPT и PZN-yPT, а также кинетика зарождения упорядоченных сегнетоэлектрических фаз в стеклоподобном релаксорном состоянии.

Обнаружено, что в области фазового перехода при приложении электрического поля во всех исследованных кристаллах со временем резко меняются как оптическое пропускание, так и диэлектрическая проницаемость.

Из временных зависимостей основных характеристик, приведенных на Рисунке 1 для кристалла PMN-29PT, видно, что резкое уменьшение оптического пропускания на длине волны $\lambda = 0.63$ мкм опережает по времени не только изменение диэлектрической проницаемости, но и затухания и скорости звука, в то время как в инфракрасном диапазоне оно происходит в более широком временном интервале и наблюдается даже после аномалий диэлектрических и акустических параметров. Подобные зависимости наблюдались и в других исследованных соединениях. На основании этого сделан вывод, что зависимость пропускания от длины волны света связана только с увеличением размеров нанобластей в процессе прохождения фазового перехода [2].

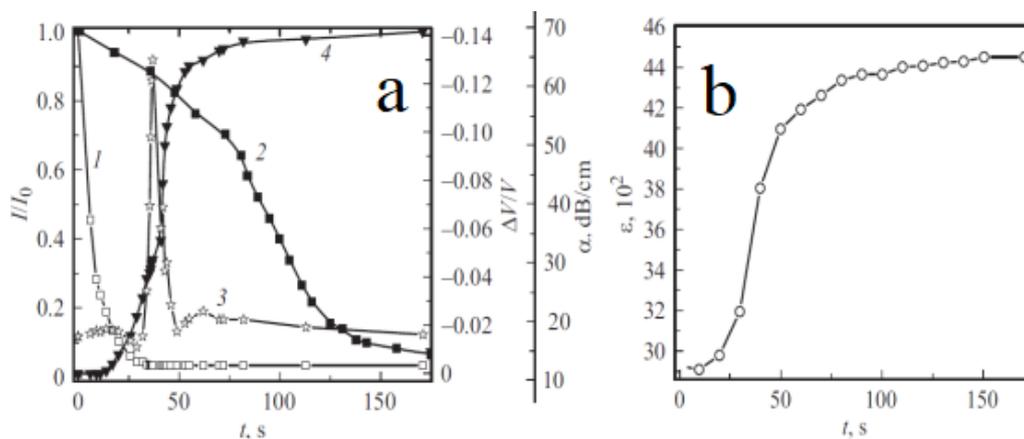


Рисунок 1. Временные зависимости основных характеристик кристалла PMN-29PT в электрическом поле $E = 1.23$ кВ/см, приложенном вдоль [001], (a) – оптического пропускания (1, 2) при разных длинах волн света, λ , μm: 1 – 0.63, 2 – 1.3; затухания (3) и скорости звука (4); (b) – диэлектрической проницаемости.

Несмотря на ряд общих черт индуцирования сегнетоэлектрической фазы в этих двух классах релаксоров, обнаружены и существенные различия. Так в кристаллах PMN-хРТ ($x = 29.33\%$) при приложении электрического поля ниже температуры Фогеля-Фулчера (T_f) образованию сегнетоэлектрических фаз и быстрому установлению макроскопической поляризации предшествует некоторое время задержки, зависящее от величины электрического поля и температуры, причем время задержки зависит от близости температуры измерения к температуре МФП: чем ближе температура измерения к МФП, тем меньше инкубационный период.

Другая картина наблюдается в соединениях PZN-9РТ, в которых индуцирование сегнетоэлектрической фазы происходит непосредственно после приложения поля без времени задержки (Рис. 2).

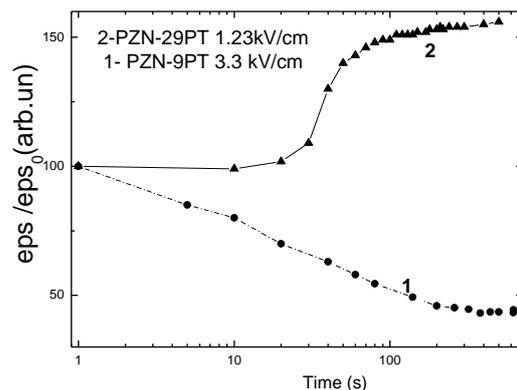


Рисунок 2. Временные зависимости диэлектрической проницаемости в электрическом поле, приложенном вдоль [001], в кристаллах PZN-9РТ(1) и PMN-29РТ(2).

Высказано предположение, что подобное различие может быть связано как с разной структурой низкотемпературных фаз в этих соединениях, так и с разными размерами PNR в фазе ниже температуры T_f , в которой прикладывалось электрическое поле. В PMN-хРТ размеры PNR при охлаждении из эргодической релаксорной фазы практически не менялись ниже температуры T_f , изменялось только направление их дипольных моментов. Взаимодействие между PNR и приводило к возникновению неэргодической стекольной фазы ниже T_f , для которой характерно наличие времени задержки. В PZN-9РТ неэргодическая стекольная фаза, скорее всего, не возникает, так как при понижении температуры происходит рост размеров PNR без изменения направления их дипольных моментов.

1. Y.-H. Bing, A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *Current Appl. Phys.* **11**, s14 (2011).
2. Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, *ФТТ* **60**, 955 (2018).

Релаксорные свойства монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

М.В. Таланов¹, А.А. Буш², К.Е. Каменцев²

¹Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@gmail.com

²МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия

Релаксорные сегнетоэлектрики, например $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, отличаются от нормальных сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 своими необычными свойствами, в частности размытым максимумом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, положение которого смещается к высоким температурам при повышении частоты измерительного электрического поля, при этом макроскопический структурный фазовый переход не происходит [1-3]. Однако переход в сегнетоэлектрическое состояние может быть индуцирован внешним электрическим полем. Начиная с самых ранних работ, причины релаксорных свойств связываются с химическим беспорядком, вызванным неупорядоченным распределением различных ионов в узлах эквивалентных кристаллографических позиций. На сегодняшний день известно большое количество релаксорных сегнетоэлектриков со структурой перовскита ABX_3 с гетеро- и изовалентным характером замещения как в А- ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{1-x/4}\text{O}_3$), так и В- ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) подрешетках. Недавно, нами были обнаружены характерные признаки релаксорного поведения диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (Рис. 1), которые имеют химически упорядоченную структуру, т.е. каждая из кристаллографических позиций заселена атомами только одного сорта [4], что принципиально выделяет это соединение из ряда известных релаксорных сегнетоэлектриков. Целью настоящей работы стало выявление особенностей релаксорных свойств монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и установление возможных причин обнаруженного поведения диэлектрических откликов. В докладе представлены данные диэлектрической спектроскопии и измерений термостимулированных токов утечки монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученные при различных режимах приложения внешнего электрического поля; проводится обсуждение экспериментальных результатов.

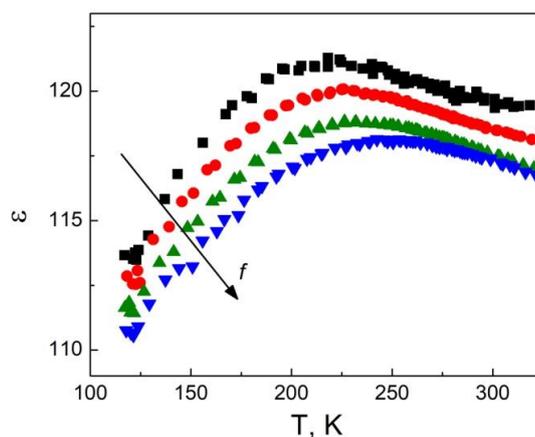
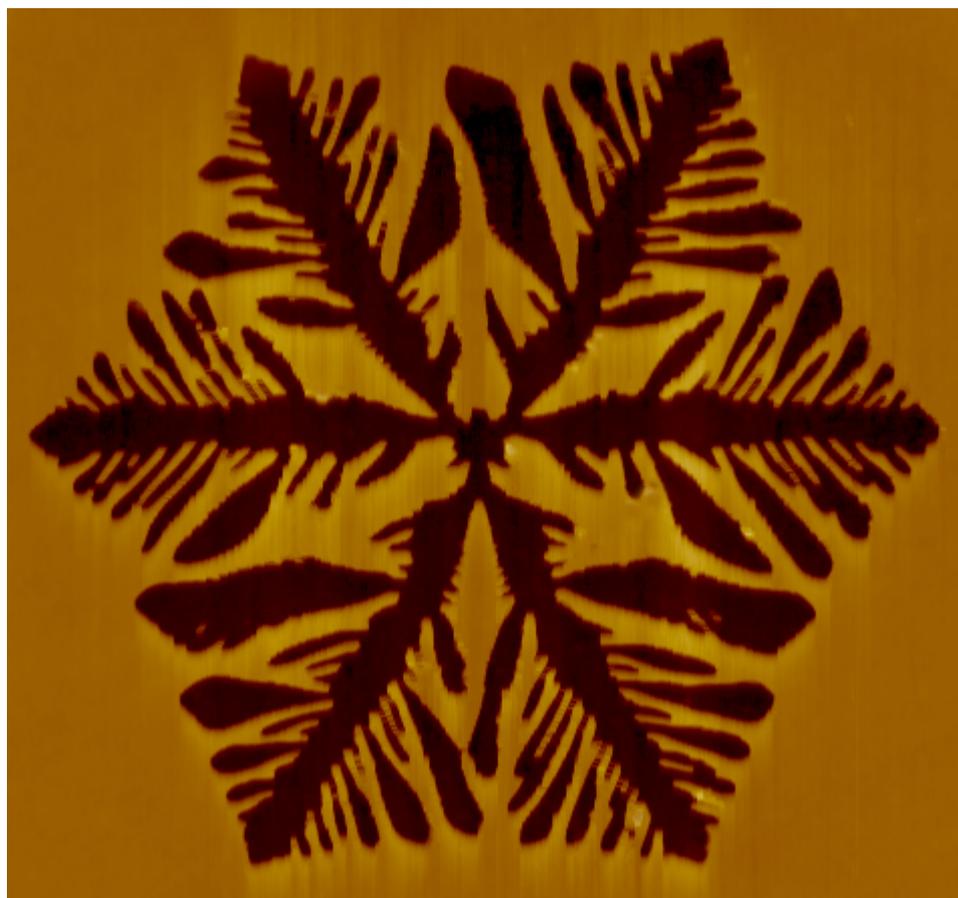


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, измеренная на различных частотах ($f = 0.12, 1, 10, 100$ кГц).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00086, диэлектрические измерения) и Министерства науки и высшего образования РФ (проект ФСФЗ 0706-2020-2022, рост монокристаллов).

1. L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
2. A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
3. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru, *Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).
4. A.A. Bush, M.V. Talanov, A.I. Stash, S.A. Ivanov, K.E. Kamentsev, *Cryst. Growth Des.* **20**, 824 (2020).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



Электрические взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков

А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников^{1,2}, А.А. Зеева²

¹Благовещенский государственный педагогический университет, 675002 Благовещенск, Россия
e-mail: a.milinskiy@mail.ru

²Амурский государственный университет, 675027 Благовещенск, Россия

Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [1,2]. В отличие от сегнетоэлектрических кристаллов и их твердых растворов в композитах и сегнетоэлектрических порошках дипольные частицы расположены на значительных расстояниях. Однако установлено, что и для таких систем возможно взаимное влияние компонентов на свойства друг друга. Для сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ наблюдается расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия [3,4]. В [5,6] было обнаружено, что добавление в DIPAB и DIPAC более 10 объемных % титаната свинца приводят к появлению дополнительных фазовых переходов для DIPAB.

Целью данной работы было изучение влияния поляризованных и неполяризованных частиц $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ на свойства DIPAB в сравнении с PbTiO_3 . Исследование фазовых переходов в смесях порошков проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Для смеси порошков DIPAB и PZT температурные зависимости сигнала ДТА показаны на Рисунке 1. При $x = 0.1$ для порошка PZT полученного из не поляризованной керамики, как и для чистого DIPAB наблюдается один структурный переход $T_1 \approx 424$ К в режиме нагрева и $T_2 \approx 421$ К в режиме охлаждения. В то время как для поляризованного PZT появляются дополнительные аномалии на кривых ДТА при температурах $T_3 \approx 430.5$ К в режиме нагрева и при $T_4 \approx 404.5$ К в режиме охлаждения.

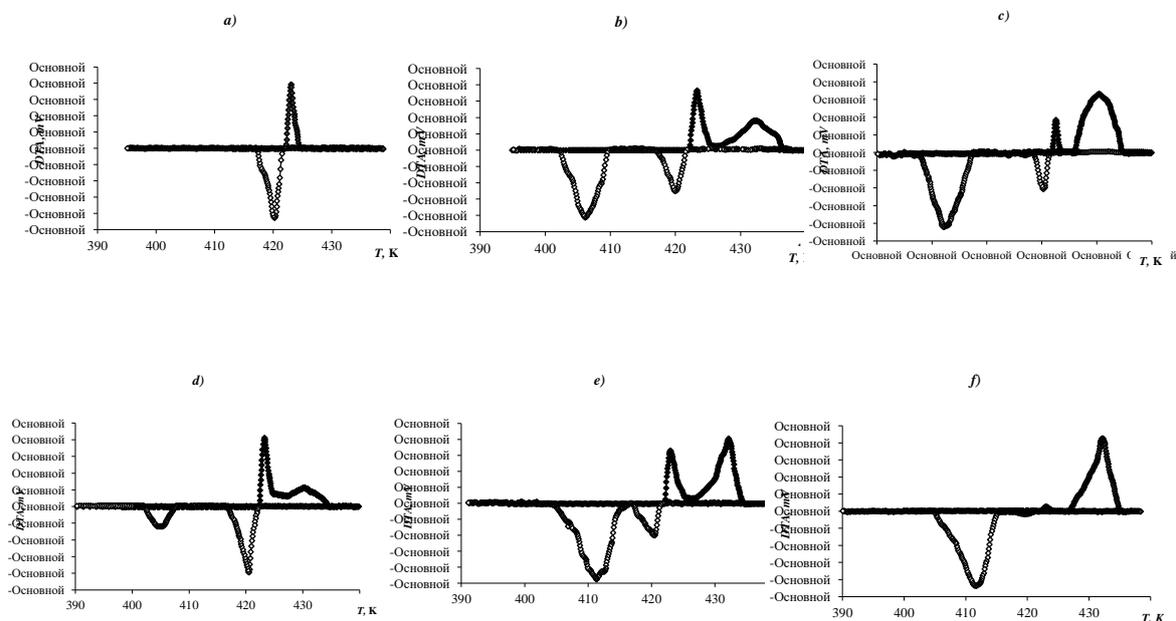


Рисунок 1. ДТА сигнал для смеси порошков DIPAB и PZT при $x = 0.10$ (a, d), $x = 0.30$ (b, e), $x = 0.50$ (c, f): a, b, c – для порошка PZT, полученного из неполяризованной керамики, d, e, f – из поляризованной).

С ростом содержания PZT аномалии на кривых ДТА при температурах T_1 , T_2 уменьшаются, а при T_3 и T_4 увеличиваются. Причем для порошка PZT полученного из предварительно поляризованной керамики, аномалии при температурах T_3 и T_4 появляются раньше. На Рисунке 2 приведены зависимости температур фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PZT от концентрации PZT, полученные по кривым ДТА.

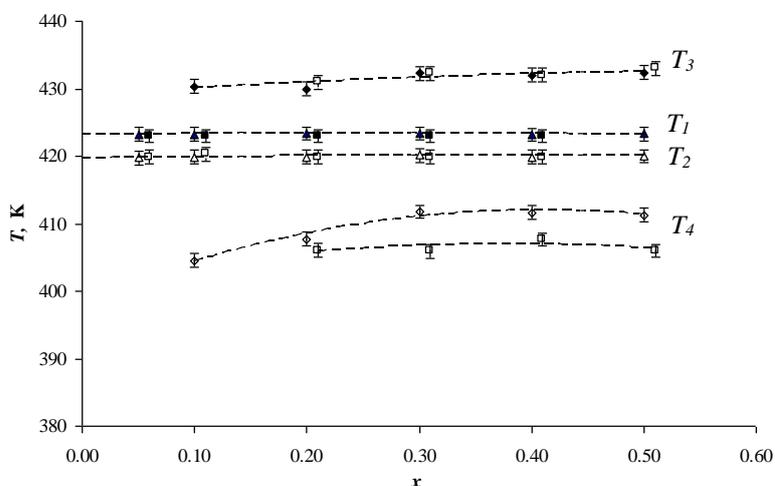


Рисунок 2. Температуры фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PZT в зависимости от x , определенные по данным ДТА (\square – для порошка PZT, полученного из неполяризованной керамики, \diamond – из поляризованной).

Из результатов эксперимента следует, что появление фазовых переходов при T_3 и T_4 в DIPAB зависит от поляризации частиц PZT или PbTiO_3 и их концентрации в смеси.

Если проанализировать график зависимости температур фазовых переходов от объемного содержания PZT (Рис. 2), можно заключить, что в смеси присутствуют два состояния частиц DIPAB: первые – не имеющие в ближайшем окружении частиц поляризованных частиц PZT или PbTiO_3 и их фазовые переходы (T_1 и T_2) соответствуют фазовым переходам изолированных частиц DIPAB; вторые – соседствующие с дипольными частицами второго сорта и их температуры фазовых переходов (T_3 и T_4) будут определяться с учетом энергии взаимодействия. Это следует из того, что амплитуды кривых ДТА при T_3 и T_4 увеличиваются с ростом содержания частиц второго сорта, и, например, для PbTiO_3 при $x \approx 0.45$ частиц первого сорта практически не остается. При T_3 и T_4 аномалии на кривых ДТА уширяются, поскольку частицы DIPAB находятся на разных расстояниях от полярных частиц второго сорта и имеют разброс по температурам фазовых переходов. Температуры переходов T_3 и T_4 слабо зависят от концентрации частиц PZT или PbTiO_3 , что может свидетельствовать о том, что при этих температурах термодинамический потенциал имеет некоторые аномалии, и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

Как показали проведенные исследования, увеличение концентрации PZT или PbTiO_3 в смеси порошков, приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов DIPAB при нагреве и охлаждении. Удельная теплота дополнительных фазовых переходов растет с увеличением x . Появление дополнительных фазовых переходов можно объяснить электрическими взаимодействиями между частицами смеси.

1. В.Е. Vugmeister, М.Д. Glinchuk, *Sov. Phys. JETP*. **52**, 482 (1980).
2. В.Е. Vugmeister, М.Д. Glinchuk, *Sov. Phys. Usp.* **28**, 589 (1985).
3. Е.В. Stukova, S.V. Baryshnikov, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2**, 434 (2011).
4. Е.В. Stukova, S.V. Baryshnikov, *Perspekt. Mater.* **13**, 801 (2011).
5. С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, *ФТТ* **62**, 1855 (2020).
6. С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, *ФТТ* **63**, 776 (2020).

Лантаноид содержащие фазы Ауривиллиуса состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

А.В. Митрофанова¹, Е.А.Симакова¹, Е.А. Фортальнова¹, М.Г. Сафроненко¹,
Е.Д. Политова²

¹ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов, 117198 Москва, Россия
e-mail: chemistann@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, 119334 Москва, Россия

$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ является представителем слоистых перовскитоподобных фаз Ауривиллиуса. Для этого титаната феррита висмута характерен фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, сопровождающийся изменением симметрии элементарной ячейки (Пр. гр. $A21am \rightarrow I4/mmm$) при $T_C = \sim 730^\circ\text{C}$ [1-3]. Известно также, что ниже $T_N = \sim 193^\circ\text{C}$ эта фаза обладает антиферромагнитными свойствами [4]. Такое сочетание электрического и магнитного упорядочений в кристаллической структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ обуславливает его перспективность для разработки материалов с улучшенными электрофизическими и магнитными характеристиками.

Известно, что температура Кюри фаз на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ зависит от катионного состава в подрешетке висмута [5-8]. Поэтому целью данного исследования являлось изучение влияния частичного замещения Bi^{3+} катионами РЗЭ на свойства образующихся фаз состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) (***LnBFT***).

Твердые растворы ***LnBFT*** получены методом твёрдофазного синтеза из оксидов висмута(III), железа(III), титана(IV) и Ln(III). Исследование фазообразования в ряду показало, что в случае «лёгких» лантаноидов ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) формирование перовскитоподобной слоистой фазы ***LnBFT*** завершается при 1000°C . Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов уменьшаются. В случае «тяжёлых» лантаноидов ($\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) фазообразование завершается при более высокой температуре 1100°C . При этом в фазовом составе образцов преобладает пирохлорная структура на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов также уменьшаются.

Исследование влияния катионов Ln(III) в подрешетке висмута фаз ***LnBFT*** на температуру Кюри методом дифференциально-термического анализа показало, что слоистая перовскитная структура в случае $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ претерпевает несколько полиморфных превращений, а фазовые переходы, выявленные в структурах пирохлорного типа для $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ относятся к типу «порядок-беспорядок».

1. W.C. Ferreira, G.L.C. Rodrigues, B.S. Araújo, et al., *Ceram. Int.* **46**, 18056 (2020).
2. J.-J. Ji, H. Sun, X.-Y. Mao, W. Wang, et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **61**, 328 (2012).
3. J.-B. Li, Y.P. Huang, G.H. Rao, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222903 (2010).
4. E. Jartych, T. Pikula, M. Mazurek, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **342**, 27 (2013).
5. J.D. Bobic, R.M. Katiliute, M. Ivanov, et al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 2448 (2016).
6. T. Patri, R. Patangi, K.R. Kandula, et al, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 874 (2020).
7. L. Luo, Y. Guo, W. Yan, et al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 17872 (2019).
8. V. Koval, I. Skorvanek, G. Viola, et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 15733 (2018).

Флюоритоподобные редкоземельные допированные молибдаты: синтез и физические свойства

Е.И. Орлова¹, Е.Д. Балдин¹, Е.П. Харитонов¹, Н.В. Горшков², В.Г. Гоффман²,
В.И. Воронкова¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия
e-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., 410054 Саратов, Россия

Кубические флюоритоподобные соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в бинарных системах Ln_2O_3 — MoO_3 , где Ln – редкоземельный катион, обладают высокой смешанной кислород-электронной проводимостью [1] порядка 10^{-2} См/см при 800°C . Класс таких материалов был значительно расширен замещением одного редкоземельного атома щелочным элементом и одного кислорода фтором [2]. Образующиеся соединения $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Me = Li, K, Na) изоструктуры исходному $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, при этом их свойства при указанном двойном допировании кардинально меняются, возникает фазовый переход, в области которого проводимость возрастает скачком [3].

В настоящей работе исследуется фазообразование, полиморфизм, тепловые и электрофизические свойства твердых растворов состава $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_y\text{F}_x$ (Ln = La, Pr, Nd) методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, а также импеданс-спектроскопии, проведенной в сухой и влажной средах.

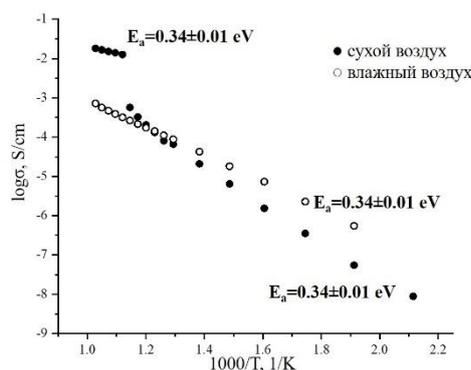


Рисунок 1. Температурные зависимости объемной проводимости $\text{Li}_{0.8}\text{Nd}_{4.2}\text{Mo}_3\text{O}_{15.3}\text{F}_{0.8}$ в сухом (●) и влажном (○) воздухе.

В разрезе $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ - $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Ln = La, Pr, Nd) тройной системы Ln_2O_3 - MoO_3 - LiF методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$ (Ln = La), $0.4 \leq x \leq 1$ (Ln = Pr), $0.6 \leq x \leq 1$ (Ln = Nd)) на основе кубического флюоритоподобного соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Замена редкоземельного катиона литием и кислорода фтором приводит к возникновению обратимого фазового перехода, сопровождающегося аномалией диэлектрической проницаемости, а также скачком электропроводности на порядок величины (Рис. 1). В отличие от беспримесных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированные соединения $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ проявляют гигроскопические свойства. При измерении во влажной атмосфере были обнаружены протон-проводящие свойства соединений $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$.

1. M. Tsai, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, *Chem. Mater.* **1**, 253 (1989).
2. J.-P. Faurie, *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 3865 (1971).
3. V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, A. Kežionis, D. Petrulionis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **9**, 1250 (2019).

Фазовые переходы в KNO_3 , введённого в углеродные нанотрубки

И.А. Чернечкин, А.Ю. Милинский

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия
e-mail: cer_nyb@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты сравнительного анализа фазовых переходов нанокompозитов на основе KNO_3 , введённого в углеродные нанотрубки. При комнатной температуре и атмосферном давлении объёмный нитрат калия находится в фазе II [4]. При нагреве приблизительно до 401 К – фаза I. Понижение температуры – переход из фазы I в промежуточную фазу III. Переход из фазы III в фазу II – при более низких температурах. При переходе из одной фазы в другую не соблюдаются соотношения группа-подгруппа.

Наноматрицы в данной работе – углеродные нанотрубки – аллотропная модификация углерода цилиндрической формы диаметром 3-5 нм и длину 3-12 мкм сопротивлением 1412 мкОм. Полости углеродных нанотрубок заполнялись насыщенным водным раствором нитрата калия до его полного проникновения в поры. Затем полученная смесь высушивалась при температуре примерно равной 420 К. Для регистрации сигнала ДТА использовался синхронный термоанализатор Linseis STA PT 1600 с точностью 0.1 К. Исследования проводились в режиме «нагрев-охлаждение» со скоростью 1 К/мин в интервале от комнатной температуры до 440 К. Для сравнения исследовались поликристаллические порошки нитрата калия.

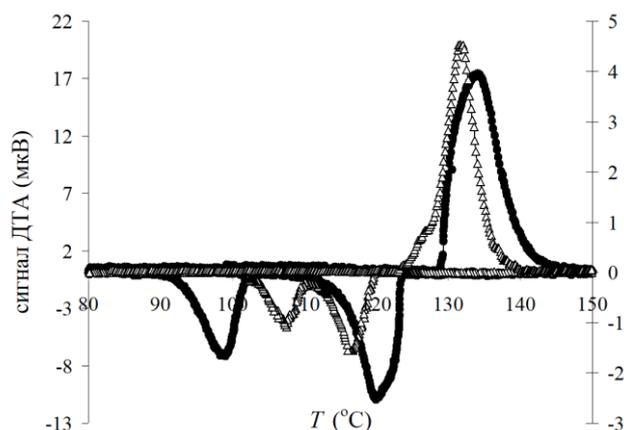


Рисунок 1. Температурная зависимость сигнала ДТА для порошка KNO_3 (сплошные символы, правая ось) и KNO_3 в углеродных нанотрубках (полые символы, левая ось).

Для нитрата калия в углеродных нанотрубках наблюдается изменение температур всех трех фазовых переходов. Переход из параэлектрической фазы II в параэлектрическую фазу I смещен к низким температурам на 2°C. Сегнетоэлектрическая фаза III для нанокompозита наблюдается в более узком температурном интервале, по сравнению с порошком KNO_3 , за счет понижения верхнего на 4,5°C и повышения нижнего на 9,5°C переходов. Температурный интервал ее существования равен 8°C, что на 14°C меньше, чем для объёмного нитрата калия. Таким образом, обнаружено сужение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы нанокompозитного нитрата калия по сравнению с объёмным нитратом калия.

1. A.Yu. Milinskii, S.V. Baryshnikov, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, **9**(1), 128 (2019).
2. A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, I.V. Egorova, V.M. Sarnatskii, *Res. Phys.* **17**, 103069 (2020).
3. А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, А. Сизман, Е. Rysiakiewicz-Pasek, А. Hoser, *ФТТ* **60**(3), 439 (2018).
4. A. Chen, F. Chernow, *Phys. Rev.* **154**(2), 493 (1967).

Моделирование механических и пьезоэлектрических свойств гидроксипатита, модифицированного Sr/Ca замещениями

В.С. Быстров¹, Е.В. Парамонова¹, А.В. Быстрова^{1,2}, Л.А. Авакян³, Н.В. Булина⁴

¹Институт математических проблем биологии РАН — филиал ФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 142290 Пущино, Россия
e-mail: vsbys@mail.ru

²Рижский технический университет, LV-1658 Рига, Латвия

³Физический факультет, Южный Федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия

Гидроксипатит (ГАП) широко используется в качестве биосовместимых материалов для различных медицинских применений. Известно, что некоторые замещения в подрешетках катионов и анионов ГАП могут улучшать механические свойства ГАП. С этой целью проводятся работы по исследованию таких замещений для улучшения свойств ГАП, в частности, за счет замещения ионов кальция ионами стронция [1].

В работе рассмотрены и проанализированы структурные и физические свойства Sr-замещенного ГАП – с замещением атомом кальция на стронций (Sr/Ca). Моделирование и расчеты свойств такого модифицированного ГАП, изменяющихся при замещении Sr/Ca, проводится методами теории функционала плотности (DFT) в различных приближениях [2-4]. Расчет данных структурных изменений (постоянных решетки и объема ячейки) при замещении Sr/Ca в ГАП и их сравнение с экспериментальными данными [1] показали, что здесь есть аналогичные изменения - увеличение этих параметров после замещения Sr/Ca. Изучены также изменения механических и упругих свойств [5]: рассчитаны значения объемного модуля и ряда упругих характеристик, до и после замещения Sr/Ca, эти данные также были проанализированы на предмет их соответствия наблюдаемым данным.

Известно, что упорядоченные гексагональные и моноклинные фазы ГАП имеют собственную поляризацию, а неупорядоченные – нет [4-6]. Эти их сегнетоэлектрические свойства вызывают пьезоэлектрические эффекты. Исследование пьезоэлектрических свойств ГАП проводится DFT методами в комбинации с квантовыми полуэмпирическими методами расчета (AM1, PM3) из программного пакета HyperChem [5]; также исследуется изменение пьезоэлектрических коэффициентов ГАП при замещениях Sr/Ca. Полученные результаты анализируются в сравнении с данными [4-6]. Кроме того, установлено также изменения ширины запрещенной зоны E_g и работы выхода $\Delta\phi$, после замещения Sr/Ca. В ряде экспериментов было показано, что увеличение $\Delta\phi$ приводит к увеличению адгезии костных клеток [7]. Более того, было также показано, легирование ГАП атомами Sr также увеличивает адгезию костных клеток к поверхности ГАП [8]. Полученные результаты моделирования указывают на важность замещения Sr/Ca в ГАП для изменения его механических, пьезоэлектрических свойств и его биосовместимости.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (РНФ) № 21-12-00251.

1. N.V. Bulina, M.V. Chaikina, I.Yu. Prosanov, *Inorg. Mater.* **54**(8), 820 (2018).
2. V.S. Bystrov, J. Coutinho, A.V. Bystrova, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 195302 (2015).
3. L.A. Avakyan, E.V. Paramonova, J. Coutinho, et al., *J. Chem. Phys.* **148**, 154706 (2018).
4. V.S. Bystrov, J. Coutinho, L.A. Avakyan, et al., *Ferroelectrics* **559**, 45 (2020).
5. V.S. Bystrov, *Ferroelectrics* **475**, 148 (2015).
6. V.S. Bystrov, *Ferroelectrics* **541**, 25 (2019).
7. Yu. Dekhtyar, V. Bystrov, A. Bystrova, et al., *IFMBE Proceedings* **38**, 182 (2013).
8. C. Capuccini, P. Torricelli, E. Boanini, et al., *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **89**, 594 (2009).

***Ab initio* исследование структурных, электронных и магнитных свойств гетероструктур на основе сегнетоэлектрика и антиферромагнетика**

И.И. Гумарова^{1,2}, Д.А. Таюрский², Р.Ф. Мамин^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия
e-mail: i.piyanzina@gmail.com

Привычные нам современные носители информации, например, жёсткие диски, состоящие из чередующихся немагнитных и магнитных слоёв, отличаются достаточно низкой скоростью чтения/записи, высоким потреблением энергии и слабой термостойкостью. Альтернативным подходом в создании подобных устройств является использование магнитоэлектронной связи в мультиферроидных материалах, с помощью которой можно было бы осуществлять электрическую запись магнитных битов с чрезвычайно низким энергопотреблением. Однако, сегнетоэлектричеству и ферромагнетизму трудно сосуществовать в однофазных материалах, поэтому до сих пор не удалось найти стабильный однофазный мультиферроик, в котором можно было бы полностью переключать намагниченность. В таких условиях искусственные гетероструктуры, состоящие из материалов, резко отличающихся по своим свойствам, – это идеальная платформа для непосредственного объединения различных физических свойств между соседними слоями или создания новых физических свойств, таких как магнитоэлектрическая связь, сверхпроводимость, двумерная проводимость, мультиферроичность, колоссальное магнитосопротивление и другие [1-3].

Активное изучение гетероструктур на основе оксидов переходных металлов началось с открытия квази-двумерного электронного газа на границе раздела двух неполярных и немагнитных широкозонных диэлектриков LaAlO_3 (LAO) и SrTiO_3 (STO) в 2004 [1]. Самой популярной причиной возникновения проводящей фазы в этой системе принято считать электронные перестройки, возникающие вследствие структурных искажений в разнозаряженных слоях $(\text{AlO}_2)^-$ and $(\text{LaO})^+$. Однако, перераспределение электронов в гетероструктуре может быть также инициировано присутствием сегнетоэлектрической поляризации. Так, было показано, что использование сегнетоэлектрика, например, BaTiO_3 , слои которого электронейтральны в отличие от LaAlO_3 , также может привести к возникновению проводящего интерфейса [4, 5].

Ранее нами теоретически предсказана [6] и экспериментально обнаружена проводимость в гетероструктуре из антиферромагнетика LaMnO_3 и сегнетоэлектрика BaTiO_3 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) [7]. В рамках настоящего доклада будут представлены результаты *ab initio* моделирования структурных, электронных и магнитных свойств гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$, содержащей различное количество слоёв сегнетоэлектрика. Будет представлено влияние направления и величины сегнетоэлектрической поляризации на вышеперечисленные свойства, рассмотрены послойные спектры плотности состояний, проанализирован вклад электронов различных орбиталей в проводимость.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 21-12-00179).

1. S. Acharya, et al., *Mater. Lett.* **64**, 415 (2010).
2. M. An, et al., *S. Phys. Rev. B* **96**, 235112 (2017).
3. C. Aruta, et al., *Phys. Rev. B* **80**, 140405R (2009).
4. M.K. Niranjana, Y. Wang, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016804 (2009).
5. K.D. Fredrickson, A. Demkov, *Phys. Rev. B* **91**, 115126 (2015).
6. D.P. Pavlov, et al., *JETP Lett.* **106**, 7 (2017).
7. V.V. Kabanov, et al., *Mater. Res. Express* **7**, 5 (2020).

Геометрическая и электронная структура $\text{KTaO}_3:\text{Li}$: ревизия и расчёты из первых принципов

В.Г. Кузнецов¹, В.А. Трепаков¹, А.А. Гавриков², И.И. Тупицын²

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kuzvol@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

Виртуальные сегнетоэлектрики KTaO_3 и SrTiO_3 являются каноническими прототипами семейства широко применяемых функциональных перовскитоподобных ABO_3 оксидов, модельными объектами физики фазовых переходов и во многом всей физики твёрдого тела благодаря своим уникальным свойствам и поразительному богатству наблюдаемых в них явлений. Одной из ключевых особенностей этих материалов является то, что их свойства могут быть существенно модифицированы и адаптированы внедрением подходящих примесей. По этой причине исследования взаимного влияния примесей и дефектов на свойства материалов и высокополяризуемой матрицы с фазовыми переходами и мягкими Слэтеровскими TO1 модами на структуру и свойства вводимых примесей, приобретают особый академический и практический интерес. В этом контексте особое место занимает KTaO_3 , допированный нецентральными ионами Li^+ (KTL), исследования которого вызывают повышенный интерес, позволяют продвигаться в понимании свойств релаксоров и приводят к обнаружению новых неожиданных свойств, например, выраженной фотопроводимости [1]. При этом несмотря на многочисленность выполненных исследований [2], уровень имеющихся теоретических расчётов KTL требует дальнейшего развития, а полученные результаты, особенно количественные, ревизии.

В настоящей работе представлены обзор имеющихся теоретических исследований KTL, в том числе *ab initio* расчётов [3-5], и выполненные нами более точные первопринципные DFT- расчёты геометрической и электронной структуры KTL, позволяющие получить более надёжные результаты. Вместо использовавшихся ранее функционалов плотности в приближении локальной плотности (LDA) и norm-conserving [3,4] или ultrasoft [5] псевдопотенциалов в наших расчётах были использованы ранее не применявшиеся в расчётах KTL обобщённо-градиентный (GGA) функционал плотности PBEsol и прецизионные PAW-потенциалы (Projected Augmented Waves). Расчёты дефектов проводились в рамках периодической модели и в суперячеечном приближении с расширениями $2 \times 2 \times 2$ и $3 \times 3 \times 3$ с использованием базиса плоских волн, как с учётом релаксации решётки в ответ на введение примеси, так и без учёта релаксации. Помимо равновесной геометрии и электронной структуры KTL рассчитывались адиабатические потенциалы (профили потенциалов), в поле которых движется примесный ион Li^+ в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, что позволило получить более точные оценки величин энергии надбарьерных перескоков ионов Li^+ . Предварительные расчёты плотности состояний KTL с прецизионными PAW-потенциалами указывают на существование мелких дефектных уровней в запрещённой зоне, которые не удаётся обнаружить на зонной структуре KTL, рассчитанной для суперячеек с расширениями $2 \times 2 \times 2$ и $3 \times 3 \times 3$, и которые, согласно [1], обуславливают выраженную фотопроводимость допированного литием танталата калия.

Расчёты были выполнены на оборудовании и ПО РЦ «Вычислительный центр СПбГУ».

1. R.S Klein, G.E. Kugel, M.D. Glinchuk, R.O. Kuzian, I.V. Kondakova, *Phys. Rev. B* **50**, 9721 (1994).
2. С.А. Просандеев, В.А. Трепаков, *ЖЭТФ* **121**, 489 (2002).
3. И.И. Tupitsyn, A. Deineka, V. Trepakov, L. Jastrabik, S. Kapphan, *Ferroelectrics* **237**, 9 (2000).
4. И.И. Tupitsyn, A. Deineka, V. Trepakov, L. Jastrabik, S.E. Kapphan, *Phys. Rev. B* **64**, 195111 (2001).
5. S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burton, *Phys. Rev. B* **68**, 014120 (2003).

Исследование свойств сегнетоэлектрических тонких плёнок с помощью модели Изинга с деполяризующим полем

Е.В. Меньшиков, О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет, 162600, Череповец, Россия.
e-mail: eu.menshikoff@ya.ru

Хорошо известно, что свойства тонких сегнетоэлектрических пленок сильно отличаются от объемных образцов. Одним из факторов, дающих вклад в это отличие, является наличие свободных границ и, как следствие, связанных зарядов на них. Связанные заряды создают деполяризующее поле, подавляющее спонтанную поляризацию. В этой работе для исследования тонких пленок была применена модель Изинга [1], в гамильтониан которой мы ввели энергию спина в деполяризующем поле и энергию диполь-дипольных взаимодействий.

Для расчета деполяризующей энергии применен атомистический подход [2]: разность энергий диполь-дипольных взаимодействий двумерно- (2D) и трехмерно- (3D) периодических систем (т.е. при замкнутых и свободных электрических граничных условиях) дает энергию деполяризующего поля. В случае пленок, такой подход дает более точное, большее значение поля на границах и включает эффект поверхностной анизотропии, в отличие от континуального. Однако, различные механизмы экранирования компенсируют связанный заряд [3], что приводит к необходимости решать экранированное уравнение Пуассона. Для этого в матрицу взаимодействий для 2D системы [2], полученную методом периодических функций Грина, введен соответствующий параметр экранирования; для объемной системы был применен метод суммирования Эвальда с потенциалом Юкавы [4].

Моделирование производилось методом Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса. Построены графики профилей поляризации пленки и произведена визуализация полученных конфигураций при различных значениях температуры T (Рис. 1).

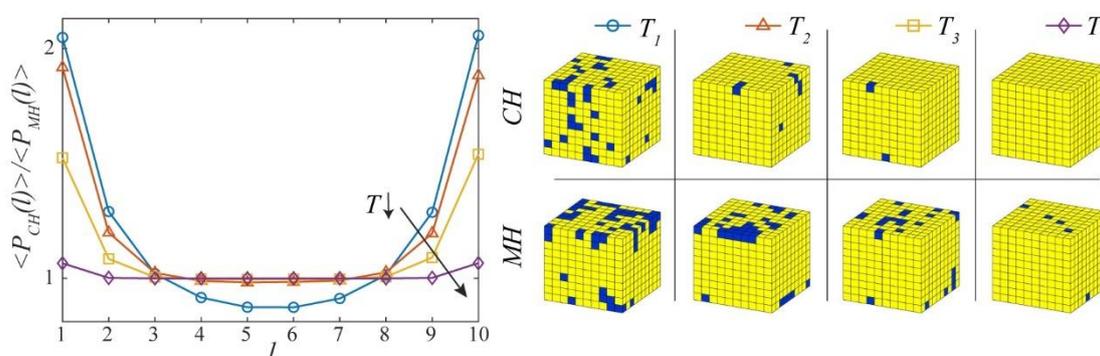


Рисунок 1. Слева – графики зависимости отношения средних поляризаций l -го слоя пленки в моделях с классическим гамильтонианом (CH) и модифицированным (MH), справа – соответствующие однодоменные конфигурации ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$).

Показано, что введение деполяризующего поля и диполь-дипольных взаимодействий может приводить к понижению поляризации приповерхностных слоев, формируя так называемый мертвый слой. Для исследования доменной структуры пленки применен алгоритм иерархической кластеризации. Получены температурные зависимости геометрических параметров, таких как длины проекций на координатные оси; число узлов, входящих в домен и параметра анизотропии.

1. R. Blinc, B. Žekš, *Adv. Phys.* **21**, 693 (1972).
2. I. Ponomareva, I.I. Naumov, I. Kornev, H. Fu, L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **72**, 140102(R) (2005).
3. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, *Phil. Trans. R. Soc. A* **376**, 20170204 (2018).
4. G. Salin, J.-M. Caillol, *J. Chem. Phys.* **113**, 10459 (2000).

Компьютерный анализ эффективных свойств пенообразных пьезоэлектрических материалов

А.В. Наседкин, А.И. Волков, А.С. Корниевский, Я.В. Толмачева

Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: nasedkin@math.sfedu.ru

В настоящей работе средствами моделирования пакета ANSYS изучаются пенообразные структуры двух видов: трехмерные и условно двумерные с учетом толщины. Твердотельные трехмерные структуры создавались в форме массивов с регулярными и с нерегулярными отдельными ячейками Гибсона-Эшби. Твердотельные условно двумерные структуры формировались в виде регулярных двумерных ячеек канонических форм с толщиной, транслируемые в плоскости, перпендикулярной толщине.

Все пенообразные структуры исследовались по единообразной методологии. Из построенных твердотельных моделей генерировались конечно-элементные сетки, составленные первоначально из диэлектрических элементов. Для этих сеток моделировался процесс поляризации в линейном приближении [1]. Для этого в направлении, перпендикулярном предполагаемым параллельно расположенным электродам, подавалось электрическое поле, достаточное для поляризации пьезокерамики. Из решения данной задачи электростатики определялось векторное поле поляризации. Векторы поляризации, вычисленные в центральных точках отдельных конечных элементов, запоминались в соответствующих массивах. Далее диэлектрические конечные элементы заменялись на пьезоэлектрические со свойствами однородно поляризованной пьезокерамики. Затем для каждого элемента задавались элементные системы координат, повернутые относительно исходной декартовой системы координат так, чтобы одна из осей была параллельной направлению найденного ранее вектора поляризации. Такая техника обуславливала преобразование матриц материальных модулей пьезокерамики для каждого конечного элемента по законам преобразования соответствующих тензоров при поворотах элементных систем координат. В результате были получены конечно-элементные сетки с неоднородными пьезоэлектрическими свойствами, учитывающие различные направления отдельных стержней пенообразной структуры.

На следующем этапе решались задачи гомогенизации метода эффективных модулей механики композитов. Здесь для определения полного набора эффективных модулей жесткости, пьезомодулей и модулей диэлектрических проницаемостей в наиболее общем случае трехмерных пенообразных решеток требовалось решить девять статических краевых задач линейной теории пьезоэлектричества со специальными граничными условиями [2]. Три задачи соответствовали растяжениям вдоль трех направлений, следующие три задачи соответствовали трем сдвиговым механическим деформациям, а в трех других задачах задавались электрические потенциалы, определяющие электрические поля преимущественно в трех различных направлениях.

Для модельных примеров рассматриваемых пьезокерамических пенообразных материалов были проведены серии вычислительных экспериментов и дан анализ зависимостей эффективных модулей от пористости. Отмечено, что для нерегулярных решеток появляется дополнительная анизотропия эффективных материальных свойств, вызванная несимметричностью геометрий представительных объемов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-31-90057 и гранта Правительства РФ № 075-15-2019-1928.

1. T.E. Gerasimenko, et al. In: *Wave Dynamics, Mechanics and Physics of Microstructured Metamaterials. Advanced Structured Materials*, M.A. Sumbatyan (Ed.) Springer **109**, 113 (2019).
2. A.V. Nasedkin, M.S. Shevtsova. In: *Ferroelectrics and superconductors: Properties and applications*. I.A. Parinov (Ed.) Nova Science Publishers, N.-Y., 231 (2011).

Динамика ТГц индуцированных фононных мод в сегнетоэлектрическом кристалле $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.74}\text{Si}_{0.26})_3\text{O}_{11}$

В.Р. Билык¹, Е.Д. Мишина¹, А.В. Овчинников², О.В. Чефонов²

¹Российский технологический университет (МИРЭА), 119454 Москва, Россия
e-mail: vrbilyk@mail.ru

²Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Сверхбыстрый отклик среды на воздействие интенсивных импульсов ТГц диапазона частот представляет огромный интерес в физике конденсированного состояния [1]. В сегнетоэлектриках воздействие ТГц импульсов приводит к смещению ионов и возбуждению фононных мод, в том числе «мягкой» фононной моды, что в свою очередь может способствовать динамическому переключению диэлектрической поляризации [2, 3]. Экспериментальная методика основана на детектировании ТГц-индуцированных изменений интенсивности генерации второй оптической гармоники (ВГ), чувствительной к изменению пространственной симметрии, и является эффективным инструментом для исследования такого отклика. В работе представлен результат воздействия широкополосного ТГц импульса на сегнетоэлектрический кристалл германата силиката свинца $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.74}\text{Si}_{0.26})_3\text{O}_{11}$ при детектировании сигнала ВГ.

Кристалл $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.74}\text{Si}_{0.26})_3\text{O}_{11}$ находится в сегнетоэлектрической фазе и претерпевает переход в парафазу при 73°C. Фононный спектр исследуемого кристалла позволяет эффективно возбуждать сразу несколько частот колебаний кристаллической решетки, лежащих в диапазоне возбуждающего ТГц излучения, в том числе частоту мягкой фононной моды. Методом ТГц возбуждения – нелинейно оптического зондирования продемонстрирована модуляция сигнала ВГ в поле терагерцового импульса при различных напряженностях вплоть до 23 МВ/см в импульсе.

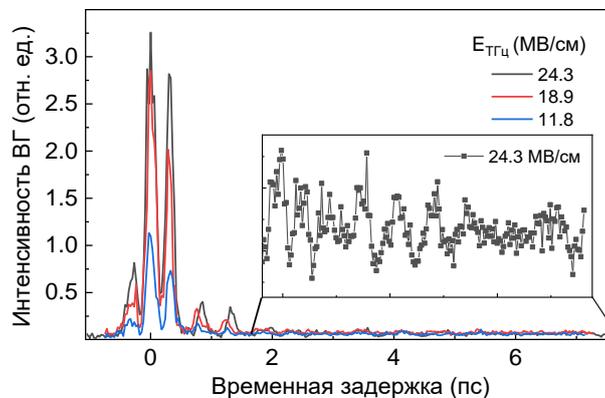


Рисунок 1. Временная динамика интенсивность ВГ при возбуждении ТГц импульсами.

Анализ спектральных зависимостей прошедшего через образец ТГц импульса также показал, что в монокристалле германата свинца присутствует резонансный пик поглощения на частоте близкой к 1 ТГц, характерный для мягкой фононной моды и лежащий в спектре возбуждающего ТГц импульса. Также в спектре прошедшего импульса наблюдаются ярко выраженные максимумы на частотах 2.5, 3.6 и 5.1 ТГц.

Предложены механизмы, описывающие такое поведение интенсивности ВГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №20-72-10178 Российского научного фонда, а также РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00043.

1. T. Kampfrath, K. Tanaka, K.A. Nelson, *Nat. Photonics* **7**(9), 680 (2013).
2. S. Grübel, et al. *ArXiv.org*. (2016).
3. X. Li, et al., *Science* **364**(6445), 1079 (2019).

Структурные особенности кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами

А.В. Кадетова¹, М.Н. Палатников¹, О.В. Сидорова²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: ttys9@mail.ru

²Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозаводск, Россия

Высокосовершенные кристаллы ниобата лития широко применяются в современных приборах, реализующих оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии. Кристаллы используются в интегральной оптике, как нелинейно-оптическая среда для генерации второй гармоники, параметрической генерации и преобразования излучения. Также акустоэлектронные кристаллы применяются в полосовых фильтрах и линиях задержки на поверхностных акустических волнах и т.д. [1, 2].

Область применения кристаллов постоянно расширяется благодаря модификации уже имеющихся физико-химических свойств с целью получения материалов с более совершенными характеристиками, а в ряде случаев и обладающих качественно новыми свойствами.

Наиболее эффективным способом воздействия на физико-химические свойства кристаллов ниобата лития является легирование, однако для получения оптимальных свойств необходим подбор, как концентрации примесей, так и их типа, и способа ввода в кристалл. Кроме того, существует пороговая концентрация примеси, выше которой происходят сильные изменения оптических свойств.

Физико-химические свойства присущие кристаллу обусловлены его структурным состоянием, для того чтобы их контролировать, необходимо знать тип и характер расположения собственных и примесных дефектов в структуре кристалла и степень упорядочения его катионной подрешетки. В связи с вышесказанным, целью данной работы является характеристика структурного состояния кристаллов ниобата лития, легированных различными примесями.

Легирование кристаллов ниобата лития редкоземельными элементами улучшает его эмиссионные свойства, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и самоудвоению частоты. Монокристаллы ниобата лития, легированные щелочноземельными элементами (Zn, Mg) перспективны в качестве оптических материалов с низкими значениями напряженности коэрцитивного поля и эффекта фоторефракции [3].

Исследуемые в данной работе кристаллы выращивались методом Чохральского, легирующая примесь добавлялась в форме оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Образцы для исследований были предоставлены Лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Прецизионные дифракционные картины регистрировались в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° на дифрактометре ДРОН-6 в $CuK\alpha$ -излучении, кристалл-монокроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Для расчетов методом полнопрофильного анализа области Брэгговских отражений на рентгенограмме регистрировались с мелким шагом по углам рассеяния – 0.02°.

Методом Ритвельда по известным из литературы моделям расположения собственных и примесных дефектов уточнялись структурные характеристики исследуемых кристаллов – координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций, тепловые параметры. Результаты уточнения приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Уточнённые значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах, легированных редкоземельными (Sm, Tb, Er) и щелочноземельными (Zn) элементами.

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1 LiNbO ₃ :Er: $C_g = 2.48$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 11.30$, $R_p(\%) = 7.86$)					Образец 2 LiNbO ₃ :Tb: $C_g = 2.7$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 7.46$, $R_p(\%) = 6.74$)				
Nb	0.931	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.0481	0.3371	0.0653	O	1.00	0.061	0.348	0.065
Li	0.97	0	0	0.2737	Li	0.97	0	0	0.2805
Er _{Li}	0.01	0	0	0.2680	Nb _{окт}	0.022	0	0	0.125
Er _{окт}	0.017	0	0	0.1392	Tb _{Li}	0.029	0	0	0.265
Образец 3 LiNbO ₃ :Sm: $C_g = 2.5$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 6.13$, $R_p(\%) = 4.53$)					Образец 4 LiNbO ₃ :Zn: $C_g = 3.43$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 17$, $R_p(\%) = 12.07$)				
Nb	0.965	0	0	0	Nb	0.975	0	0	0
O	1	0.0630(9)	0.3387(8)	0.0645(0)	O	1.00	0.0650	0.3310	0.0689
Li	0.96	0	0	0.282(3)	Li	0.95	0	0	0.2790
Nb _{Li}	0.014	0	0	0.2801(7)	Nb _{Li}	0.005	0	0	0.2800
Nb _{окт}	0.016	0	0	0.116(4)	Zn _{Li}	0.045	0	0	0.2800
Sm _{Li}	0.026	0	0	0.2792(4)					

Анализируя полученные данные (Табл. 1), можно констатировать, что во всех образцах легирующие примеси занимают вакантные позиции лития в решётке. Также следует отметить, что в легированных эрбием и тербием кристаллах ниобата лития не наблюдается антиструктурный дефект – атомы ниобия в вакантных позициях лития, вакантные позиции лития занимают только атомы редкоземельного элемента. Кристаллы, легированные самарием, содержат больше дефектов по ниобию, чем кристаллы, легированные эрбием и тербием.

При легировании редкоземельными элементами часть вакантных октаэдров структуры ниобата лития занимают либо атомы ниобия, либо примесь. Вхождение атомов ниобия или примесных атомов в вакантный октаэдр приводит к изменению порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси и, как следствие, к дополнительному увеличению дефектности структуры.

В целом кристаллы, легированные редкоземельными элементами, имеют более неупорядоченную структуру и содержат большее количество собственных и примесных дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90038.

1. A. Fakhri Makram et al., *Optical Materials* **109**, 110363 (2020).
2. Ryo Takigawa et al., *Scripta Materialia* **174**, 58 (2020).
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН), 241 (2017).

Процессы переполяризации в бесвинцовой керамике на основе KNN

С.Р. Аль Саиди¹, А.И. Бурханов¹, К. Борманис²

¹Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, Россия
e-mail: srs.noor@yahoo.com

²Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

В последние годы многочисленные исследования сосредоточены на поиске бесвинцовых пьезоэлектрических материалов. В этом отношении одним из наиболее перспективных пьезоэлектрических материалов является ниобат калия натрия (K,Na)NbO₃ (KNN) [1].

В настоящей работе исследован характер переполяризационных процессов в керамике на основе KNN в области температур структурного фазового перехода (СФП). Выявлен существенный температурный гистерезис аномалии в виде скачка (ступени) диэлектрической проницаемости в области СФП при нагреве и последующем охлаждении исследуемого материала. Наличие подобного гистерезиса может указывать на то, что данный фазовый переход имеет черты фазового перехода первого рода, что может проявляться в процессе переполяризации образца. Об этом могут свидетельствовать обнаруженные аномалии в ходе реверсивных зависимостей $\varepsilon'(E_-)$, когда измерялся отклик в слабых переменных полях при подключении к образцу сильного смещающего поля. Поведение $\varepsilon'(E_-)$ сопоставлялось с ходом петель поляризации, измеряемых в переменных синусоидальных полях различной амплитуды.

Для исследования процессов переполяризации использовались образцы сегнетокерамики (K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,95}Ta_{0,5})O₃+0,5mol%MnO₂ (KNN-0,05Ta), изготовленной традиционным методом твердофазного синтеза.

На Рисунке 1 показаны реверсивные зависимости $\varepsilon'(E_-)$ в области температур, расположенных вдали от СФП ($T = 27^\circ\text{C}$) и вблизи существования СФП ($T = 140^\circ\text{C}$).

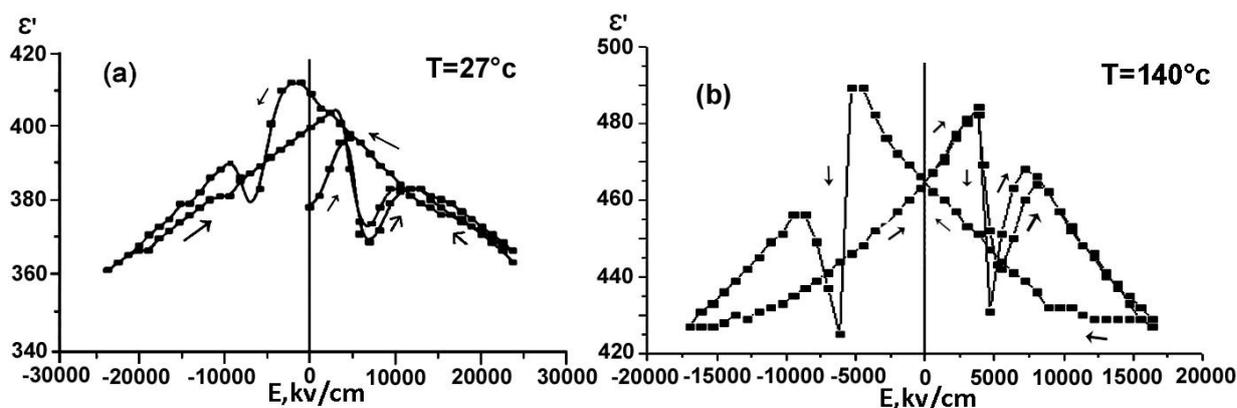


Рисунок 1. Зависимости $\varepsilon'(E_-)$ в KNN-0,05Ta при $T = 27^\circ\text{C}$ (a) и при $T = 140^\circ\text{C}$ (b).

Из Рисунка 1 следует, что как при $T = 27^\circ\text{C}$, так и при $T = 140^\circ\text{C}$ на кривых $\varepsilon'(E_-)$ наблюдаются аномалии в виде локальных минимумов в области коэрцитивных полей как при положительных, так и при отрицательных значениях E_- . В работе обсуждаются вероятные причины наблюдаемых аномалий в поведении диэлектрического отклика материала.

1. E. Ringgaard, T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**(12), 2701 (2004).

Фотоэлектрические свойства керамики на основе KNN

А.И. Бурханов¹, С.Р. Аль Саиди¹, К. Борманис²

¹Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, Россия
e-mail: burkhanov@inbox.ru, srs.noor@yahoo.com

²Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

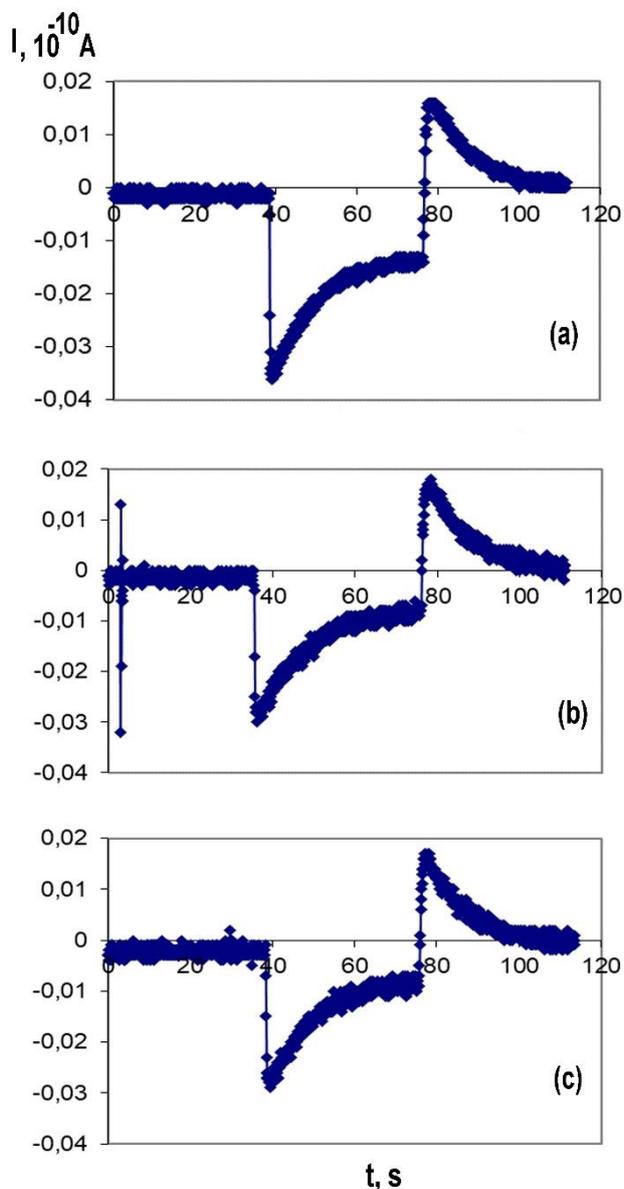


Рисунок 1. Кинетика фототока $I(t)$ в KNN-2Ba при $T = 25^\circ\text{C}$: а) сразу после измерения петель поляризации на частоте 1 Гц, б) после старения в течение 1 суток, в) после старения в течение 7 суток.

В настоящей работе исследовано поведение фототока в короткозамкнутом образце керамики $0,98\{\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})\text{O}_3\} + 0,02\text{BaTiO}_3 + 0,5\%\text{MnO}_2$ (KNN-2Ba) при освещении его светом оптического диапазона мощностью $0,15 \text{ Вт/см}^2$ от светодиода марки 5034W2C-DSA-A. Свет направлялся перпендикулярно электроду с отверстиями («ячеистый электрод»). Так как глубина проникновения света видимого диапазона и такой мощности в непрозрачной керамике незначительна, то предполагалось, что проявление воздействия света будет в основном в приэлектродных областях ячеистого электрода. Подобная методика применялась в [1], при исследовании фотовольтаических эффектов в сегнетоэлектрических пленках.

Рисунок 1 иллюстрирует кинетику фототока $I(t)$ в KNN-2Ba при различной предыстории образца: а) сразу после измерения петель поляризации на частоте 1 Гц, после старения в течение 1 суток (Рис. 1b) и 7 суток (Рис. 1c) при $T = 25^\circ\text{C}$. Установлено, что как начальные значения максимума тока $I(t)$, так и установившееся значения после включения света существенно превосходят эти значения, получаемые после выдержки (старения) материала. Предполагается, что при старении образующиеся «ловушки», которые уменьшают процессы переполаризации, и, следовательно, уменьшается пироток при локальном нагреве в процессе освещения керамики. Также эти ловушки могут уменьшать концентрацию неравновесных носителей, определяющих значения стационарного тока [2] при воздействии света.

1. В.К. Ярмаркин, Б.М. Гольцман и др., *ФТТ* **42**(3), 511 (2000).

2. В.М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики*, М.: Наука, 264 (1979).

Особенности теплофизических свойств в цирконате-титанате свинца и твердых растворах с их участием, полученных в различных твердотельных состояниях

К.П. Андриюшин, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, Л.А. Шилкина, И.Н. Андриюшина,
Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kprandyushin@gmail.com*

Стремительное развитие современного пьезотехнического приборостроения характеризуется расширением требований, предъявляемых к используемым в данных устройствах компонентам. В силу объективных причин, в области разработки сегнетоактивных материалов, серийно освоенных мировой практикой, достигнут некоторый предел реализуемых параметров, и большинство их модификаций лишь незначительно расширяет спектр существующих опций. Очевидно, что изменение сложившейся ситуации возможно в случае глубокого исследования керамических материалов как физических объектов. Необходимо отметить, что ввиду некоей «грязности» керамик и мнения о невозможности изучения в них физических закономерностей, электрически активные материалы, в основном, исследовались в виде монокристаллов. Керамики же длительное время не рассматривались классической физикой твердого тела в качестве объектов для фундаментальных исследований.

Поскольку основу подавляющего большинства материалов, серийно выпускаемых промышленностью и обладающих высокими сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, являются бинарные оксиды и их твердые растворы, ТР, на основе цирконата и титаната свинца целесообразным является осуществление качественно-количественное сравнение свойств указанных объектов, изготовленных в виде керамик и монокристаллов. Так как в качестве внешнего воздействия на элементы, как правило, выступает температура, вызывающая термические напряжения, структурные превращения и, как следствие ухудшение рабочих характеристик актуальным представляется исследование теплофизических свойств названных сред, изготовленных в различных твердотельных состояниях, и установление корреляционных связей состав-структура-свойства, что и стало целью настоящей работы.

Объектами исследования выступили PbZrO_3 , PbTiO_3 и ряд ТР системы ЦТС. Образцы получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (спекание без приложения давления). Синтез системы осуществлен в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 1140$ К, второго $T_2 = 1170$ К. Изотермические выдержки при обеих температурах $\tau_1 = \tau_2 = 7$ час. Подбор оптимальной температуры спекания ($T_{\text{сп.}}$) произведен путем выбора из трех используемых температур спекания $T_{\text{сп.}}$, лежащих в интервале (1470...1530) К. Монокристаллы изометрической и пластинчатой форм получены методом массовой кристаллизации из растворов – расплавов, основными компонентами которых были $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3$.

Рентгенографические исследования керамических образцов в интервале (300÷750) К проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП-1 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано) с использованием CuK_α излучения. Исследование термического расширения ($\Delta L/L$) и линейного коэффициента теплового расширения (α) осуществлялось с помощью специально сконструированного измерительного стенда на базе прибора для проверки концевых мер длины МИКРОН-02, нановольтметр/микроомметр Agilent 34420A. Чувствительность к смещению составляла 10^{-8} м, ошибка измерения была 4%. Температура в камере изменялась со скоростью $\Delta T = 1$ К/мин.

На Рисунке 1 в качестве иллюстрации представлены дилатометрические кривые PbZrO_3 , изготовленного в виде монокристалла и керамики.

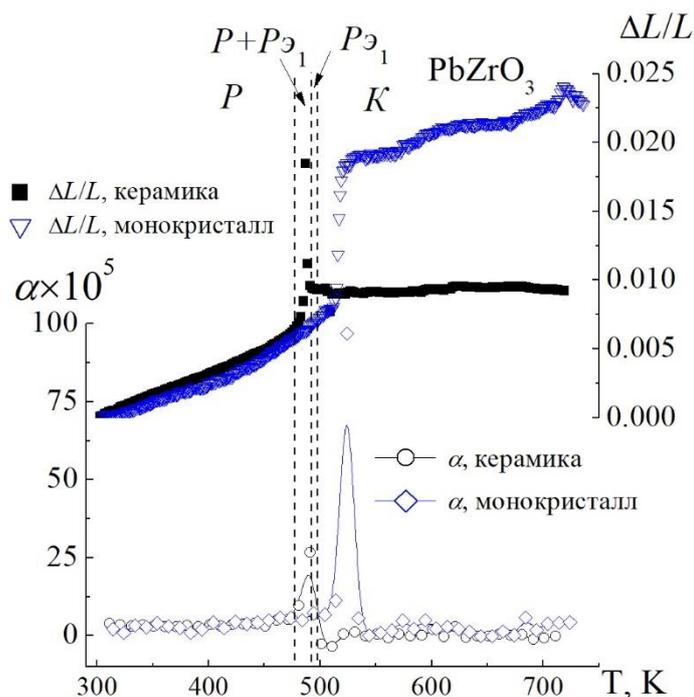


Рисунок 1. Зависимости α , $\Delta L/L$ от температуры в PbZrO_3 изготовленного в виде монокристалла и керамики.

Установлено, что увеличение температуры вызывает рост $\Delta L/L$ как керамических, так и монокристаллических экспериментальных образцов, что является характерным для большинства сегнетоактивных объектов. По мере приближения к переходу из сегнето- в параэлектрическую фазу (точка Кюри, T_c) происходит резкий скачок указанной характеристики. В кубической фазе $\Delta L/L$ в обоих исследованных объектах практически не изменяется. Указанная особенность отчетливо проявляется на зависимости $\alpha(T)$. Видно, что вплоть до $T \sim 470$ К (керамический объект) и $T \sim 500$ К (монокристалл), α практически не изменяется. В диапазоне (460÷520) К (керамика) наблюдается формирование двух экстремумов как в положительной, так и в отрицательной областях значений α . Для монокристаллического объекта при $T \sim (500\div 540)$ К характерно наличие одного экстремума α , который в 4 раза, больше чем в керамике. После перехода в параэлектрическую область α выходит на платообразный участок вплоть до 750 К. Наблюдаемое расхождение в значении T_c может быть связано с большим совершенством монокристаллического образца в результате чего температура СЭ перехода в монокристалле выше по сравнению с керамикой. Резкое снижение $\Delta L/L$ после T_c , вероятно, объясняется более подвижной структурой керамики за счет дефектности, и как следствие развития процессов релаксации в объекте.

Установлены также корреляционные связи теплофизических и структурных параметров в других исследованных объектах.

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).

Влияние постоянного смещения на электрокалорический эффект в сегнетоэлектрических материалах на основе титаната бария

А.В. Еськов¹, А.С. Анохин^{1,2}, О.В. Пахомов¹, А.А. Семенов², А.Л. Холкин³

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197022, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sanman4242@gmail.com

²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

³Department of Physics & CICECO - Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) в адиабатических условиях определяется, как обратимое изменение температуры материала вследствие изменения напряженности внешнего электрического поля. ЭКЭ может наблюдаться в любых диэлектрических материалах за счет индуцированной поляризации, однако наибольшей величины достигает в сегнетоэлектриках из-за наличия ярко выраженной нелинейной зависимости электрической поляризации от температуры. Исследование ЭКЭ, как и прочих феррокалорических эффектов (магнитокалорического, эластокалорического, барокалорического и пр.), связанных с изменением физических полей другой природы (магнитных, механических), является одним из наиболее актуальных и активно развивающихся направлений изучения физики и приложений ферроидных материалов. Интерес к феррокалорическим эффектам обусловлен возможностью их применения в энергоэффективных преобразователях энергии, таких как твердотельные охлаждающие устройства и генераторы электрической энергии [1, 2].

При экспериментальном исследовании ЭКЭ в сегнетоэлектрических материалах в основном используется режим, при котором изменение напряженности электрического поля в материале характеризуется периодическим сигналом прямоугольной (или близкой к прямоугольной) формы с достаточно малыми временами фронта и спада. При этом величина напряженности электрического поля в материале изменяется от 0 до E_{max} (Рис. 1а) [3].

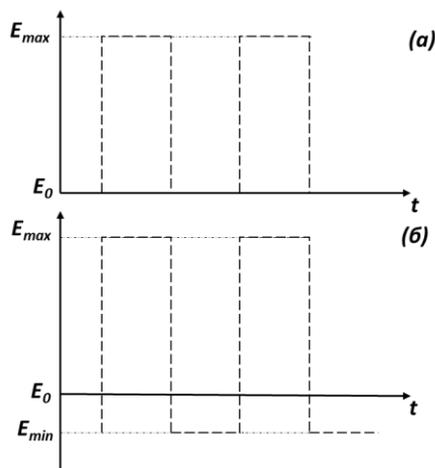


Рисунок 1. Форма зависимости изменения напряженности электрического поля в материале от времени при измерении ЭКЭ.

Хорошо известно, что сегнетоэлектрические материалы обладают гистерезисом при приложении периодического сигнала и необходимостью подачи сигнала обратной полярности для достижения напряженности электрического поля равной коэрцитивной силе и переключения образца. Однако ранее, влияние периодического сигнала с величиной смещения отличной от $E_{max}/2$ на величину ЭКЭ в литературе не рассматривалось. В данной работе проведено исследование электрокалорического отклика в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе титаната бария, при подаче периодического сигнала

прямоугольной формы с величиной смещения меньше $E_{\max}/2$, таким образом, что значение электрической напряженности E_{\min} достигается при приложении к образцу напряжения обратной полярности (Рис. 16).

В качестве объектов исследований были выбраны объемные керамические образцы на основе титаната бария: легированный марганцем титанат бария $BaMn_{0.01}Ti_{0.99}O_3$ (ВМТО-1), титанат бария-стронция $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST-70), титанат-цирконат бария $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ (BZT-80). Выбор данных материалов обусловлен достаточно высокими значениями поляризации и ЭКЭ, а также сравнительно низкой проводимостью. Полученные температурные зависимости ЭКЭ для фиксированной максимальной напряженности, равной 20 кВ/см и при варьируемой величине минимальной напряженности вплоть до -10 кВ/см, приведены на Рисунке 2.

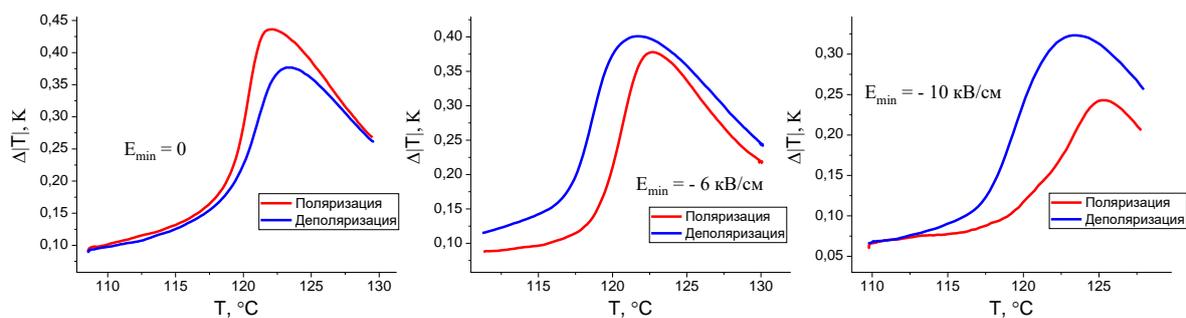


Рисунок 2. Температурные зависимости ЭКЭ в образцах ВМТО-1 при различных величинах постоянного смещения.

Приведенные зависимости показывают, что в образцах ВМТО-1 смещение существенным образом сказывается на величине ЭКЭ при поляризации и деполяризации образца. По мере уменьшения величины смещения эффект при деполяризации начинает значительно превышать тепловой отклик при поляризации в широком диапазоне температур. К примеру, при E_{\min} , равном -10 кВ/см, максимальный ЭКЭ при деполяризации составил 0.33 К, в то же время электрокалорический отклик при поляризации образца составил 0.25 К. Однако, начиная с определенной величины смещения величины электрокалорических откликов начинают значительно снижаться.

Аналогичные, хотя и менее выраженные зависимости ЭКЭ от постоянного смещения, наблюдаются и в прочих исследованных материалах. При этом, характер температурной зависимости разницы электрокалорических откликов при поляризации и деполяризации в различных исследованных материалах качественно различается, что очевидным образом связано с различием полевых и температурных зависимостей поляризации.

1. M. Valant, Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies, *Progress in Materials Science*, 57 (6), 980-1009 (2012).
2. T. Correia, Q. Zhang, Electrocaloric materials, *New Generation of Coolers*, 34 (2014).
3. S. Kar-Narayan, N.D. Mathur, Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (3), 032002 (2010).

Влияние температуры синтеза на диэлектрическую проницаемость и электрокалорический эффект керамики титаната бария

А.С. Анохин^{1,2}, И.А. Старков¹, М.А. Мишнев¹, А.С. Старков^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197022 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sanman4242@gmail.com

²Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование электрических и тепловых свойств керамики титаната бария. Образцы изготавливались методом высокотемпературного спекания. Синтез производился в 2 стадии: исходно измельчались и смешивались оксид титана и барий углекислый, далее производился длительный обжиг при температуре достаточной для активного протекания реакции между твёрдыми фазами компонентов (1200°C в течение 2-х часов), затем полученные порошки повторно измельчались и смешивались. Полученные шихты перемешивались с органическим пластификатором (лак на основе акриловой смолы), помещались в пресс-форму и спрессовывались при давлении 100 МПа. Внутренний диаметр пресс-форм составлял 12 мм. Полученные сырые заготовки повторно спекались при различных температурных режимах в течение 1 часа, после чего утонялись до толщины 500 мкм. На полированную поверхность изготовленных образцов наносились электроды, изготавливаемые методом вжигания проводящей серебро-палладиевой пасты. На всех стадиях синтеза скорость изменения температуры в печи не превышала 5 К/мин.

Изготовленные образцы были подвергнуты исследованию электрофизических свойств, а также исследованию в них электрокалорического эффекта (ЭКЭ). Измерение температурных, полевых и частотных зависимостей ЭКЭ осуществлялось методом прямых измерений адиабатического изменения температуры с помощью платиновых терморезистивных датчиков. Результаты измерения диэлектрической проницаемости и электрокалорического эффекта представлены на Рисунке 1. Наивысшей диэлектрической проницаемостью и наибольшим электрокалорическим эффектом обладает образец, синтезированный при 1350°C. Этот же образец обладает наибольшими диэлектрическими потерями. При изменении температуры синтеза с 1300 до 1350°C изменение температуры ΔT при ЭКЭ увеличивается в 4 раза – с 0.1 К до 0.4 К.

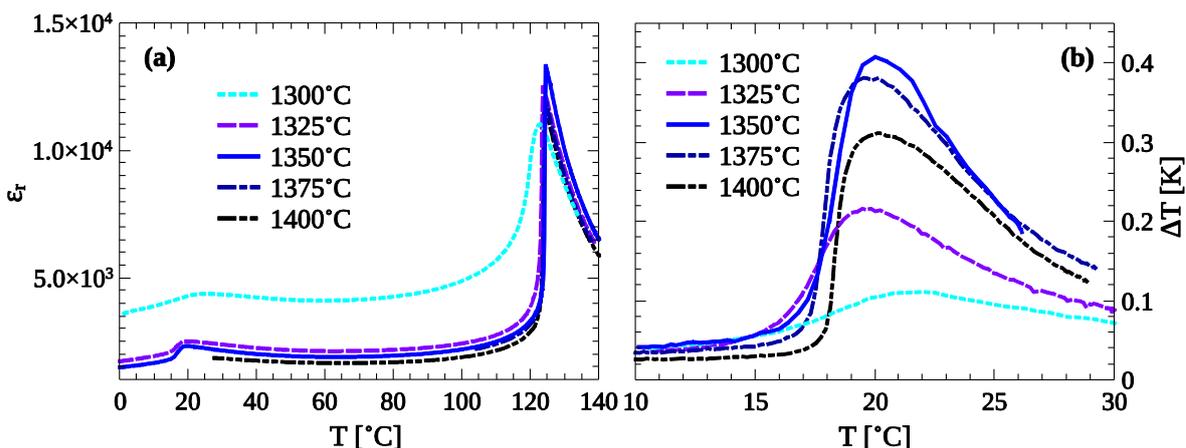


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и изменения температуры образца при электрокалорическом эффекте для различных условий синтеза.

При теоретическом исследовании керамика представлялась набором шаров, моделирующих гранулы. Каждый шар покрыт диэлектрической и воздушной оболочкой и помещён в диэлектрическую матрицу (четырёхфазная среда). Данная модель является обобщением результатов, изложенных в [1] при рассмотрении свойств релаксорных

сегнетоэлектриков. Толщина и диэлектрическая проницаемость диэлектрического слоя в соответствии с экспериментальными данными [2] считалась постоянной. Толщина воздушного слоя определялась через относительную плотность керамики и зависела от размера гранулы. Упругие постоянные всех четырех сред предполагались не зависящими от температуры. Электрическое поле в шаре описывалось нелинейным уравнением Ландау-Гинзбурга, в котором учитывалось упругая деформация и электрострикционный эффект. Поляризация в шаре предполагалась однородной, что позволило решать задачи об определении упругого и электрического полей по отдельности. При вычислении упругого поля свойства сред считались изотропными. Распределение шаров по размерам предполагалось нормальным трёхмерным, что соответствует экспериментальному распределению гранул по размерам [3]. Матожидание и среднее квадратичное отклонение размера шаров зависело от температуры и времени отжига. В рамках разработанной теоретической модели были проведены численные расчёты температурной зависимости диэлектрической проницаемости керамики титаната бария и проведено их сравнение с полученными экспериментальными данными. Зависимость температур Кюри-Вейсса и максимума диэлектрической проницаемости от температуры синтеза имеет нечётко выраженный максимум, который предсказан из теоретических рассуждений и подтвержден экспериментально. Проведённые исследования показали высокую точность приближения экспериментальных кривых теоретическими. Из расчетов следует, что при увеличении температуры синтеза выше 1300°C происходит изменение характера зависимости среднее квадратичное отклонение от температуры синтеза. Аналогичное явление было обнаружено в [4].

Экспериментальные данные настоящей работы ясно показывают наличие сильной зависимости тепловых и электрических свойств сегнетоэлектрической керамики от температуры и времени синтеза. Разработанная теоретическая модель позволяет описывать эти свойства количественно и может быть использована для оптимизации ЭКЭ.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского Научного Фонда (проект № 19-79-10074).

1. A.S. Starkov, I.A. Starkov, A.I. Dedyk, G. Suchanek, G. Gerlach, *Physica Status Solidi (b)* **255**(2), 1700245 (2018).
2. T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, T. Tsurumi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192914 (2008).
3. M.V. Zdorovets, A.L. Kozlovskiy, *Vacuum* **168**, 108838 (2019).
4. B. Kim, K.W. Chae, C.I. Cheon, *J. Korean Phys. Soc.* **76**(3), 226 (2020).

Анализ и сравнение методов расчета электродинамических параметров сегнетоэлектриков в СВЧ-диапазоне

П.А. Астафьев, А.А. Павелко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: l.b.e.9.w.4.a.9.p@yandex.ru*

Одной из современных тенденций развития науки и техники в области радиоэлектроники является миниатюризация компонентов. Для многих заказчиков крайне важным требованием к разрабатываемым устройствам является низкая стоимость производства. Выполнить в некоторой степени данные требования позволяет использование сегнетоэлектрических материалов. Среди многих перспектив применения сегнетоэлектриков можно выделить использование объемных монокристаллических или керамических материалов в перестраиваемых резонаторах, перестраиваемых фильтрах, линзовых антеннах. Сегнетоэлектрические тонкие пленки могут быть использованы в варикапах или фазовращателях в составе АФАР. Материалы должны обладать высокой способностью к перестройке, низкие перестроечные напряжения, низкая диэлектрическая проницаемость. В связи с вышесказанным, актуальной задачей современного материаловедения является исследование параметров сегнетоэлектриков в СВЧ диапазоне. В данной работе представлены результаты измерения параметров объемного сегнетоэлектрических образцов волноводным методом в X-диапазоне частот. Проведено сравнение расчета диэлектрической проницаемости образца различными методами.

Исследования проводились с использованием векторного анализатора цепей Keysight P9375A. Калибровка произведена при комнатной температуре при помощи калибровочного набора X11644A. Количество выборок – 201. Образец был помещен в четвертьволновый отрезок прямоугольного волновода. Форма образца точно соответствовали геометрическим размерам волновода, зазоры между стенками волновода и образцом отсутствовали. S-параметры керамических образцов на основе ЦТС были получены на частотах 8,2 – 12,4 ГГц. Расчет электродинамических параметров осуществлялся с помощью программного обеспечения Keysight Materials Measurement Suite. Вычисление диэлектрической проницаемости было выполнено с использованием модели Николсона-Росса-Вейра и полиномиальным фитингом. Для сравнения результатов вычисления программного обеспечения был выполнен расчет диэлектрической проницаемости алгоритмом Николсона-Росса-Вейра в пакете Matlab. Также смоделирован метод корректировки воздушных зазоров между широкой стенкой волновода и образцом с использованием пакета Matlab.

Сравнение результатов, полученных различными методами, показало, что алгоритм расчета, выполненный при помощи пакета Matlab позволяет получать удовлетворительную точность расчета диэлектрической проницаемости до 50-60. Сравнение результатов расчета параметров обычных диэлектриков (поликор, парафин) друг с другом и литературными данными подтверждают возможность использования данных методов при относительно низких значениях диэлектрической проницаемости. Результаты проделанной работы будут использованы при разработке программного обеспечения для автоматизации расчетов электродинамических параметров объемных сегнетоэлектрических, ферромагнитных и мультиферроидных материалов. Основными вопросами остается выявление предела точности измерений образцов, имеющих зазоры между стенками волновода и поверхностью образца, а также сравнение алгоритмов корректировки.

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)).

Влияние механоактивации на диэлектрические свойства керамики KNN

Е.В. Барабанова, О.Л. Сероштанов, А.С. Галайко, О.В. Малышкина

Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Россия

e-mail: pechenkin_kat@mail.ru

Одним из способов модификации структуры и свойств сегнетоэлектрической керамики является изменение технологического процесса и отдельных его операций. Таковым является процесс механоактивации порошка смеси перед спеканием или синтезом, который характеризуется повышенным механическим воздействием на частицы измельчаемого порошка и формирования в них избыточной концентрации дефектов.

В работе проведено исследование влияния механоактивации, проводимой с различными параметрами, на конечные диэлектрические свойства керамики ниобата калия натрия (KNN). Керамика была получена по традиционной керамической технологии. При этом изначально синтезировались ниобаты калия и натрия последовательно при 650 и 700°C, а затем спекалась керамика KNN при 1100°C. В первом случае помол проводился вручную, в остальных – с применением лабораторной мельницы перед окончательным спеканием.

Для исследуемой керамики проводились измерения тангенса угла диэлектрических потерь и ёмкости образцов на фазочувствительном измерителе Вектор-175 при температурах 25-450°C и на частотах 1 - 10⁶ Гц.

На Рисунке 1 представлены полученные зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для керамики, изготовленной с применением только ручного помола (Рис. 1а), и с механоактивацией в течение 30 минут (Рис. 1б). Как видно из данных графиков механоактивация привела к повышению величины диэлектрической проницаемости во всем измеряемом диапазоне температур и частот. При этом, максимум, соответствующий температуре Кюри ярко выражен не только на низких, но и на высоких частотах, в отличие от образца, изготовлено традиционно. Стоит отметить, что низкотемпературный максимум, соответствующий фазовому переходу из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, смещается в область более высоких температур на 50°C.

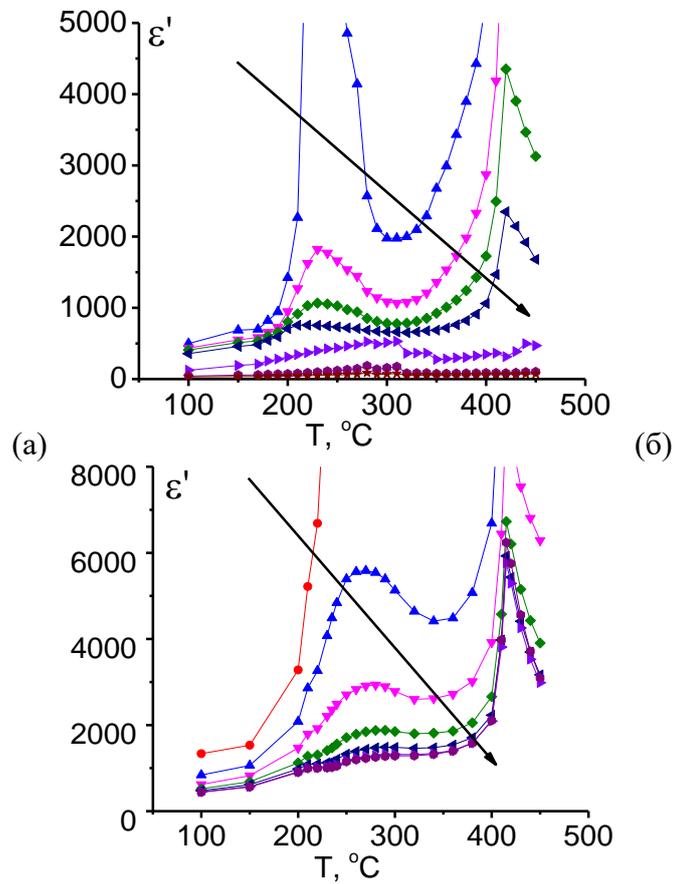


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при частотах 12, 108, 986, 11801, 107160, 560530, 1282000 Гц для керамики KNN ручного помола (а) и механоактивированной керамики KNN (б) стрелкой указано направление возрастания.

Влияние магнониобатов свинца и лантана на дипольное упорядочение в твердых растворах на основе $PbZrO_3$

Э.А. Бикишев, П.А. Белоусов

Химический факультет Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: bea@sfnu.ru

В последние годы возобновилось активное изучение структурных особенностей и поведения в сильных электрических полях антисегнетоэлектрических (AFE) материалов на основе цирконата свинца. Основными объектами исследований являются известные более 50-ти лет твердые растворы цирконат-титанат свинца-лантана (PLZT) и цирконат-станнат-титанат свинца с небольшими добавками донорных примесей ионов лантана La_{Pb}^{3+2+} (PLZST) или ниобия Nb_{B}^{5+4+} (PNZST). Интерес к этим материалам объясняется тем, что в данных системах удастся получить AFE фазу с меньшими критическими полями, необходимыми для индуцирования сегнетоэлектрического (FE) состояния ($AFE \rightleftharpoons FE$ – переключения), чем те, что характерны для фазы, изоструктурной чистому цирконату свинца (ромбическая пространственная группа $Pbam$). Макроскопическая пространственная группа данной фазы на настоящий момент достоверно не установлена. Есть мнение, что она принадлежит к тетрагональной [1, 2] или ромбической [3] сингонии. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в определенном интервале температур она характеризуется несоразмерной пространственной модуляцией [1].

В настоящей работе приводятся новые результаты изучения фазообразования в системе цирконат-магнониобат свинца-лантана [4, 5]. Синтез твердых растворов выполняли двухстадийным обжигом по реакциям в твердой фазе, керамику получали методом горячего прессования [5]. По сравнению с ранее изученным сечением $(0.9-x)PZ-0.1PMN-xLMN$ в данной работе керамические образцы с содержанием ионов лантана два и более атомных процентов подвергались дополнительному пятичасовому отжигу при $1300^\circ C$. Это позволило не только получить хорошо окристаллизованные фазы с четко выраженной α_1/α_2 -дублетной структурой дифракционных пиков, но и добиться полной растворимости компонентов твердых растворов. Аналогично были приготовлены образцы сечения $0.84PZ-(0.16-x)PMN-xLMN$.

Полнота синтеза и особенности кристаллического строения перовскитных фаз исследовались рентгенографически на $CuK\alpha$ -излучении с использованием дифрактометра ARL X'TRA, оснащенного твердотельным кремний-литиевым детектором. Профили отдельных структурно-чувствительных рефлексов получены с использованием монохроматического $CuK\beta$ -излучения. Температурные переходы регистрировались путем одновременного контроля диэлектрических характеристик (измеритель иммитанса E7-30) и относительной деформации (индуктивный датчик деформации "Микрон 2.0") в процессе медленного ($1^\circ C/мин$) охлаждения керамических образцов. Петли диэлектрического гистерезиса получены с использованием схемы Сойлера-Тауэра при частоте изменения внешнего электрического поля $0.025 Гц$.

На дифрактограммах, представленных на Рисунке 1а, на примере образцов сечения $(0.9-x)PZ-0.1PMN-xLMN$ можно видеть, что после спекания и, в ряде случаев, дополнительного высокотемпературного отжига на профилях присутствуют только пики перовскитных фаз. Выделены рефлексы $(111)_{cub}$ и $(200)_{cub}$, свидетельствующие о смене характерного для твердых растворов на основе магнониобата свинца ромбоэдрического искажения перовскитной ячейки на псевдотетрагональный. На Рисунке 1б в увеличенном масштабе показаны фрагменты тех же дифрактограмм, из которых следует, что в большинстве своем полученные фазы характеризуются сверхструктурным упорядочением. При $x = 0.01-0.02$ наблюдаются слабые дополнительные пики, характерные для пространственной группы $Pbam$. Причем в материале с $x = 0.02$ в результате

дополнительного отжига наблюдаются смещения дифракционных углов, что свидетельствует о дополнительном растворении ионов циркония в перовскитной фазе. При этом стабилизируется новая сверхструктура, которая ранее была нами обнаружена в системах $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$ [5] и в $\text{PZ}-\text{LMN}$ [6] лишь при температурах выше комнатных. В недавней публикации [7] аналогичная система сверхструктурных отражений выявлена при 460 К в фазе AFE_2 гафната свинца. Применение нейтронной и рентгеновской синхротронной дифракции позволило авторам установить, что соответствующие профили тоже могут быть аппроксимированы в ромбической пространственной группе $Pbam$, но с сильно увеличенным (58.50 \AA) параметром B . Принадлежность полученных в исследованных сечениях системы $\text{PZ}-\text{PMN}-\text{LMN}$ образцов с новой сверхструктурой к ромбической сингонии согласуется с нашими данными по анализу мультиплетности рефлексов $(220)_{\text{cub}}$ и $(222)_{\text{cub}}$ – они лучше аппроксимируются триплетом и дублетом, соответственно.

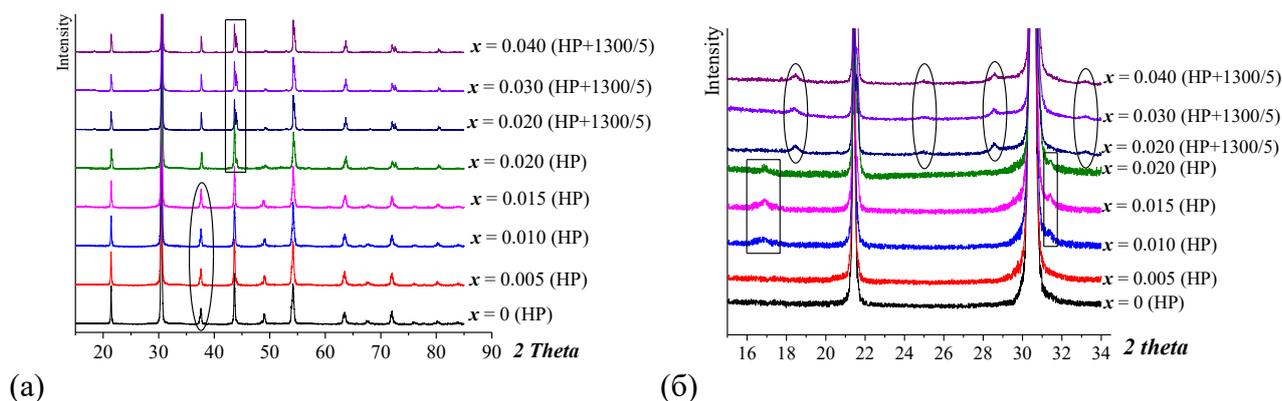


Рисунок 1. Фрагменты порошковых дифрактограмм твердых растворов $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$.

В ходе температурных экспериментов установлено, что во всех исследованных материалах в процессе охлаждения до комнатных температур наблюдается один фазовый переход. Он сопровождается диэлектрическим максимумом и, в зависимости от состава – увеличением или уменьшением размера (объема) образца. Увеличение объема наблюдается при переходе в ромбоэдрическую фазу, что косвенно согласуется с её FE природой (появление спонтанной поляризации приводит к электрострикционному скачку относительной деформации). В то же время AFE фазы в системах на основе цирконата свинца обычно возникают за счет переходов типа "смятия" структуры за счет поворотов BO_6 -октаэдров и сопровождаются уменьшением мольного объема. В изученных в данной работе сечениях системы $\text{PZ}-\text{PMN}-\text{LMN}$ спад линейных размеров приводит к фазам со сверхструктурным упорядочением, характерным для антисегнетоэлектриков. Дипольная природа полученных твердых растворов была подтверждена в ходе полевых экспериментов. На основе полученных результатов предложены фазовые диаграммы исследованных сечений и фрагмент диаграммы состояния цирконат-магнониобат свинца-лантана.

1. X.J. Ding, L.P. Xu, Z.G. Hu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 131909 (2014).
2. T. Lu, A.J. Studer, L. Noren, et al., *Sci. Rep.* **6**, 23659 (2016).
3. H. He, X. Tan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 136003 (2017).
4. E.A. Bikyashev, M.I. Tolstunov, I.O. Ryush, E.A. Reshetnikova, *Bull. Russ. Ac. Sc. Phys.* **78**, 702 (2014).
5. E.A. Bikyashev, I.O. Ryush, E.A. Reshetnikova, *Ceram. Int.* **43**, 1429 (2017).
6. E. A. Bikyashev, P. A. Belousov, A. S. Anokhin, A. O. Letovaltsev, *Ferroelectrics* **574**, 53 (2021).
7. H. Fujishita, K. Kato, E. Nishibori, et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **87**, 124603 (2018).

Измерения пирозлектрических коэффициентов сегнетоэлектриков на основе твёрдых растворов титанатов бария-стронция

А.П. Буровихин¹, И.Л. Мыльников¹, М.А. Мишнёв¹, А.С. Анохин², А.А. Семёнов¹,
А.И. Дедык¹, П.Ю. Белявский¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: antonburovihin@mail.ru

²Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

Определение пирозлектрических коэффициентов p сегнетоэлектриков (СЭ) играет ключевую роль при разработке твердотельных охлаждающих устройств нового типа, использующих электрокалорический (ЭКЭ) и мультикалорический эффекты [1-3]. Охлаждающие устройства на ЭКЭ представляют собой экологически безопасную альтернативу охлаждению, заменяющему широко распространенное в настоящее время охлаждение на основе сжатия пара. Величина электрокалорического изменения температуры ΔT прямо пропорциональна пирозлектрическим коэффициентам СЭ материалов $\Delta T = p (T \cdot E / C)$, где T – абсолютная температура, E – напряжённость электрического поля, C – теплоёмкость материала [4]. Значения пирозлектрических коэффициентов для одного и того же материала могут различаться на порядки в зависимости от внешних воздействий во время измерений [5].

Цель настоящей работы – разработка метода измерения пироккоэффициентов керамических сегнетоэлектриков в условиях, приближенных к применяемым в электрокалорических преобразователях.

Измерения пирозлектрических коэффициентов проводилось по экспериментальным значениям пирозлектрических откликов напряжения $U(t, T)$, возникающих при модуляции температуры dT/dt с помощью импульсов лазерного излучения. Для измерения пирозлектрического отклика напряжения $U(t, T)$ был создан макет установки [6], в котором модуляция температуры (скорость изменения температуры dT/dt , относительно начальной температуры образца) осуществлялась с помощью импульсов лазерного излучения с длиной волны 470 нм, максимальной мощностью 1 Вт и частотой 0,1-0,5 Гц.

Обычно пироккоэффициент вычисляют как производную поляризации P по абсолютной температуре T [4, 5]. Тогда можно показать, что в предложенной схеме измерений при равномерном распределении заряда по площади S плоскопараллельного образца, пироккоэффициент можно рассчитать, зная только производную пирозлектрического отклика напряжения по температуре:

$$p = \frac{\partial q}{S \cdot \partial t} \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{C_0 \cdot \partial U}{S \cdot \partial t} \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{C_0}{S} \frac{\partial U}{\partial T},$$

где q – заряд на обкладках исследуемого и эталонного (C_0) конденсаторов при их последовательном соединении [6]. Температура исследуемого образца в точке нагрева измерялась с помощью приёмника теплового излучения (тепловизор Testo 885) с точностью до 0,1°C и так же, как и напряжение $U(t, T)$, измеренное мультиметром (Keysight 34461A), передавалось на персональный компьютер с целью синхронизации и последующей обработки.

Для экспериментальных измерений использовались плоскопараллельные керамические образцы титаната бария (ВТО) и твёрдого раствора титанатов бария – стронция (BSTO), полученные по стандартной керамической технологии. Контроль качества изготовленных образцов проводился с помощью РДА, по температурным измерениям ёмкости (измеритель LCR Agilent E4980A) и по измерениям относительной плотности керамики, которая находилась в пределах 84-94 %. Толщины конденсаторных структур составляли: 1,3–0,5 мм. Медные электроды толщиной ~ 1 мкм закрывали всю поверхность керамических пластин диаметром 6-10 мм.

Экспериментальные результаты измерения пироккоэффициентов образца ВТО, измеренные с помощью предложенной методики (кривые 1 и 2) и по температурно-полевым измерениям петель гистерезиса (кривая 3) представлены на Рисунке 1.

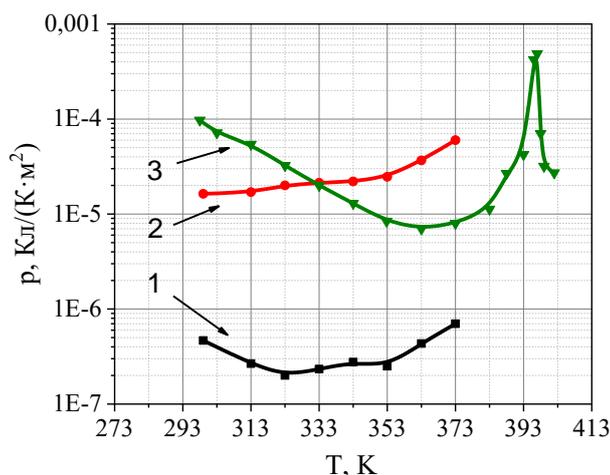


Рисунок 1. Температурные зависимости пироккоэффициентов ВТО: 1 – при $U_{см} = 0$ В; 2 – $U_{см} = 50$ В; 3 – $U_{см} = 50$ В (по температурно-полевым зависимостям $P(E)$).

Графики были представлены в полулогарифмическом масштабе, чтобы показать возможность измерения пироккоэффициентов в отсутствии напряжения смещения ($U_{см}$) по предложенной методике (кривая 1) в отличие от метода петель гистерезиса $P(E)$. С увеличением напряжения смещения температурные зависимости пироккоэффициентов смещались вверх в результате роста поляризации. При $U_{см} = 50$ В в диапазоне температур ниже фазового перехода характер зависимостей $p(T)$, полученных разными методами отличался в пределах одного порядка.

Создан динамический метод, позволяющий измерять пирозлектрические коэффициенты по пирооткликам напряжения $U(t, T)$ без прямых измерений пирозлектрического тока. Достоинством метода является то, что он позволяет измерять пироккоэффициенты, обусловленные только спонтанной поляризацией для образцов в сегнетофазе. Для образцов, находящихся в параэлектрической фазе, метод является средством считывания состояния начальной поляризации.

Отличием предложенной методики от других динамических и статических [5] методов измерения пироккоэффициентов является большая скорость нагревания образцов, которая соответствует условиям работы твердотельных охладителей на электрокалорическом эффекте.

Работа поддерживалась грантом РФФИ № 19-79-10074 в Санкт-Петербургском Государственном Электротехническом Университете.

1. Y. How, J. Li, J. Ding, T. Ye, R. Liang, *Journal of Applied Physics* **127**, 064103 (2020).
2. S. Karmanenko, A. Semenov, A. Dedyk, A. Es'kov, A. Ivanov, P. Beliavskiy, Yu. Pavlova, A. Nikitin, I. Starkov, A. Starkov, O. Pakhomov, *Electrocaloric Materials* (Springer), 183-223 (2014).
3. X. Moya, M.H. Phan, H. Srikanth, F. Albertini, *J. Appl. Phys.* **128**, 240401 (2020).
4. Б.А. Струков, *Соросовский образовательный журнал* **5**, 96 (1998).
5. S. Jachalke, E. Mehner, H. Stoecker, J. Hanzig, M. Sonntag, T. Weigel, T. Leisegang, D.C. Meyer, *Appl. Phys. Rev.* **4**, 021303 (2017).
6. I.L. Mylnikov, A.A. Semenov, A.I. Dedyk, O.V. Pakhomov, P.Yu. Belyavskiy, A.P. Burovikhin, Yu.V. Pavlova, A.B. Ustinov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **4**, 077006 (2019).

Измерения пьезоэлектрических коэффициентов методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика с возбуждением однородным электрическим полем

Л.В. Гимадеева¹, Д.О. Аликин¹, А.Р. Удалов¹, В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,2}

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия*

e-mail: lv.gimadeeva@urfu.ru

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Авейру, Португалия*

Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО, Piezoresponse Force Microscopy) позволяет измерять пьезоэлектрический отклик с высоким пространственным разрешением в микро- и нанообъектах. В таких объектах часто не применимы макроскопические методы измерения пьезоэлектрического отклика и СМПО является единственным способом количественной оценки пьезоэлектрических коэффициентов. При использовании стандартного режима СМПО с приложением электрического поля к зонду сканирующего зондового микроскопа измерения проводятся в неоднородном поле, что усложняет количественное измерение пьезоэлектрического отклика из-за влияния электростатической силы, падения приложенного напряжения на границе зонд-образец и механического зажатия колеблющейся поверхности.

Альтернативным режимом СМПО является так называемый «global-excitation mode» [1], когда электрическое поле создается нанесёнными на поверхности образца электродами, а измерение колебаний поверхности выполняется зондом атомно-силового микроскопа (АСМ). При этом контакт с верхним электродом производится проводящим зондом АСМ или дополнительным контактом, а нижняя поверхность заземлена. В последнем случае зонд является датчика вибраций поверхности, что исключает значительное количество сложностей, возникающих при использовании СМПО в обычной конфигурации. При использовании сплошных электродов вычисление электромеханического отклика в электрическом поле близко к традиционной лазерной интерферометрии под действием однородного или близкого к однородному электрическому полю.

В докладе обсуждается практическая реализация режима «global-excitation mode» СМПО для измерения пьезоэлектрических коэффициентов в микро- и наномасштабах, и представлено точное аналитическое решение задачи. Предложенные подходы могут быть использованы при поиске новых пьезоэлектрических материалов для различных применений.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-10076).

S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S.-H. Kim, S.-K. Hong, A. Gruverman, and E. A. Eliseev, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152906 (2008).

Фазообразование и пьезоэлектрические свойства системы (1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃-xCuNb₂O₆

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

Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, 344090

Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: kate93g@mail.ru

Бесвинцовая керамика на основе K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ является одной из наиболее изучаемых сегнетоэлектрических систем со структурой типа перовскита. Она привлекла к себе внимание за счет своих уникальных свойств, таких как высокая температура Кюри (T_c) и значения пьезомодуля d₃₃. Однако, чистая керамика K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ обладает слишком низкой для ряда промышленных применений механической добротностью Q_m (ниже 300). В связи с этим предпринимаются попытки увеличения Q_m за счет легирования. В нашей работе рассматривается влияние добавки CuNb₂O₆ на структуру и свойства керамики K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃.

Объектами исследования стали ТР (1-x)K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃-xCuNb₂O₆, где x=0,005, 0,0075, 0,010. В качестве исходного сырья использовались NaHCO₃ (99,9%), KHCO₃ (99%), Nb₂O₅(98%), CuO (99,99%). CuNb₂O₆ вводился в систему виде предварительно синтезированного соединения.

Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН 3.0 (CoK_α – излучение, фокусировка по Брэггу – Brentano). Поляризацию полученных образцов производили масляным методом, в камере с ПЭС-5 при 150°C К и напряженности электрического поля 2.2 кВ. Измерение электрофизических параметров ТР проводили с использованием LCR-метров Agilent 4980А и WayneKerr 6500В при комнатной температуре. Зависимости ε/ε₀ от температуры получены в интервале T=(20 ÷ 700)°C, на частотах 1Гц-100кГц. Пьезомодуль измеряли с использованием International, Ltd.Piezo d33Test System.

Результаты рентгенографического анализа подтвердили отсутствие примесных фаз. Относительная плотность объектов достигает 90%, при этом наблюдается небольшое снижение плотности при увеличении концентрации легирующего компонента.

Таблица 1. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики исследуемых ТР.

x	ρ, г/см ³	K _p	ε/ε ₀	d ₃₁ , пКл/Н	Q _m	V ₁ ^E •10 ³ , км/с	d ₃₃ , пКл/Н
0,0050	4,06	0,26	252	23	318	4,819	58
0,0075	4,03	0,24	279	23	231	4,769	54
0,0100	3,98	0,2	269	18	216	4,85	46

Анализ таблицы показал, что добавка CuNb₂O₆ позволяет немного повысить Q_m материала при небольшом количестве модификатора (0,5мол.%) до 318, что может быть связано с образованием кислородных вакансий (за счет вхождения ионов Cu²⁺ в В-подрешетку K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃), которые являются источником внутренних электрических полей и тормозят движение доменных стенок (эффект пиннинга). Видно также, что при увеличении CuNb₂O₆ выше 0.5 мол.% практически все пьезохарактеристики линейно уменьшаются, что может быть связано с активизацией процессов спекания в результате образования жидких фаз с участием CuNb₂O₆. Полученные результаты необходимо учитывать при получении высокодобротных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект №0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ) при использовании оборудования ЦКП НИИ физики ЮФУ.

Керамика на основе ниобата бария-кальция

О.С. Гусева¹, О.В. Малышкина², А.И. Иванова², И. Кашицын², К.Н. Бойцова²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет», 170100 Тверь, Россия
e-mail: 4ikulaeva@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, Россия

Строгие ограничения на использование свинца, вводимые в последние годы, активизируют поиск материалов, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения. Одним из новых материалов, синтезированным в последнее десятилетие является кристалл ниобата кальция-бария $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN). Потенциальная возможность их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200 °С). В связи с тем, что для практического применения более предпочтительными являются керамики, представляет интерес получение и исследование образцов керамики твердого раствора ниобата бария – кальция ($\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0). Твердофазный синтез исходных составов BaNb_2O_6 и CaNb_2O_6 осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1300°С и 700°С соответственно. Образцы $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спекались при температурах ($T_{\text{спек}}$) 1100 и 1250 °С.

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV) в ЦКП ТвГУ. Элементный состав определялся методом энерго-дисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме отраженных электронов (BEC), позволяющем выявлять композиционный контраст. В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, полученные с поверхности образцов в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области.

Исследования структуры показали, что $T_{\text{спек}} = 1100$ °С недостаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. В качестве примера на рисунке 1 представлены изображения структуры образцов $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, полученных при $T_{\text{спек}} 1100$ и 1250 °С. Если во втором случае наблюдается структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, то в первом в образе присутствует большой процент агломератов «сырой» заготовки, что свидетельствует о том, что при температуре 1100°С процесс рекристаллизации зерен находится в начальной стадии.

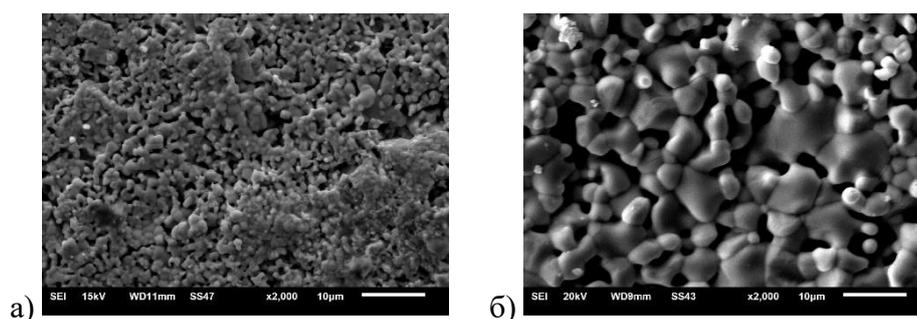


Рисунок 1. РЭМ изображения образцов керамики $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спеченных при 1100 (а) и 1250 (б) °С. Масштабная метка 10 мкм.

В режиме ВЕС все изображения зерен имеют одинаковый композиционный контраст (Рис. 2), из чего следует должна следовать однородность элементного состава у этих образцов. В тоже время, согласно исследованиям элементного состава, у образцов, содержащих $\text{Ca} \geq 0,5$, атомы Ва присутствуют не во всех зернах.

Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (Рис.3), который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы с x от 0,1 до 0,5. Этот результат коррелирует с тем, что согласно [1] материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$. Причем наибольшее изменение

диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$, а образец $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при первом нагреве (Рис.3) имел нестабильное поведение диэлектрической проницаемости в максимуме, которое при повторном нагреве исчезло, но и значения диэлектрической проницаемости уменьшились в несколько раз.

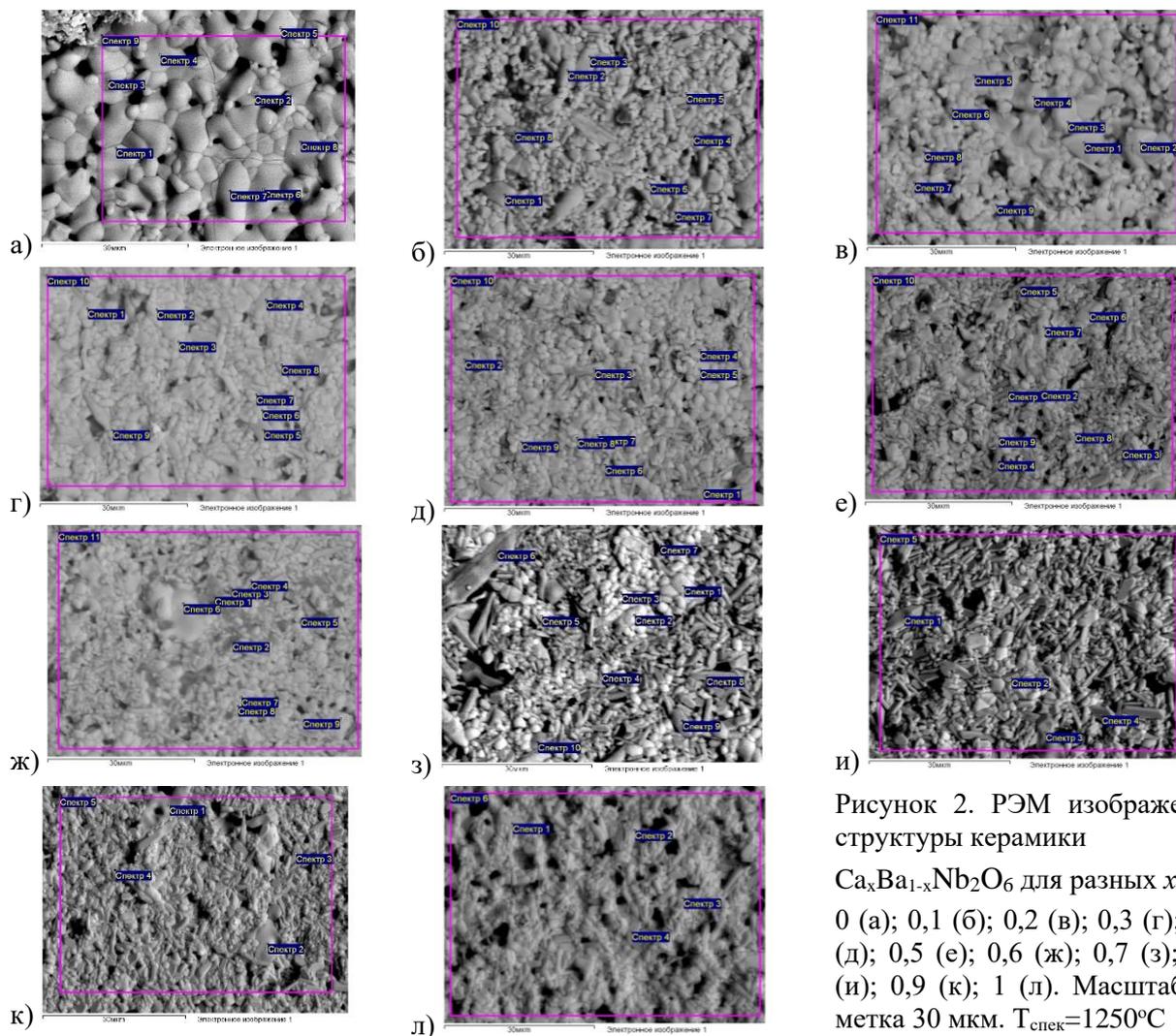


Рисунок 2. РЭМ изображения структуры керамики

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ для разных x :

0 (а); 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (г); 0,4 (д); 0,5 (е); 0,6 (ж); 0,7 (з); 0,8 (и); 0,9 (к); 1 (л). Масштабная метка 30 мкм. $T_{\text{спек}}=1250^\circ\text{C}$

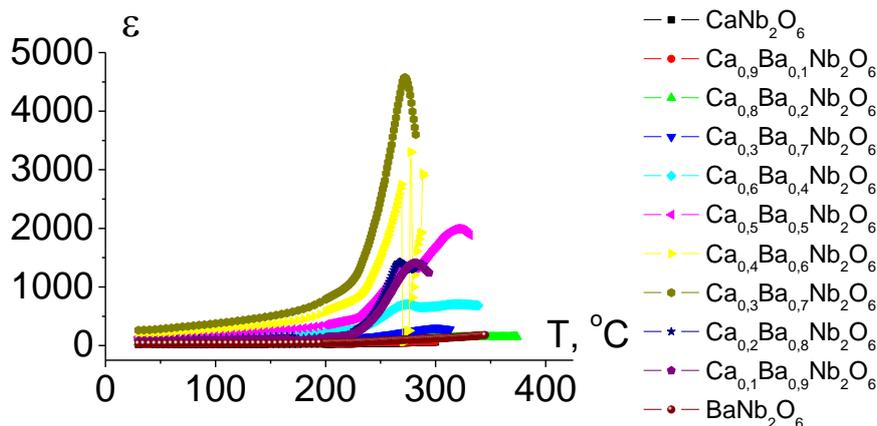


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разными x .

1. M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg, *J. Cryst. Growth* **240**, 1 (2002).

Фотосвойства пьезосегнетокерамики $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$

А.И. Бурханов¹, Р.В. Диков¹, К. Борманис²

¹Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, Россия
e-mail: romanodc@yandex.ru, burkhanov@inbox.ru

²Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

Сегнетокерамика на основе титаната бария находит широкое применение в различных функциональных устройствах, в том числе и при изготовлении пироэлектрических детекторов.

В данной работе исследовано поведение плотности фототока в образцах керамики $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$ ($x = 0$; $x = 0,5$), приготовленных обычным способом твердофазного синтеза при воздействии на них оптического излучения. Для исследования были использованы плоскопараллельные сегнетокерамические образцы толщиной 0,5 мм покрытые серебряными электродами. Один из электродов имел несколько отверстий диаметром 0,5 мм. Источником света служил светодиод с мощностью излучения 0.15 Вт/см^2 . Излучение падало на отверстия перпендикулярно к поверхности образцов. Ток фиксировался с помощью чувствительного электрометра.

Рисунок 1 иллюстрирует временную зависимость плотности фототока $j(t)$ от момента включения источника света и последующего его отключения в образцах керамики, как с кобальтом, так и без него непосредственно после измерения петель поляризации образцов.

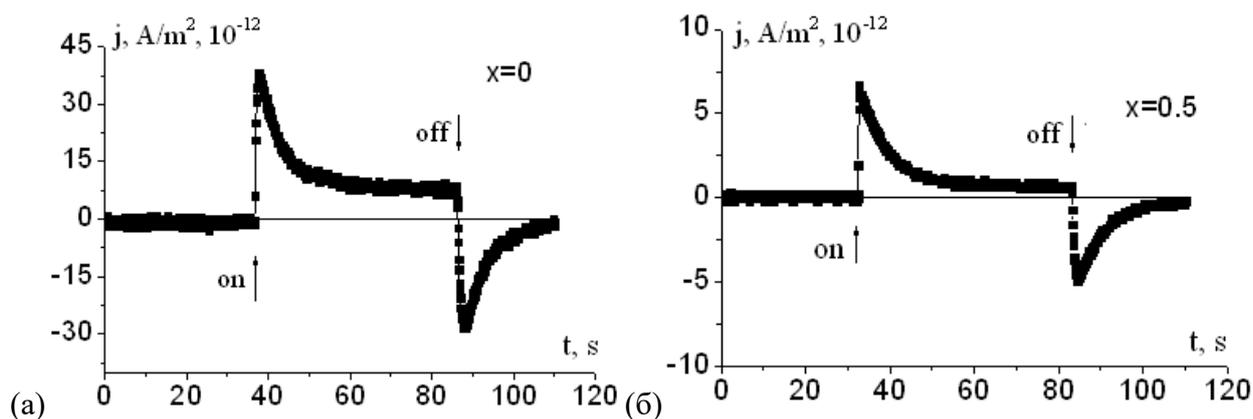


Рисунок 1. Временная зависимость плотности фототока $j(t)$ от момента включения источника света и последующего его отключения в образцах керамики $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$: (а) $x = 0$; (б) $x = 0,5$.

Ионы кобальта оказывают влияние на характер переходного процесса при включении и выключении света, что обусловлено образованием объемных зарядов в сегнетоэлектрическом материале и поведением пиротока в данном материале.

Выявлено, что в образце с кобальтом значение максимума плотности фототока ниже значения максимума плотности фототока в образце без кобальта. Тем самым, наличие ионов кобальта влияет на процессы переполаризации (остаточная поляризация), уменьшая фототок в результате освещения керамики.

Эволюция механической прочности ниобатных сегнетопьезокерамик при их модифицировании различными элементами

С.И. Дудкина, В.А. Алешин, К.П. Андриюшин, М.И. Коваленко, И.Н. Андриюшина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко

Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: s.i.dudkina@yandex.ru

Экологизация современной элементной базы пьезотехники, предусматривающая отказ от использования в электронной и электротехнической отраслях токсичных свинецсодержащих композиций [1, 2], мотивировала исследователей к созданию альтернативных сред на основе ниобатов щелочных металлов (ниобатных сегнетопьезокерамик, НСПК) [3-7]. Однако, их широкому практическому применению препятствуют хрупкость, склонность к саморазрушению [8], критическая зависимость свойств от термодинамической предыстории (условий приготовления).

В работе рассмотрены основные причины деструкционных явлений в НСПК, связанные с «рыхлостью» их структуры из-за несоответствия радиусов щелочных катионов параметрам занимаемых ими межконтраэдрических пустот; развитием процессов вторичной прерывистой рекристаллизации различных типов; анизотропной деформацией кристаллитов при невозможности 90°-ного двойникования в материалах, богатых одноосным ниобатом лития; особенностями зёрненного ландшафта, зависящими, в свою очередь, от технологических регламентов изготовления объектов.

Поскольку «повышение прочности пьезокерамик может дать эффект в количественном увеличении полезных функций устройств, повышении их надежности и долговечности» [9], целесообразным представляется проследить за эволюцией механической прочности НСПК при их модифицировании различными элементами и на этом примере рассмотреть возможности улучшения механических свойств таких материалов путем исключения вышеназванных причин их разупрочнения. Это и было сделано авторами.

В результате показано, что путём определённого выбора модификаторов и их концентраций удаётся повысить механическую прочность НСПК за счет исключения вышеназванных причин разупрочнения керамик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).

1. Directive 2002/95/EU 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. L. 37* **46**, 19 (2003).
2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of the European Union. L. 174* **54**, 88 (2011).
3. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
4. Y. Saito, H. Takao, *Ferroelectrics* **338**, 1433 (2006).
5. E. Cross, *Nature* **432**(4), 24 (2004).
6. T.A. Skidmore, T.P. Comyn and S.J. Milne, *Appl. Phys Lett.* **94**, 222902 (2009).
7. Y.J. Zhao, L.H. Wang, R.X. Huang, R.Z. Liu and H.P. Zhou, *Ceramics International* **40**, 2505 (2013).
8. Е.И.Бондаренко, В.Д.Комаров, Л.А.Резниченко, В.А. Чернышков, *ЖТФ* **58**(9), 1771 (1988).
9. В.П. Зацаринный, *Прочность пьезокерамики* (Изд-во Ростовского университета), 205 (1978).

Исследование механических напряжений, действующих в сегнетоэлектрической керамике $BaTiO_3$, методами комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна

И.В. Зайцева¹, А.М. Пугачев¹, Н.В. Суровцев¹, А.С. Крылов²

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: ZaytsevaIV@iae.sbras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Известно, что давление и температурная обработка сегнетоэлектрических (с/э) порошков являются основными процессами синтеза сегнетоэлектрической керамики. Механическое воздействие на с/э порошок, в свою очередь, приводит к изменениям свойств синтезируемого материала. В результате прессования отдельные гранулы порошка слипаются и образуют в среднем однородный поликристаллический материал. Как было показано в [1-3], основным фактором, приводящим к изменению свойств сегнетоэлектрической керамики (в частности, температуры и ширины фазового перехода), являются механические напряжения, которые остаются в материале после прессования (остаточные механические напряжения или ОМН). Изучение ОМН и пространственных масштабов, на которых они действуют, представляет большой интерес.

В настоящей работе был исследован с/э кристалл $BaTiO_3$ в различных модификациях (кристалл, порошок, прессованный порошок при высоких негидростатических давлениях, прессованный и отожжённый порошок) методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) в широком диапазоне температур. Как показано в [3], позиция относительно узкой $E(TO)$ линии вблизи 307 см^{-1} в спектре КРС $BaTiO_3$ может использоваться в качестве измерителя ОМН. Наличие локальных электрических полей, вызванных ОМН, в свою очередь, влияют на скорости распространения звуковых волн.

Были получены температурные зависимости параметров (позиции, ширины, амплитуды) $E(TO)$ линии КРС при различных механических напряжениях. Было показано, что уширение данной линии вызвано энгармонизмом, параметр которого меняется при прессовании. Было продемонстрировано, что интегральная интенсивность $E(TO)$ линии в параэлектрической фазе отражает наличие областей с нарушением локальной симметрии.

В спектрах РМБ прессованных образцов, помимо продольной акустической (LA) моды на частоте 80 ГГц, была обнаружена низкочастотная акустическая мода. С понижением температуры данная мода исчезала на фоне широкого центрального пика.

Работа была выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 19-42-543016 и № 20-42-540002, в центре коллективного пользования «Спектроскопия высокого разрешения газов и конденсированных сред» ИАиЭ СО РАН (Новосибирск, Россия).

1. A.M. Pugachev, I.V. Zaytseva, A.S. Krylov, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, Yu.M. Borzdov, V. Kovalevsky, *Ferroelectrics* **508**, 161 (2017).
2. A.M. Pugachev, I.V. Zaytseva, A.S. Krylov, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, Yu.M. Borzdov, V. Kovalevsky, *Ferroelectrics* **508**, 161 (2017).
3. I.V. Zaytseva, A.M. Pugachev, K.A. Okotrub, S.L. Mikerin, A.S. Krylov, *Ceramics International* **45**, 12455 (2019).

Поляризационные свойства керамик на основе ниобатов стронция, кальция, натрия

Я.Ю. Зубарев^{1,2}, Л.А. Резниченко²

¹Научно-технический отдел, ФКУ НПО «СТУС» МВД России, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: yzubarev@sfnedu.ru

²Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

В работе представлены результаты исследования поляризационных свойств керамик на основе твердых растворов (ТР) бинарных систем на с участием ниобатов натрия, кальция и стронция.

В связи с ростом потребностей в материалах, которые используются для работы в критических условиях (высокие давления и температуры), большое внимание уделяется объектам, являющимся компонентами устройств, сохраняющих работоспособность при экстремальных внешних воздействиях. На роль материалов, которые способны сохранять свои параметры в условиях агрессивных воздействий внешней среды, могут быть рекомендованы слоистые перовскитоподобные соединения вида $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – сегнетоэлектрики, СЭ, с ультравысокими температурами Кюри (1600 К и 2100 К, соответственно) и твердые растворы, ТР, с их участием, в частности, на основе антисегнетоэлектрика, АСЭ, NaNbO_3 [1].

В докладе представлены результаты исследования поляризационных характеристик ТР бинарных систем на основе NaNbO_3 , $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в широком интервале температур (290-500)К при частоте $f = 50$ Гц. Исследование проводилось путем изучения петель диэлектрического гистерезиса, полученных осциллографическим методом Сойера-Тауэра. Установлено, что в перовскитовой области ($x < 0.25$) не формируются насыщенные петли диэлектрического гистерезиса на разных частотах и температурах. Это свидетельствует о том, что влияние АСЭ NaNbO_3 препятствует формированию насыщенной петли диэлектрического гистерезиса. Формирование петель удалось наблюдать только по мере приближения к СЭ-компонентам $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Полученные результаты представляют интерес при разработке датчиковой и мониторинговой аппаратуры, предназначенной для работы в средах с активным внешним воздействием как при пониженных так и при высоких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032), (БАЗ0110/20-3-07ИФ).

1. Я.Ю. Зубарев, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**(11) 1536 (2016).

Вклад заряженных дефектов и эффекта корреляции поляризации в температурную зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков со структурой перовскита

С.П. Зубко, Н.Ю. Медведева, П.А. Петрова

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: spzubko@etu.ru

Заряженные дефекты, к которым в основном относятся заряженные границы зерен или кристаллитов, пространственная дисперсия мягкой моды, а в случае виртуальных сегнетоэлектриков и низкотемпературные квантовые эффекты, существенно влияют на температурную зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического образца [1-3]. Влияние встроенного поля, индуцируемого заряженными дефектами, учитывается введением в модель диэлектрического отклика сегнетоэлектрика нормированной статистической дисперсии смещающего поля [1, 2].

В данной работе приведены количественные оценки вклада каждого из перечисленных факторов в диэлектрические свойства как монокристаллических объемных, так и поликристаллических тонкопленочных образцов BaTiO_3 , а также виртуальных сегнетоэлектриков SrTiO_3 и KTaO_3 .

В рамках модели эффективной среды [4] установлена взаимосвязь между статистической дисперсией смещающего поля и технологическими параметрами процесса выращивания поликристаллических пленок твердого раствора титаната бария стронция [5].

1. O.G. Vendik, S.P. Zubko, *Theory and Phenomena of Metamaterials (Handbook of Artificial Materials)* (Oxford, UK: Taylor and Francis Group), ed. by F. Capolino (2009).
2. O.G. Vendik, L.T. Ter-Martirosyan, *J. Appl. Phys.* **87**, 3 (2000).
3. H. Fujishita, S. Kitazawa, M. Saito, R. Ishisaka, H. Okamoto, T. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 074703 (2016).
4. О.Г. Вендик, Н.Ю. Медведева, С.П. Зубко, *ПЖТФ* **34**, 8 (2008).
5. J. Berge, A. Vorobiev, S. Gevorgian, *Thin Solid Films* **515**, 6302 (2007).

Пьезоэлектрические свойства бесвинцовой керамики на основе KNN-BLW

Т.С. Ильина¹, А.М. Кислюк¹, Д.А. Киселев¹, Г.М. Калева², Е.Д. Политова²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, Россия

e-mail: ilina.tatina@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Материалы на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN) рассматриваются как наиболее перспективная замена Рb-содержащих пьезоэлектриков. Тем не менее, проблема поиска составов бесвинцовых материалов со свойствами, сопоставимыми с PZT, все еще не решена.

Изучено влияние катионных замещений в подрешетках А- и В- ниобата калия-натрия на локальные пьезоэлектрические характеристики керамик $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Li}_{2/3}\text{W}_{3/5})\text{O}_3$ с $x = 0,02$ и $x = 0,04$ (KNN- x BLW), модифицированных легкоплавкими добавками LiF (5 мол. %) и KCl (10 мол. %) [1].

Керамические образцы KNN- x BLW получали методом твердофазного синтеза из карбонатов и оксидов двукратным обжигом. Однофазные образцы с ромбической структурой были получены при $T_1=1100$ К и спекании при $T_2=1373 - 1448$ К. Наблюдаемый сдвиг дифракционных пиков в область больших углов при увеличении значения x указывает на уменьшение объема элементарной ячейки в соответствии с замещениями в А- и В-подрешетках структуры перовскита катионами с меньшими ионными радиусами. Доменная структура (ДС), процессы переключения поляризации керамик различного состава на основе KNN исследованы методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, Oxford Instruments, Santa Barbara, США).

Исходная ДС керамики KNN- x BLW является полидоменной с размером доменов от 210 нм до 3 мкм (Рис. 1, левая колонка).

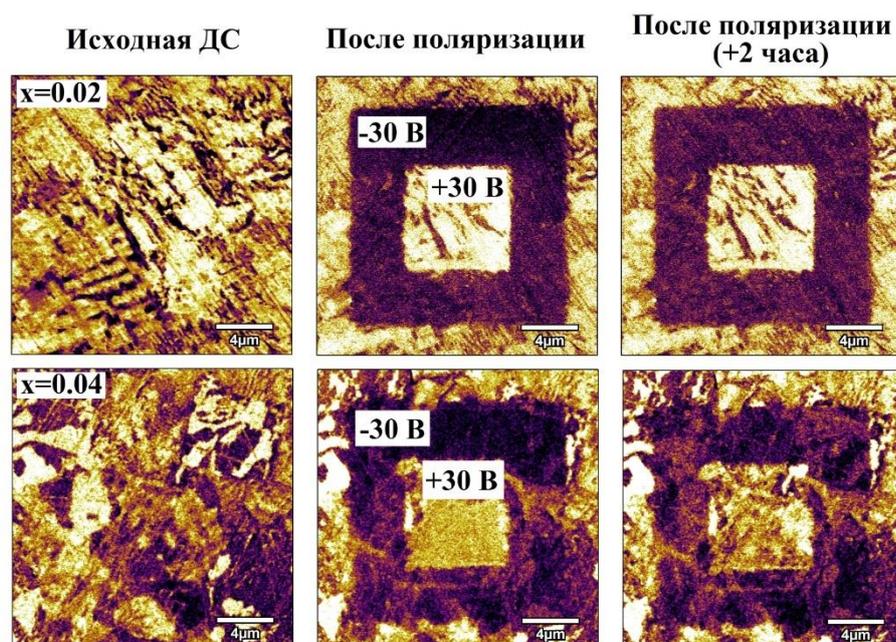


Рисунок 1. СМП изображения исходной доменной структуры, сразу после поляризации постоянным напряжением ± 30 В и спустя 2 часа для образцов KNN- x BLW с $x = 0,02$ и $x = 0,04$ с добавлением LiF (5 мол. %) и KCl (10 мол. %).

Для керамических образцов KNN- x BLW с $x = 0,02$ и $x = 0,04$ индуцированные домены создавались поляризацией квадратных областей постоянным напряжением: -30 В – внешний квадрат, $+30$ В – внутренний (рис. 1, средняя колонка). Образованные домены стабильны во времени (Рис.1, правая колонка), наблюдается незначительное (менее 10 %) уменьшение сигнала индуцированных доменов спустя 2 часа непрерывного сканирования заполяризованной области.

Для исследуемых в работе образцов в режиме спектроскопии переключения получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (Рис. 2). Экспериментально установлено, что значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} равны 17 пм/В (для $x = 0,02$) и 9 пм/В (для $x = 0,04$) при максимальном напряжении $+30$ В.

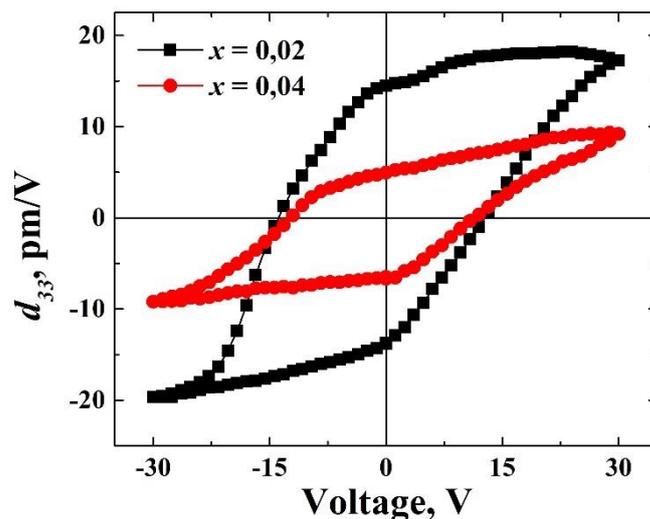


Рисунок 2. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для образцов KNN- x BLW с $x = 0,02$ и $x = 0,04$ с добавлением LiF (5 мол. %) и KCl (10 мол. %).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-32-90117 и 21-53-12005) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718-2020-0031).

1. E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Yu. Stefanovich. *Ferroelectrics* **569**, 201 (2020).

Фундаментальные связи «состав – структура – параметры приема» в современных композитах на основе сегнетоэлектрических кристаллов

А.Н. Исаева, В.Ю. Тополов

*Южный федеральный университет, Физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: aisaeva@sfedu.ru*

Исследование фундаментальных связей между составом, структурой и комплексом параметров приема композитов на основе сегнетоэлектриков (СЭ) представляется актуальным, в частности, после выхода в свет работы [1], в которой представлен набор модифицированных параметров приема, тесно связанных с электромеханическими свойствами материала. Цель проводимого исследования – анализ параметров приема с учетом состава, физических свойств компонентов, связности и микрогеометрических характеристик пьезоактивных композитов.

В настоящей работе рассмотрена система параметров приема композитов типов 2–2 и 1–3 (Рис. 1). В данных композитах основным пьезоэлектрическим компонентом является кристалл СЭ твердого раствора с определенной доменной структурой, формируемой при поляризации вдоль кристаллографического направления [001]. Среди систем твердых растворов представляют интерес $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN–хРТ) и $[\text{Li}_v(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-v}](\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3:\text{Mn}$ (KNNTL–Mn). Наряду с традиционными параметрами приема $(Q_{3j}^*)^2 = d_{3j}^* g_{3j}^*$, связанными с отношением «сигнал-шум» [2], нами рассмотрены следующие модифицированные параметры приема композитов [3]:

а) максимальный коэффициент передачи:

$$\lambda_{3j,m}^* = [(k_{3j}^*)^{-1} - ((k_{3j}^*)^{-2} - 1)^{1/2}]^2;$$

б) отношение максимальной выходной электрической энергии образца к максимальной накопленной электрической энергией:

$$L_{3j}^* = \lambda_{3j,m}^* / (k_{3j}^*)^2;$$

в) параметр приема, связанный с воздействием на образец однородного механического напряжения:

$$F_{3j}^{*\sigma} = L_{3j}^* (Q_{3j}^*)^2;$$

г) параметр приема, связанный с воздействием на образец однородной механической деформации:

$$F_{3j}^{*\xi} = F_{3j}^{*\sigma} / (s_{jj}^{*E} s_{jj}^{*D}).$$

Приведенные выше параметры приема зависят от эффективных пьезокоэффициентов d_{3j}^* , g_{3j}^* , коэффициентов электромеханической связи k_{3j}^* и упругих податливостей s_{jj}^{*E} и s_{jj}^{*D} композита. Индексы $j = 1; 2$ соответствуют поперечному пьезоэффекту, а $j = 3$ – продольному пьезоэффекту. Соответствующие эффективные свойства композитов, изображенных на Рис. 1, определены с помощью матричного метода [2, 3] и метода эффективного поля [3]. Сравнение системы параметров приема традиционных свинецсодержащих и новых бессвинцовых композитов с аналогичной микрогеометрией [3] является актуальным для оценки эффективности бессвинцовых материалов.

Примеры концентрационных зависимостей параметров приема $F_{3j}^{*\sigma}(m)$ композитов «кристалл – полимер» представлены графически на Рисунке 2. Примечательно, что важный в практическом смысле параметр приема $F_{33}^{*\sigma}$ бессвинцового 1–3-композиата «кристалл KNNTL–Mn – полиуретан» (см. кривую 5 на Рис. 2б) больше $F_{33}^{*\sigma}$ ряда 1–3-композиатов на основе кристалла PMN–хРТ (см. кривые 2–4 на Рис. 2б). При этом продольный пьезомодуль d_{33} кристаллов PMN–хРТ вблизи морфотропной фазовой границы примерно в 4-5 раз больше, чем d_{33} кристалла KNNTL–Mn [2, 3]. Вместе с тем пьезокоэффициент g_{33} кристалла KNNTL–Mn примерно в 2-3 раза превышает g_{33} кристаллов

PMN-xPT, и это обстоятельство существенно влияет на параметры приема ($Q_{33}^{*\sigma}$)² и $F_{33}^{*\sigma}$. Дополнительно отметим большую анизотропию параметров приема ($Q_{3j}^{*\sigma}$)², $F_{3j}^{*\sigma}$ и $F_{3j}^{*\xi}$ исследованных композитов со связностями 2-2 (Рис. 2а), 2-2-0 и 1-3 [3].

Проведенное впервые [3] исследование расширенного набора параметров приема 1-3-композиов позволяет классифицировать данные материалы и указать преимущества или недостатки конкретного композита в плане эффективности сбора и преобразования энергии. Формирование концепции параметров приема как функций многих переменных, характеризующих состав и структуру композиов на основе СЭ, важно для лучшего понимания специфики сбора и преобразования энергии в пьезоактивных композитах, а также для их применений в сенсорных, энергосберегающих, гидроакустических и других устройствах.

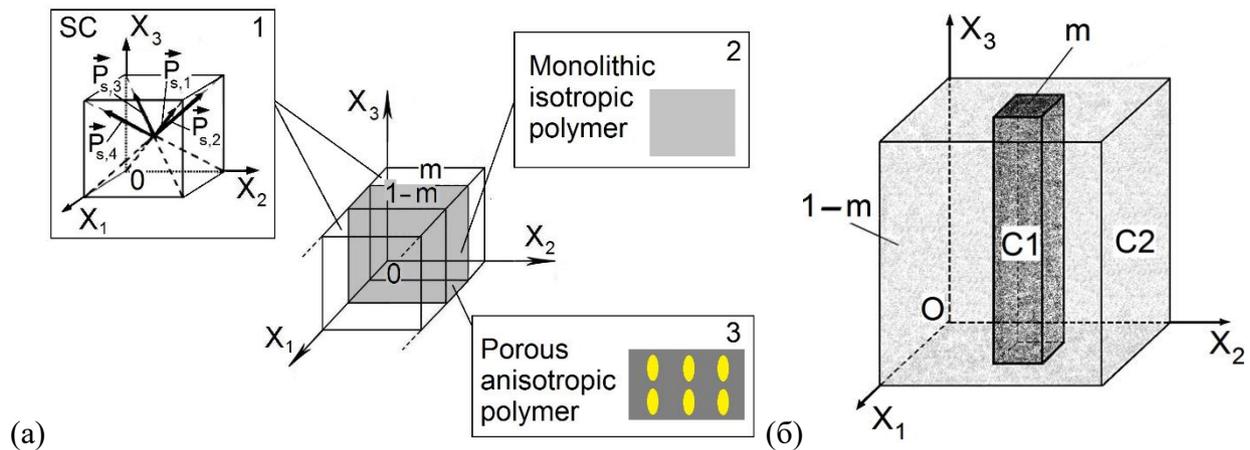


Рисунок 1. Схематические изображения пьезоактивных композиов типа 2-2 (а) и 1-3 (б) [2] на основе кристаллов (SC или C1). m – объемная концентрация кристаллического компонента. Координатная ось OX_3 является осью поляризации композиитных образцов.

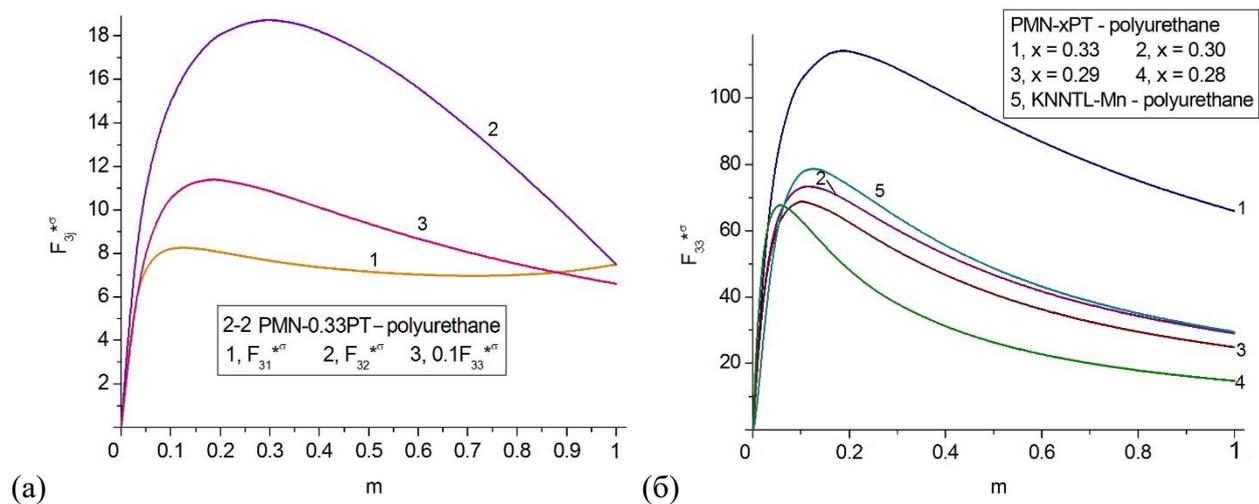


Рисунок 2. Примеры концентрационных зависимостей параметров приема $F_{3j}^{*\sigma}$ (в 10^{-12} Па⁻¹) композиов со связностями 2-2 (а) и 1-3 [3] (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90163.

1. J.I. Roscow, H. Pearce, H. Khanbareh, et al., *Eur. Phys. J. Special Topics* **228**, 1537 (2019).
2. C.R. Bowen, V.Yu. Topolov, H.A. Kim, *Modern Piezoelectric Energy-Harvesting Materials* (Cham: Springer International), 9 (2016).
3. В.Ю. Тополов, А.Н. Исаева, *ЖТФ* **91**, 968 (2021).

Дефектная структура в кристаллах семейства лангасита

Н.С. Козлова¹, Е.В. Забелина¹, Ж.А. Гореева¹, О.А. Бузанов², П.Б. Лагов^{1,3}, Ю. Павлов³,
В. Столбунов⁴, Т. Кулевой⁴, М.Е. Летовальцева⁵

¹НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Россия
e-mail: kozlova_nina@mail.ru

²АО «Фомос-Материалы», Москва, Россия

³ИТЭФ им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

⁴ИТЭП им. А.И. Алиханова, Москва, Россия

⁵РТУ «МИРЭА», Москва, Россия

Кристаллы семейства лангасита, такие как лангасит ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), лангатат ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$) и катангасит ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) характеризуются структурой галлогерманата кальция ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$), точечная группа 32. Изученные соединения со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ обладают уникальным сочетанием теплофизических, акустических, электромеханических, нелинейных, люминесцентных и оптических свойств, что делает их перспективными для применения в различных сферах. Такие кристаллы не гигроскопичны, не являются ни пиро-, ни сегнетоэлектриками, фазовый переход в них не обнаружен вплоть до температур плавления $\sim 1500^\circ\text{C}$, данные о двойниковании нами в литературе не обнаружены. Данный структурный тип позволяет широкое изоморфное замещение катионов, что позволяет модифицировать свойства кристаллов для конкретных применений.

Применения кристаллов в области электронной техники требуют достижения высокого качества кристаллов, сохраняющегося с течением времени, что должно обеспечить стабильность работы устройств на их основе. Стабильное получение монокристаллов семейства лангаситов больших размеров и высокого качества все еще представляет собой серьезную проблему. [1, 2] Свойства кристаллов чрезвычайно чувствительны к дефектам кристаллической структуры, при этом происхождение внутренних дефектов и взаимосвязь между составом и свойствами в этом типе кристаллов до сих пор не ясны. Установлено [3], что существенный вклад в дефектообразование вносит испарение окиси галлия в процессе выращивания кристаллов, что приводит к появлению значительных концентраций вакансий галлия и кислорода. Это, в свою очередь, может приводить к образованию дефектных центров в виде F-центров, которые наблюдаются в этих кристаллах на спектральных зависимостях пропускания в виде полос поглощения в области $\sim (480-490)$ нм [3].

В данной работе кристаллы семейства лангасита с изоморфными замещениями в катионной подрешетке подвергались послеростовым воздействиям (отжиги, облучения электронами и протонами) с целью изучения процессов дефектообразования и влияния дефектов на их свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718-2020-0031). Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».

1. A. Nehari, et al., *CrystEngComm* **21**, 1764 (2019).
2. M. Allani, et al., *Advances Appl. Ceram.* **117**, 5 (2018).
3. Е.В. Забелина, *Диссертации на соискание степени к.ф.-м.н.* «Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства» (дата защиты 31.05.2018, дата утверждения 12.12.2018).

Диэлектрическая релаксация в аморфном BiFeO_3

Л.Н. Коротков¹, М.А. Панкова², В.С. Дворников¹

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия

²Воронежский институт МВД РФ, 394065 Воронеж, Россия

e-mail: l_korotkov@mail.ru

В последние годы внимание исследователей привлекли наноструктурированные и слабоупорядоченные материалы, некоторые из которых обладают уникальными физическими свойствами. Среди них – аморфные материалы на основе сегнетоэлектриков, из которых наиболее изучены аморфные PbTiO_3 , LiNbO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и другие. Вместе с тем, диэлектрические свойства, аморфного мультиферроика феррита висмута BiFeO_3 , до сих пор практически не исследовались.

Образцы для экспериментов были приготовлены в виде пластин $\approx 5 \times 5 \times 0,3$ мм³ методом сверхбыстрой закалки расплавов. Предварительно тщательно перемешанные порошки оксидов висмута и железа, взятые в соотношении, соответствующему стехиометрическому составу BiFeO_3 , плавилась в алундовом тигле при температуре около 1100°C. Затем расплав подавали на «наковальню» и прижимали сверху «молотом». Аморфное состояние материала подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре Дрон-3.0 (CoK α -излучение). Химический состав приготовленных образцов определялся с помощью микроанализатора рентгеновского спектра JXA-840.

Для диэлектрических измерений серебряные электроды наносились на поверхность образцов методом испарения. Образцы помещали в термостат, где температура изменялась от -196 до 650°C и измерялась с погрешностью менее $\pm 2^\circ\text{C}$. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) проводились с помощью емкостного моста на частотах (f) 10^2 - 10^6 Гц в режиме нагрева со скоростью $\approx 2 \div 3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для определения температуры кристаллизации $T_{\text{сг}}$ был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА). Обнаружены два максимума на температурной зависимости сигнала ДТА. Экзотермический пик в области $T_{\text{сг}} \approx 490^\circ\text{C}$ обусловлен кристаллизацией материала. «Низкотемпературный» максимум в области $T_{\text{г}} \approx 400^\circ\text{C}$ имеет специфическую форму, которая обычно наблюдается в процессе структурной релаксации стекол. Эти процессы сопровождаются аномалиями ϵ и $\text{tg}\delta$, вероятно, за счет вклада подвижных носителей заряда. Поэтапный отжиг приводит к уменьшению этих аномалий и их смещению по оси температуры в противоположные стороны.

При температурах существенно ниже температуры кристаллизации обнаружены два термически активируемых максимума $\text{tg}\delta$ - низкотемпературный и высокотемпературный. Увеличение частоты измерительного поля приводит к смещению обоих максимумов в высокотемпературном направлении. Это свидетельствует о том, что оба максимума обусловлены релаксацией поляризации, имеющей термоактивированный характер.

Характерное время релаксации низкотемпературного релаксационного процесса подчиняется закону Аррениуса: $\tau = \tau_0 \cdot e^{U/kT}$, где τ_0 - предэкспоненциальный множитель, U – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Из экспериментальных данных было найдено, что $U \approx 0.53$ эВ и $\tau_0 \approx 4.38 \cdot 10^{-12}$ с.

Предполагается, что наблюдаемые в аморфном феррите висмута релаксационные процессы связаны поляризацией Максвелл-Вагнеровского типа.

Диэлектрические свойства композиционного материала на основе триглицинсульфата и нанокристаллической целлюлозы

Н.Г. Поправко¹, Л.Н. Коротков², А.С. Сидоркин¹, Н.А. Толстых²

¹Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: l_korotkov@mail.ru

Получение новых мультифункциональных материалов является одной из наиболее актуальных задач современного физического материаловедения. Один из эффективных методов создания таких материалов связан с получением нанокомпозитов, в которых благодаря размерному эффекту, химическому и механическому взаимодействию материал приобретает уникальные физические свойства.

Целью данной работы явилось получение смесевых композитов на основе сегнетоэлектрика триглицинсульфата (TGS) и нанокристаллической целлюлозы (nCell) и исследование их линейных и нелинейных диэлектрических свойств.

Для эксперимента были использованы композициты $(1-x)\text{TGS} - x\text{-nCell}$ следующих составов: $x = 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$ и $0,9$, где x – массовая доля вещества.

В ходе приготовления материалов для эксперимента использовали готовую соль триглицинсульфата марки ОСЧ и коммерческую нанокристаллическую целлюлозу в виде порошка, состоящего из частиц со средним диаметром 10-20 нм и длиной 300-900 нм, кристалличность которой составила около 92%.

Для изготовления композита оба материала брали в соответствующих пропорциях. Один грамм смеси помещали в 40 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин в ультразвуковой ванне при температуре 50°C. Затем смесь, которая представляла собой коллоидный раствор, переливали в колбу и перемешивали 30 мин с использованием магнитной мешалки. После этого раствор вновь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин при температуре 50°C. Затем полученную субстанцию высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C в течении 24 часов. На заключительном этапе смесь размалывали в ступке и просеивали через сито с размерами ячеек 100 мкм. Из полученного порошка прессовали диски вместе с алюминиевыми электродами диаметром 12 мм и толщиной 1,6 мм (давление прессования ~180 МПа, время прессования 30 мин).

Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) проводили на частотах 500 Гц – 100 кГц в интервале температур 20-120°C в ходе медленного нагрева и охлаждения образцов. Амплитудные зависимости диэлектрической проницаемости получали с использованием емкостного моста на частоте 2 кГц в интервале электрических полей 5-500 В/см условиях термостабилизации.

Результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости показали, что для составов $x = 0,2-0,7$ они содержат два размытых максимума. Положение первого (низкотемпературного) максимума приблизительно соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллическом TGS ($T_c \approx 50^\circ\text{C}$). При этом, по мере увеличения концентрации нанокристаллической целлюлозы его величина уменьшается, а сам он смещается в высокотемпературном направлении. Предположительно этот максимум соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в отдельных частицах TGS, слабо взаимодействующих с нанокристаллической целлюлозой.

Высокотемпературный максимум ϵ наблюдается около $T_m \approx 100^\circ\text{C}$. Выше T_m ϵ быстро убывает. В интервале температур $\approx 50-100^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость, оставаясь относительно высокой, слабо зависит от температуры, образуя область плато.

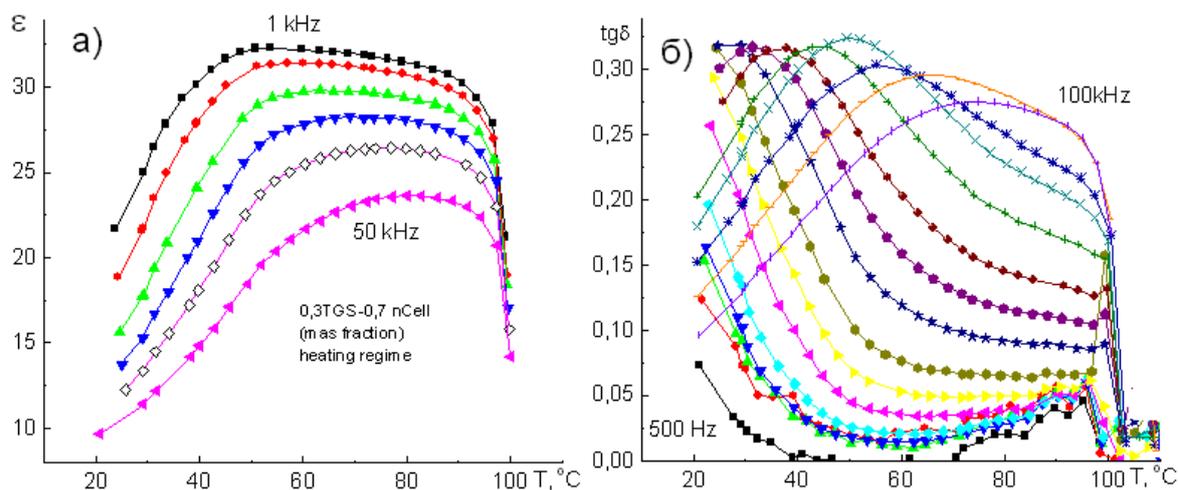


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ (а) и $\text{tg}\delta$ (б), полученные в ходе нагрева образца композита 0,3TGS – 0,3nCell на различных частотах.

В пределах этой области наблюдается сильная дисперсия диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Однако выше T_m дисперсия диэлектрического отклика практически исчезает.

Анализ формы температурных зависимостей ϵ и $\text{tg}\delta$ (Рис. 1) дает основания предполагать, что максимум ϵ , наблюдаемый в окрестностях T_m , связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в композите, индуцируемым взаимодействием (по-видимому, химическим) между кристаллитами TGS и частицами целлюлозы.

Результаты изучения амплитудных зависимостей ϵ , проведенные с использованием состава 0,3TGS – 0,7nCell показали, что диэлектрическая нелинейность наблюдается во всем интервале температур, лежащим ниже T_m . Кривые $\epsilon(E)$, полученные при температурах меньших T_s , являются немонотонными: при малых значениях E диэлектрическая проницаемость возрастает с повышением амплитуды измерительного поля, а при больших E происходит спад зависимости $\epsilon(E)$. Зависимости $\epsilon(E)$, наблюдаемые для интервала температур $\approx 50 - 100^\circ\text{C}$ монотонно убывают с ростом E .

Таким образом, можно предположить, что в композиционном материале реализуется два фазовых перехода. По-видимому, низкотемпературный фазовый переход (около 50°C) реализуется в отдельных частицах TGS, слабо взаимодействующих с нанокристаллической целлюлозой. Высокотемпературный переход (около 100°C) происходит в агломератах TGS – nCell, в которых имеет сильное взаимодействие между компонентами композита.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научно фонда № 17-72-20105.

Особенности пироэлектрического эффекта в электрооптических модуляторах на неполярном срезе ниобата лития

С.М. Кострицкий¹, А.В. Яценко², Ю.Н. Коркишко¹, В.А. Федоров¹

¹ООО НПК Оптолинк, Зеленоград, Москва
e-mail: skostritskii@optolink.ru

²Физико-технический институт, Симферополь

У волноводных электрооптических модуляторов (ЭОМ), выполненных на кристаллах ниобата лития (НЛ) X-среза, вследствие пироэлектрического эффекта создается электрическое поле, напряженность которого может достигать величин порядка 0,5 кВ/см при изменении температуры на 1 К [1]. Полуволновое напряжение большинства коммерческих интегрально-оптических ЭОМ находится в пределах от 2 до 6 В. Следовательно, учитывая топологию электродов ЭОМ (т.е. величину межэлектродного зазора G , которая обычно находится в диапазоне от 8 до 18 мкм), напряженность электрического поля, возникающая при подаче управляющего напряжения на электроды модулятора, составляет несколько кВ/см, что соизмеримо с величиной напряженности пироэлектрического поля, наведенного небольшим изменением температуры ($\geq \pm 4$ К). Таким образом, пироэлектрический эффект может создать значительный паразитный вклад в модуляцию оптического сигнала. Поэтому целью работы является экспериментальное исследование особенностей пироэлектрического эффекта в ЭОМ.

ЭОМ являлись частью многофункционального интегрально-оптического элемента (МИОЭ) [1], изготовленного на пластинах ниобата лития X-среза и содержащего каналные протонообменные волноводы и копланарные Au/Cr-электроды. Для измерения электрического отклика электроды ЭОМ подключались к входу электрометрического усилителя или цифрового осциллографа АКПП 72205А. Исследуемый образец помещался в нагревательный модуль, который обеспечивает квазилинейное изменение температуры образца в диапазоне (300 ÷ 500) К со скоростью $V = (0,07 \div 2,5)$ К/мин.

При изменении температуры наблюдаются две компоненты пироэлектрического отклика: 1 – медленно меняющаяся компонента; 2 – мощные короткие ($\approx 0,08 \div 0,11$ мс) импульсы. Из экспериментальных данных для всех исследованных МИОЭ следует, что медленно меняющаяся компонента наблюдается как при нагреве, так и при охлаждении и четко коррелирует со скоростью изменения температуры от времени V . Амплитуда и частота появления импульсов примерно пропорциональны V . Импульсы амплитудой 40 мВ в отклике, регистрируемом потенциометром НЗ07/2, соответствуют их аномально большой амплитуде 4,8 В при регистрации цифровым осциллографом.

Причиной появления такого аномального пироотклика у ЭОМ, изготовленных на пластинах НЛ неполярного X-среза, могут выступать заряды, образованные в результате проникновения металла электродов в толщу подложки, а также другими дефектами в приповерхностных слоях кристалла [1]. Они перемещаются под воздействием пироэлектрического поля, а также создают свое поле, которое может усиливать или, наоборот, ослаблять пироэлектрическое поле. Таким образом, процесс накопления и релаксации зарядов создает дрейф величины суммарного электрического поля и создает условия пробоя по поверхности в межэлектродном зазоре, что проявляется в появлении мощных импульсов. Этот дрейф обусловлен добавлением медленно меняющейся пироэлектрической компоненты к управляющему напряжению в суммарную величину модулирующего электрического поля. Установлено, что уменьшение пироэлектрической компоненты и, следовательно, дрейфа может быть достигнуто с помощью модификации свойств приповерхностных слоёв кристалла и выбора оптимальной топологии электродов.

1. S.M. Kostritskii, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, A.V. Yatsenko, *Ferroelectrics* **574**, 171 (2021).

Химическая однородность твердых растворов феррита висмута в области морфотропной фазовой границы

А.Н. Чобот¹, С.И. Латушко^{1*}, Д.В. Желудкевич¹, Д.В. Карпинский¹, Г.М. Чобот²
 А. Pakalniškis³, Д.О. Аликин⁴, В.В. Сиколенко⁵, Б.Н. Савенко⁵

¹ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072 Минск, Беларусь
 e-mail: latushkasi@gmail.com

²Белорусский аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь

³Институт химии Вильнюсского университета, 03225 Вильнюс, Литва

⁴Уральский Государственный Федеральный Университет, 620075 Екатеринбург, Россия

⁵Объединенный институт ядерных исследований, 141908 Дубна, Россия

Сложные оксиды переходных металлов с составами в области фазовых границ являются модельными объектами исследования ввиду значительной чувствительности таких материалов к внешним условиям. Наиболее интересными объектами являются сегнетоэлектрики, а также мультиферроики, т.е. материалы, одновременно обладающие электрической поляризацией и активной магнитной подсистемой. В состав наиболее известных пьезоэлектрических материалов (PZT, PMN-ВТ), как правило, входит свинец, являющийся высокотоксичным материалом. В то же время получение и исследование экологически чистых составов – наиболее актуальная проблема материаловедения [1]. Методом золь-гель синтеза авторами исследования получены мультиферроики на основе феррита висмута (BiFeO_3) с замещением ионами самария. Для определения влияния ионов-заместителей на структурное состояние составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, а также уровень химической однородности составов в области морфотропной фазовой границы проведено исследование полученных составов методами рентгеноструктурного анализа (XRD) и энергодисперсионной электронной спектроскопии (EDS).

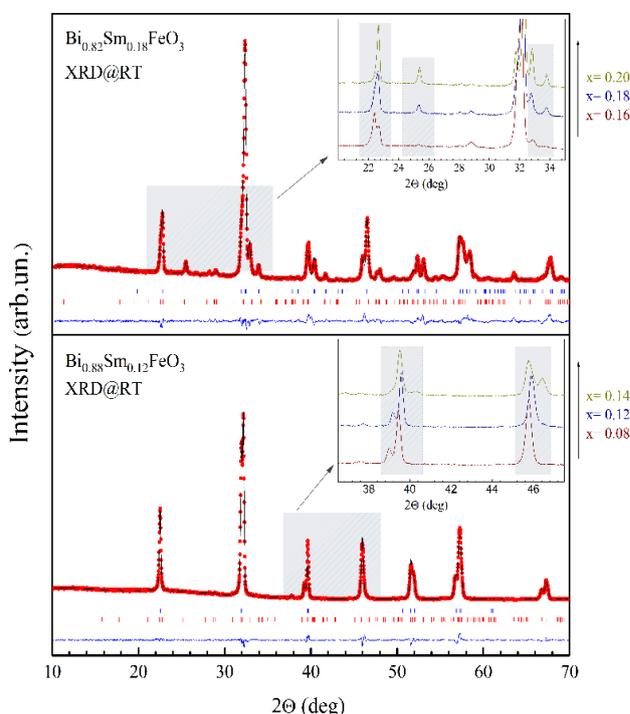


Рисунок 1. Рентгенограммы соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.12$ и $x = 0.18$), уточненные с использованием двухфазных моделей. На вставках показана эволюция выбранных дифракционных пиков исследуемых соединений.

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ с содержанием самария 8 мол. %, хорошо согласуются с однофазной ромбоэдрической структурой (пространственная группа $R3c$), характерной для незамещенного соединения BiFeO_3 [2]. Увеличение концентрации ионов Sm до 12 мол. % приводит к образованию антиполярной орторомбической фазы типа PbZrO_3 (пр. гр. Pbam) [3], при этом доля орторомбической фазы относительно невелика (~8%) по сравнению с доминирующей ромбоэдрической фазой в соединении $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (Рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания ионов-заместителей приводит к увеличению интенсивности рефлексов, приписываемых антиполярной орторомбической фазе. В то же время интенсивность рефлексов ромбоэдрической фазы уменьшается, подтверждая уменьшение объемной доли R-фазы до ~20 % в составе с $x = 14\%$. Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к полному

исчезновению полярной ромбоэдрической фазы и образованию новой неполярной орторомбической фазы, которая описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ [4].

Методом энергодисперсионной электронной спектроскопии было исследовано распределение химических элементов для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в зависимости от содержания ионов-заместителей ($x = 0.12, 0.16$ и 0.20) (Рис. 2) в области морфотропной фазовой границы. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии значительной неоднородности распределения ионов в зернах составов. Распределение химических элементов внутри зерен исследуемых составов однородно как для двухфазных соединений, так и для однофазных. Анализ данных энергодисперсионной электронной спектроскопии позволил определить разность в распределении элементов в зависимости от содержания ионов-заместителей.

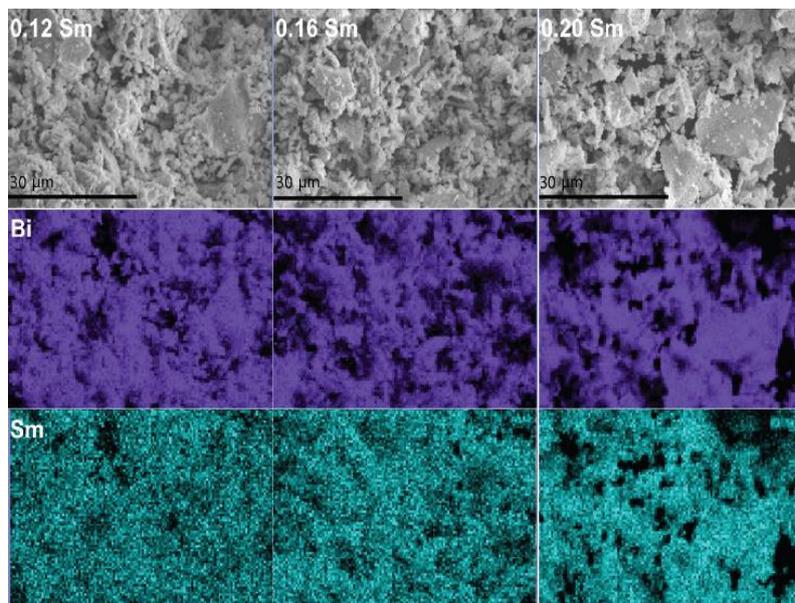


Рисунок 2. Изображения поверхности кристаллитов, полученные с использованием метода электронной микроскопии, а также EDS спектроскопии составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.12, 0.16$ и 0.20).

Для состава с содержанием ионов Sm 12% разница в соотношении Sm/Fe составляет около 1.8% (по сравнению с теоретическим значением), что подтверждает однородное распределение элементов и соответствует практически однофазному структурному состоянию. В составе с $x = 0.16$ указанная разница составляет около 5.5%. Таким образом, средняя погрешность составляет менее 1%, что подтверждает высокую однородность соединения. Указанное распределение в химических элементах соответствует двухфазному структурному состоянию.

Соотношение содержания ионов Sm/Fe для состава с $x = 0.2$ составляет около 8.1%, что дает около 1.6% средней погрешности химического состава и обеспечивает вариации в кристаллической структуре.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что двухфазное структурное состояние, наблюдаемое для составов в области морфотропной фазовой границы ромбоэдр-орторомб, является термодинамически стабильным и не связано с химической неоднородностью образцов.

Работа выполнена при поддержке БРФИИ (№ Т20Р-121) и РФФИ (№ 20-52-00023).

1. D. Damjanovic, *Transducer Appl.*, Springer US, 59 (2008).
2. T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1993 (2014).
3. D. Arnold, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **62**, 62 (2015).
4. I.O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, O.S. Mantyskaya, N. V. Tereshko, V.N. Shut, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4502 (2011).

Электрофизические свойства и микроструктурные особенности керамоматричных пьезокомпозитов

М.А. Луговая, А.Н. Рыбьянец

*Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru*

Пьезокомпозитные системы по сравнению с традиционной пьезокерамикой и кристаллами обладают меньшим акустическим импедансом и большей пластичностью, они лучше приспособлены к механическим ударным нагрузкам, имеют низкую механическую добротность и более высокую пьезочувствительность. Как было выяснено в результате исследований [1, 2], именно микроструктура играет определяющую роль в формировании эффективных свойств композита. Именно поэтому учет влияния микроструктуры композита на его свойства на сегодняшний день является одной из важных и актуальных задач физического материаловедения, а исследование многокомпонентных композитов, структурированных на разных масштабных уровнях, является актуальным.

Целью настоящей работы являлось установление корреляционных связей между микроструктурными особенностями и электрофизическими свойствами пористых пьезоKERAMИК (ПК) и керамоматричных композитов (КМК).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- химическое моделирование и микроструктурное конструирование КМК;
- выбор оптимальных технологических режимов, синтез и изготовление экспериментальных образцов КМК с различным составом, структурой и типом связности;
- исследование микроструктуры, комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств и их частотных зависимостей ПК и КМК керамика/керамика, керамика/кристалл;
- установление закономерностей формирования экстремальных электрофизических свойств ПК и КМК на основе микроструктурных, электрофизических и ультразвуковых измерений, а также результатов конечно-разностного моделирования;
- выявление основных механизмов, ответственных за несинфазный отклик КМК на внешние воздействия и экспериментальная валидация общих соотношения между упругой дисперсией и затуханием ультразвуковых волн ПК и КМК.

Объектами исследования являлись КМК керамика/керамика со связностью 3-0, 3-3 (предварительно спеченные частицы керамики ЦТС в керамической матрице ЦТС) и керамика/кристалл (кристаллические включения в керамической матрице ЦТС/LiNbO₃, ЦТС/ α -Al₂O₃), а также пористые пьезоKERAMИКИ с открытой (связность 3-3) и замкнутой пористостью (связность 3-0) различных систем и составов.

На Рисунке 1 представлены примеры микроструктуры исследованных КМК.

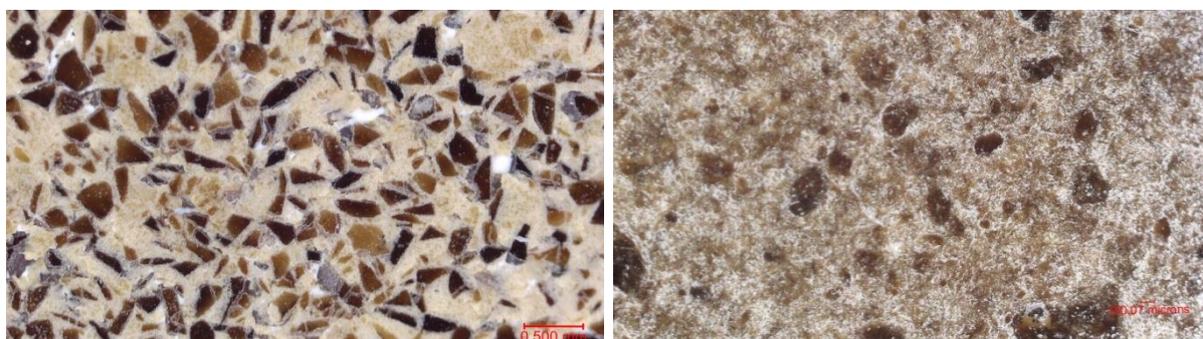


Рисунок 1. Оптические микрофотографии микроструктуры КМК керамика/керамика.

На Рисунке 2 приведены результаты конечно-разностного моделирования процесса распространения ультразвуковых волн и дисперсионные характеристики упругих модулей КМК керамика/кристалл.

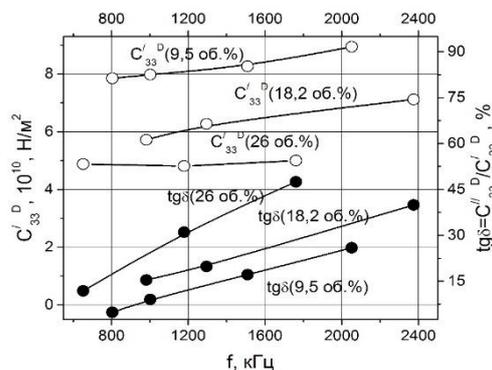
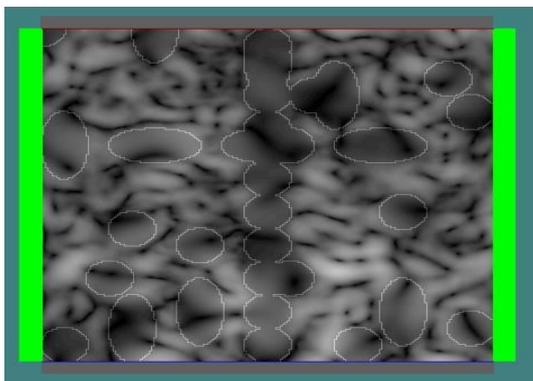


Рисунок 2. Конечноразностная модель КМК ЦТС/ α - Al_2O_3 , созданная в оболочке Wave 3000 Pro и частотные зависимости модулей упругости $C_{33}^{D'}$ и соответствующие потери $\text{tg} \delta = C_{33}^{D''} - C_{33}^{D'}$ для различного объемного содержания рассеивающей части α - Al_2O_3 .

В результате выполненных исследований получены следующие результаты и сделаны следующие выводы [1-3]:

- разработаны способы получения КМК керамика/керамика и керамика/кристалл, а также методики измерения, измерительные стенды и программы обработки данных для измерения и анализа комплексных констант КМК;

- установлены корреляционные связи между микроструктурными особенностями и электрофизическими свойствами КМК керамика/керамика, керамика/кристалл;

- установлено, что введение безусадочного керамического или кристаллического наполнителя в пьезокерамическую матрицу препятствует усадке керамической матрицы при спекании и приводит к появлению микропористости;

- установлено, что в формировании экстремальных электрофизических свойств КМК керамика/керамика и керамика/кристалл, наряду с влиянием свойств и структуры пьезокерамической матрицы и наполнителя, существенную роль играет возникающая при спекании микропористость пьезокерамической матрицы;

- показано, что КМК ЦТС/ЦТС, ЦТС/ α - Al_2O_3 и ЦТС/ LiNbO_3 обладают улучшенными по сравнению с исходной керамикой электрофизическими и механическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных элементов пьезоустройств и ультразвуковых датчиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)).

1. М.А. Луговая, И.А. Швецов, Н.А. Швецова, А.В. Наседкин, А.Н. Рыбьянец, *Ferroelectrics* **571**, 263 (2021).
2. М.А. Луговая, И.А. Швецов, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбьянец, *Известия РАН. Серия физическая* **82**(3), 356 (2018).
3. М.А. Луговая, Е.И. Петрова, И.А. Швецов, С.А. Шчербинин, А.Н. Рыбьянец, *Ferroelectrics* **539**, 68 (2019).

Микроструктурные особенности и электромеханические характеристики керамоматричных пьезокомпозитов керамика/керамика

М.А. Луговая, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, И.А. Швецов, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец

*Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: lugovaya_maria@mail.ru*

В последнее время были достигнуты значительные успехи в улучшении механических свойств керамических материалов с помощью технологии керамоматричных композитов. Был разработан ряд технологий, основанных на включении конструкционных керамик в функциональные, а также были предложены новые технологические решения в области функциональных сегнетоэлектрических керамик [1]. Однако, проблема компромисса свойств, или, другими словами, ухудшения пьезоэлектрических свойств при увеличении концентрации непьезоактивного компонента, остается нерешенной. В данной работе предложен новый метод изготовления керамоматричных композитов системы ЦТС/ЦТС. В качестве компонентов матрицы и наполнителя композита были использованы синтезированные порошки и измельченные частицы спеченных пьезокерамик системы ЦТС различного состава. Размер частиц наполнителя был выбран исходя из компромисса между однородностью композита и минимальным размером поверхности соприкосновения компонентов для сведения к минимуму химического взаимодействия между компонентами композита различного состава. Спекание композита проводилось в особом температурном режиме для предотвращения растрескивания, возникающего из-за усадки и термического расширения компонентов композита.

Были изготовлены и исследованы образцы керамоматричных пьезокомпозитов с различным размером частиц и объемной долей компонентов от 0% до 60%. Микроструктурные исследования выполнялись на полированных поверхностях и сколах образцов композитов с помощью оптического микроскопа (Neophot - 21) и сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6390LA). Измерения диэлектрических и пьезоэлектрических параметров образцов композитов выполнялись в соответствии со стандартом IEEE, а также с использованием метода анализа резонансных спектров (PRAP). Были исследованы и проанализированы микроструктурные особенности керамоматричных композитов, а также зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических параметров от объемной доли и размера частиц наполнителя. В результате анализа микроструктуры было показано, что керамоматричные композиты системы ЦТС/ЦТС характеризуются плотной и однородной структурой с четко выраженными областями структурных компонентов композита, обладающих различными размерами, формой и характером упаковки зерен. В результате исследования были обнаружены и интерпретированы аномалии концентрационных зависимостей диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических параметров керамоматричных композитов вблизи соответствующих порогов перколяции.

В заключении было показано, что новые керамоматричные пьезокомпозиты системы ЦТС/ЦТС, состоящие из предварительно спеченных пьезокерамических частиц, включенных в пьезокерамическую матрицу, характеризуются уникальным спектром электромеханических свойств, недостижимых для стандартных керамических композитов системы ЦТС и традиционных методик изготовления. Изготовленные композиты могут быть использованы в пьезо- и ультразвуковых преобразователях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)).

1. М.А. Луговая, И.А. Швецов, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбьянец, *Известия РАН. Серия физическая* **82**(3), 356 (2018).

Зависимость диэлектрической проницаемости от структурных особенностей строения композитов системы «пьезокерамика-полимер»

Д.И. Макарьев, Л.А. Резниченко, А.Н. Рыбьянец, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко

Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: dmakarev@rambler.ru

Смесевые композиты системы «пьезокерамика-полимер» представляют собой совокупность пьезокерамических частиц, помещенных в полимерную матрицу, и относятся к классу композитов 0-3 (локализованные пьезокерамические частицы с условной размерностью 0 в трехмерной непьезоактивной матрице). В отличие от композитов 1-3 (тонкие условно одномерные регулярно расположенные пьезоактивные стержни в трехмерной непьезоактивной матрице) или 2-2 композитов (регулярно расположенные условно двумерные пьезоактивные пластины, перемежающиеся условно двумерными непьезоактивными пластинами), данные композиты довольно просты в изготовлении и технологичны. Для их изготовления не требуется применения сложной прецизионной механической обработки, сопряженной с высокоточной координатной резкой, как при изготовлении 1-3 и 2-2 композитов. Поэтому многократно предпринимались попытки изготовить такой композит, которые, как правило, заканчивались неудачей. Исключение составляли случаи, когда в качестве полимерной матрицы применялся пьезоактивный полимер (например, ПВДФ). Но и в этом случае вклад пьезокерамических частиц в электромеханические характеристики композита оказывался незначительным.

Для определения причин отсутствия пьезосвойств у смесевых композитов «пьезокерамика-полимер» нами были изготовлены образцы таких композитов, в которых в качестве пьезокерамических частиц применялись частицы пористой пьезокерамики на основе ЦТС-19 в качестве пьезоактивной составляющей и двухкомпонентный акриловый полимер в качестве полимерной матрицы. Было установлено, что диэлектрическая проницаемость образцов зависела от числа слоев пьезокерамических частиц в образцах. При шлифовке образца, его диэлектрическая проницаемость, определяемая как диэлектрическая проницаемость диэлектрической прослойки плоского конденсатора, росла. Исходя из этих данных, можно предположить, что отсутствие пьезосвойств у данных композитов обусловлено наличием неустраняемых полимерных прослоек между частицами пьезокерамики и огромная разница диэлектрических проницаемостей материалов пьезочастиц и полимерной матрицы. Эти факторы препятствуют созданию непосредственного электрического и механического контактов между частицами пьезокерамики, что и обуславливает отсутствие пьезосвойств. Исходя из этого, было предложено обойти данное препятствие путем создания однослойного композита [1], обеспечения электрического контакта между пьезоактивными частицами путем внесения проводящих элементов в полимерную матрицу композита, а также путем создания многослойных композитов данной системы.

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. Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец, Г.М. Маяк, *Письма в ЖТФ* **41**(В7), 22 (2015).

Особенности электрофизических свойств сегнетожесткого материала ПКП-35

А.Ю. Малыхин¹, Г.М. Акбаева¹, А.И. Бурханов², А.В. Сопит², А.А. Панич³

¹Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: malyhin@sfnedu.ru

²Институт архитектуры и строительства ВолгГТУ, 400074 Волгоград, Россия

³Институт высоких технологий и пьезотехники ЮФУ, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Сегнетожесткий пьезокерамический материал ПКП-35, выпускаемый в НКТБ «Пьезоприбор» представляет собой модифицированную систему $\text{PbTiO}_3\text{-ZrTiO}_3$ (ЦТС). В качестве легирующих компонентов применяются соединения: CdMnO_3 , ZnMnO_3 , а также Bi_2O_3 , La_2O_3 . Получают ПКП-35 методом твердофазных реакций из оксидов и карбонатов указанных металлов.

В ходе выполнения работы получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь в слабых полях на частотах 1, 10 и 1000 Гц. Вычислен температурный коэффициент частоты (ТКЧ) в диапазоне от 20 до 300°C. Особенностью исследуемого материала является высокая стабильность скорости звука вплоть до 250°C. Отклонение ТКЧ на данном температурном отрезке составляет не более 0,449 %. Это свойство целесообразно использовать в высокоточных пьезоэлектрических преобразователях, работающих в условиях повышенной температуры.

На Рисунке 1 представлена температурная зависимость скорости звука. Экспоненциальный рост кривой выше 250 °C обусловлен близостью к температуре Кюри (280°C). Дальнейший нагрев способствует деполяризации керамики.

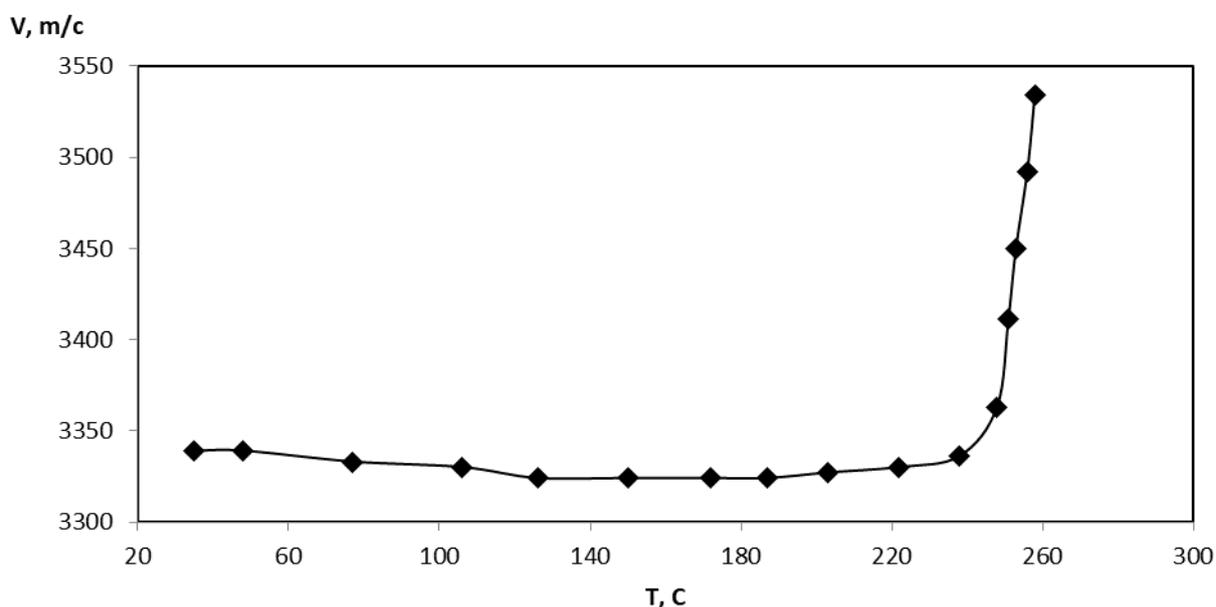


Рисунок 1. Зависимость скорости звука материала ПКП-35 от температуры.

Полученные в результате настоящего исследования результаты открывают возможности для использования сегнетожесткого пьезоматериала ПКП-35 в широком диапазоне температур с высокой степенью точности.

Температурные зависимости диэлектрических характеристик пористой керамики ниобата натрия лития

Н.Е. Малышева¹, О.В. Малышкина²

¹ФГКВОО ВПО «Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала Советского Союза Г.К. Жукова», 170100 Тверь, Россия
e-mail: mne.70@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170022 Тверь, Россия

Получение пористых пьезоэлектрических материалов на основе ниобата натрия является одним из способов решения двух вопросов. Во-первых, замены системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), являющегося актуальным в связи с принятием в 2003 году Европарламентом закона, ограничивающего использование соединений свинца, кадмия и ряда других веществ. Во-вторых, уменьшение плотности рабочего тела необходимого для увеличения коэффициента передачи при использовании пьезокерамических преобразователей в гидроакустике.

Настоящая работа является продолжением исследований пористой керамики $(\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9})\text{NbO}_3$ [1] (LNN). Целью работы было проверить существование релаксорных свойств и проводимости данного материала. Был проведен анализ температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости и импеданса в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Исследования проводились методом диэлектрической спектроскопии с использованием фазочувствительного анализатора «Вектор-175». Образцы были получены по технологии, описанной в [1], но последний этап (получение заготовок) осуществлялся двумя различными способами: «мокрое» и «сухое» смешение-измельчение сырья перед прессованием. Второй способ было решено опробовать, поскольку в качестве порообразователя применялся мелкодисперсный полистирол, слипающийся в мокром состоянии в конгломераты, что препятствует получению образцов с однородным распределением пор. При «мокром» смешении использовался этиловый спирт. На Рисунке 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов LNN с 10% содержанием пор, полученных разными методами.

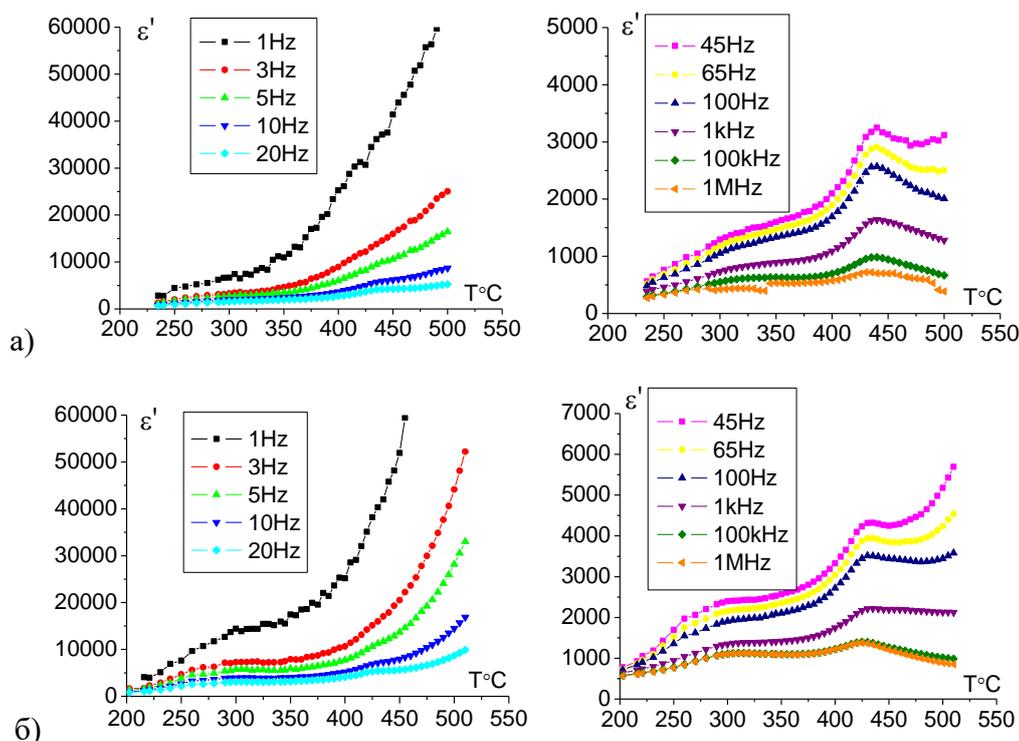


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов LNN, полученных «мокрым» (а) и «сухим» (б) способами.

Положение сегнетоэлектрического максимума не зависит от частоты, что свидетельствует об отсутствии релаксорных свойств. На низких частотах максимум в явном виде не проявляется, так как имеет место сильный рост диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о наличии в образцах проводимости. Максимум у образцов, изготовленных «мокрым» способом, наблюдается при температуре 440°C, «сухим» способом – 430°C. У вторых также более ярко выражена аномалия в области температур 250-350°C.

На зависимости проводимости от обратной температуры (Рис. 2) в области сравнительно низких частот (у образцов, полученных «мокрым» способом < 100 Гц, «сухим» < 1 кГц) можно выделить два линейных участка, соответствующих согласно [2] областям примесной (низкие частоты) и собственной проводимости полупроводников. То, что образцы керамики LNN при температурах выше 200°C должны обладать полупроводниковыми свойствами, свидетельствует и значения ширины запрещенной зоны (Табл. 1), рассчитанные по углу наклона на графиках (Рис. 2).

Если в температурном интервале, соответствующему области собственной проводимости разница в ширине запрещенной зоны для образцов, полученных разными способами незначительна, то в области примесной проводимости у образца, полученного «мокрым» способом, она в полтора раза меньше.

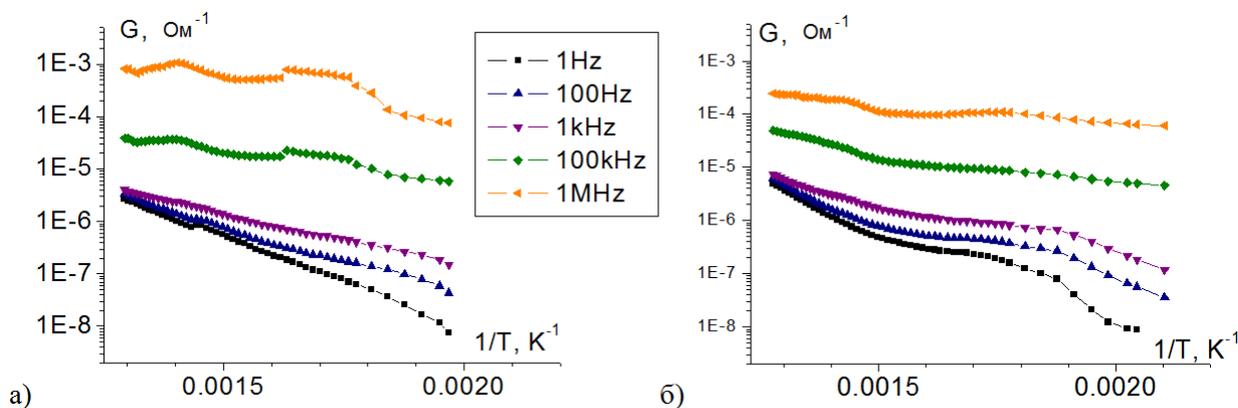


Рисунок 2. Зависимость проводимости от обратной температуры образцов LNN, полученных «мокрым» (а) и «сухим» (б) способами.

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны.

Интервал температур, °C	Ширина запрещенной зоны, эВ									
	«мокрым» способ					«сухой» способ				
	1 Гц	100 Гц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 Гц	100 Гц	1 кГц	100 кГц	1 МГц
200-260	1,5	1,1	0,9	0,8	0,7	2,2	1,5	1,3	0,3	0,3
430-530	1,4	1,4	1,0	0,5	0,4	1,9	1,8	1,1	1,0	0,7

Несмотря на то, что при температурах выше 200°C керамика LNN проявляет полупроводниковые свойства, при комнатной температуре она является сегнетоэлектриком. Об этом свидетельствуют как петли диэлектрического гистерезиса, так и наличие пьезоэлектрического эффекта у поляризованных образцов. В процессе поляризации в постоянном электрическом поле напряженностью 1,5 кВ/мм тока проводимости не наблюдалось.

1. O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova, N.E. Malysheva, A. Kapustkin, A.I. Ivanova, *Ferroelectrics* **561**, 114 (2020).

Технологические способы снижения температуры спекания керамики на основе системы ЦТС

М.А. Мараховский, М.В. Таланов, В.А. Мараховский, А.Е. Панич

Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: marmisha@mail.ru

В процессе изготовления многослойных пьезокерамических преобразователей с низковольтным управляющим напряжением технологические операции спекания керамических слоёв, а также вжигания токопроводящих электродов проводятся синхронно и температуры процессов должны быть согласованы. Используемые при этом высокоэффективные пьезокерамические материалы на основе системы цирконата-титаната свинца имеют температуры спекания выше 1200°C, что требует применения дорогостоящих Pt паст в качестве электродов. Сокращение температур спекания до 1100°C позволит использовать менее дорогие Ag-Pd пасты, что существенно снизит себестоимость таких преобразователей [1-4].

Целью работы являлось исследование возможностей снижения температуры спекания высокоэффективного пьезокерамического материала без потери его функциональных параметров за счёт применения на этапе спекания различного технологического оборудования.

В качестве модельного объекта исследования был выбран сегнетомягкий пьезокерамический материал на основе системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ легированный добавками Nb, Ba, Sr, Mg, Zn с температурой спекания 1230°C.

Керамические элементы указанного состава были получены твердофазным синтезом и спекались различными способами: по традиционной керамической технологии (камерная печь с атмосферным давлением), горячим прессованием с одноосным давлением и методом искрового плазменного спекания с импульсами постоянного тока.

Качество спекания пьезокерамических элементов оценивалась по снимкам микроструктуры, полученным на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-6390LA) и по значениям плотности, измеренным методом гидростатического взвешивания.

Анализ полученных результатов показал актуальность использования методов горячего прессования и искрового плазменного спекания для снижения температур спекания рассмотренного пьезокерамического материала до 1000°C в сравнении со спеканием по традиционной керамической технологии. При этом удалось повысить значения плотности (ρ) на 5%, а также относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и пьезоэлектрического модуля (d_{33}) на 25 и 36%, соответственно.

Таким образом, снижение температуры спекания пьезокерамического материала позволит не только существенно сократить себестоимость будущих многослойных преобразователей, но и снизить испарение PbO в атмосферу при их изготовлении. Увеличенные значения основных функциональных параметров пьезокерамики в составе многослойного преобразователя приведут к повышению его эффективности.

1. W. Wersing, H. Wahl, M. Schnoller, *Ferroelectrics* **87**, 271 (1988).
2. N.N. Wathore, B. Rawal, P. Dixit, S. Mandave, B. Praveenkumar, K.M. Rajan, *J. Electron. Mater.* **48**(2), 845 (2019).
3. A.C. Caballero, E. Nieto, P. Duran, C. Moure, M. Kosec, Z. Samardzija, G. Drazic, *J. Mater. Sci.* **32**(12), 3257 (1997).
4. В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, М.А. Мараховский, А.А. Панич, С.Е. Филиппов, Л.А. Шилкина, О.Е. Брыль, *Наука и технологии. Материаловедение* **10**, 20 (2014).

Свойства сегнетоэлектрических кристаллов КТiOPO₄, КTiOAsO₄ и KNbO₃ в терагерцовой области спектра

Н.А. Николаев¹, А.А. Мамрашев¹, В.Д. Анцыгин¹, Ю.М. Андреев^{2,3}

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: nazar@iae.nsk.su

²Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634055 Томск, Россия

³Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

Терагерцовый диапазон электромагнитного спектра (0,1-10 ТГц) активно осваивается последние 20 лет. Однако, по сравнению с радио- и оптическим диапазонами, между которыми он расположен, в нем до сих пор отсутствуют компактные интенсивные перестраиваемые в широком диапазоне источники излучения. Их разработка будет способствовать существенному прогрессу в различных приложениях, например, биомедицинских с целью диагностики опухолей и кожных заболеваний, безопасной томографии зубов в реальном времени, медицинского экспресс-анализа и скрининга; в широкополосной телекоммуникации (несущие частоты до 1 ТГц), в том числе для квазиоптической передачи данных в атмосфере и на околоземной орбите. Потенциально, ожидаются прорывы в нерешенных на сегодняшний день задачах, таких как создание компактных ускорителей заряженных частиц, линейные размеры которых принципиально ограничены длиной волны ускоряющего поля (1 ТГц \Leftrightarrow 0.3 мм).

Решением проблемы создания вышеупомянутых источников может быть преобразование частот интенсивных компактных лазеров с диодной накачкой. При этом известно, что наиболее эффективными оптико-терагерцовыми преобразователями являются именно сегнетоэлектрики, в частности ниобат лития LiNbO₃ [2] и титанил фосфат калия КTiOPO₄ [3]. Дополнительно их преимущество обусловлено возможностью создания волноводов и периодических структур путем полинга, повышающих эффективность преобразования лазерных частот. Таким образом исследование оптических и диэлектрических свойства сегнетоэлектрических кристаллов в ТГц-спектре видится весьма актуальным на сегодняшний день.

В данной работе исследованы оптические (показатель преломления и коэффициент поглощения) и диэлектрические константы распространенных сегнетоэлектриков КTiOPO₄ (КТР), КTiOAsO₄ (КТА) и KNbO₃ (KN) в диапазоне 0,2-2,2 ТГц. В кристаллах наблюдается высокое двулучепреломление $\Delta n = n_z - n_x \approx 0,7$ для КТР, 0,76 для КТА и 1,1 для KN. По измеренным показателям преломления разработаны уравнения Зельмеера. Для кристаллов КТР и КТА показано существование коллинеарного фазового синхронизма процесса даунконверсии излучения ИК-лазеров в ТГц-диапазон.

Спектры поглощения кристаллов КТР и КТА демонстрируют схожесть ввиду структурного изоморфизма и в отличие от KN содержат низшие фонные моды в окрестности 1,73 ТГц (КТР) и 1,23-1,25 ТГц (КТА) присущие оси *c*, из-за которых наблюдается существенный дихроизм. В кристалле KN различия в поведении поглощения для различных осей кристалла не обнаружено. В кристаллах КТА и КТР коэффициент поглощения $\alpha < 5 \text{ см}^{-1}$, в KN $\alpha < 15 \text{ см}^{-1}$ для частот 100-300 ГГц, перспективных для телекоммуникационных сетей будущих поколений.

1. Huang, Shu-Wei, et al. *Optics Lett.* **38**(5), 796 (2013).
2. Wu, Ming-Hsiung, et al. *Optica* **6**(6), 723 (2019).

Структура и диэлектрические свойства керамик Pb_2BWO_6 (B-Mg Co), полученных с использованием высокоэнергетической механоактивации

С.И. Раевская¹, С.П. Кубрин¹, А.А. Гусев², И.П. Раевский¹, И.Н. Захарченко¹, В.В. Титов¹,
Е.И. Ситало¹, М.А. Малицкая¹

¹Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия

Сложные перовскиты $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$ (B- Mg, Co, Mn) являются антисегнетоэлектриками и характеризуются высокой степенью упорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} . Для многих применений, в частности, для твердотельных накопителей энергии желательнее уменьшить напряженность электрического поля, необходимого для индуцирования сегнетоэлектрической фазы и увеличить размытие максимума диэлектрической проницаемости. Обе эти цели могут быть достигнуты путем частичного разупорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} . Однако очень низкие температуры плавления вольфраматов не позволяют использовать традиционные методы изменения степени упорядочения, такие как длительный отжиг при высоких температурах [1, 2]. Нами предпринята попытка использовать для частичного разупорядочения $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$ высокоэнергетическую механоактивацию. Этим методом ранее удалось разупорядочить ряд сложных перовскитов типа $Pb_2B^{3+}B^{5+}O_6$ (B^{3+} - Yb, In, Sc; B^{5+} - Nb, Ta) [3-6].

Использование для механоактивации высокоэнергонапряженной планетарно-центробежной мельницы– активатора АГО-2 с ускорением стальных шаров 40 g позволило уменьшить время, необходимое для синтеза $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$ (B- Mg, Co) с 20-30 час. до 10-20 мин. Рентгеноструктурные исследования показали, что порошки $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$, полученные механосинтезом имеют высокую степень упорядочения $S=0,9-0,95$. Вместе с тем температура T_m и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости керамик $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$, спеченных из этих порошков, очень зависит от температуры обжига, в то время как степень упорядочения ионов B^{2+} и W^{6+} изменяется сравнительно мало. Образцы, имеющие размытые максимумы диэлектрической проницаемости, проявляют релаксороподобные свойства, в частности зависимость T_m от частоты хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера. Значения T_m меняются на 50-150 К при изменении температуры обжига в пределах 600-1000 °С. Поскольку степень химического (композиционного) упорядочения S , по рентгеноструктурным данным, от температуры обжига почти не зависит, возможными причинами столь сильной зависимости свойств от температуры обжига могут быть изменение размеров кристаллитов керамики, и/или загрязнение порошков железом при высокоэнергетической механоактивации в стальных барабанах с использованием стальных шаров, приводящее к образованию твердого раствора $Pb_2B^{2+}W^{6+}O_6$ - $Pb_3Fe_2WO_9$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00920_a.

1. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.* **32**, 989 (1979).
2. А.А. Вокон, И.П. Раевский, *Ferroelectrics*, **190** (1-4), 125 (1989).
3. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
4. Uršič et al., *J. Mater. Chem. C*, **3**, 10309 (2015).
5. I.P. Raevski et al., *Ferroelectrics* **525**, 54 (2018).
6. S.I. Raevskaya, et al, *Ferroelectrics* **542**, 28 (2019).

Размытие максимума диэлектрической проницаемости в керамиках твердых растворов $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (M- Sc, In, Yb, Cr, Mn)

В.В. Титов, С.И. Раевская, С.П. Кубрин, И.П. Раевский, И.Н. Захарченко, С.И. Шевцова, М.А. Малицкая

Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: igorraevsky@gmail.com

Мультиферроик $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) со структурой перовскита и твердые растворы на его основе обладают высокими пьезоэлектрическими, пироэлектрическими, диэлектрическими и магнитоэлектрическими откликами и перспективны для многих применений [1-4]. В отличие от других сложных перовскитов типа $\text{PbB}'_{1-m}\text{B}''_m\text{O}_3$ со статистическим распределением ионов B' и B'' по эквивалентным узлам кристаллической решетки, степень размытия максимума диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов и керамики PFN очень мала [5], что связывается с близким размером ионов железа и ниобия [6]. Было установлено, что в твердых растворах PFN с перовскитами $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ степень размытия максимумов $\epsilon(T)$ пропорциональна разности ионных радиусов ионов B^{4+} и Nb^{5+} [5]. Это хорошо согласуется с данными о том, что в PFN, как и в других сложных перовскитах $\text{PbB}'_{1-m}\text{Nb}_m\text{O}_3$ сегнетоактивными являются ионы Nb^{5+} [7, 8]. Поскольку ионы B^{4+} замещают одновременно Fe^{3+} и Nb^{5+} целью данной работы являлось исследование влияния замещений только ионов железа на степень размытия максимума $\epsilon(T)$ в керамике PFN. С этой целью методом твердофазных реакций были приготовлены керамические образцы твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (M- Sc, In, Yb, Cr, Mn) с $x=0,1$. Для уменьшения влияния проводимости на полученные результаты, в составы вводился 1 масс.% Li_2CO_3 , а степень размытия рассчитывалась по методике [9] для зависимостей $\epsilon(T)$, измеренных на частоте 1 МГц. Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные образцы имеют структуру перовскита и не содержат примесей посторонних фаз. Все образцы имели размер зерен порядка 7-15 мкм, то есть, примерно такой же, как у керамики PFN без добавок.

Установлено, что частичное замещение железа другими трехвалентными ионами приводит к увеличению размытия максимума $\epsilon(T)$ по сравнению с чистым PFN, однако температура T_M этих максимумов практически не зависит от частоты, то есть, полученные составы твердых растворов являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом, а не релаксорами. При этом в случае немагнитных ионов (Sc, In, Yb) степень размытия максимума $\epsilon(T)$ пропорциональна разности ионных радиусов ионов M^{3+} и Nb^{5+} . В то же время замещение железа магнитными ионами (Cr, Mn) приводит к значительно более сильному размытию максимума $\epsilon(T)$, несмотря на то, что разность ионных радиусов этих ионов и Nb^{5+} сравнительно невелика.

Работа выполнена 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. Y.N. Zakharov et al., *Ferroelectrics* **399**, 20 (2010).
2. E.I. Sitalo et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **58**, 1914 (2011).
3. I.P. Raevski et al., *Ferroelectrics* **398**, 16 (2010).
4. V.V. Laguta et al., *J. Mater. Sci.* **51**, 5330 (2016).
5. A.A. Bokov, L.A. Shpak, I. P. Rayevsky, *J. Phys. Chem. Solids.* **54**, 495 (1993).
6. I.P. Raevski, et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* **59**, 1872 (2012).
7. A.A. Bokov, A.G. Khasabov, I.P. Raevskii. *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* **54**, 126 (1990).
8. J. Butcher, N.W. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 595 (1991).
9. C. Lei, A. A. Bokov, Z. G. Ye, *J. Appl. Phys.* **101**, 084105 (2007).

Анизотропия электромеханических свойств слоистых висмутсодержащих сегнетоэлектриков с высокой степенью текстуры

А.Н. Рыбьянец, И.А. Швецов, Е.И. Петрова, Ю.А. Куприна, О.А. Бунина,
М.А. Мараховский, О.Е. Брыль

Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: arybyanets@gmail.com

Сегнетоэлектрики на основе висмутсодержащих соединений с перовскитоподобной структурой (ВСПС) характеризуются высокими значениями температуры точки Кюри, но низкой электромеханической и пьезоэлектрической активностью, связанными с двумерным ограничением возможных вращений вектора спонтанной поляризации кристаллитов. Для улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств было предложено использование текстурированных пьезокерамик ВСПС с высокой степенью преимущественной ориентации кристаллитов [1].

Целью настоящей работы являлось исследование анизотропии электромеханических свойств слоистых висмутсодержащих сегнетоэлектриков с высокой степенью текстуры.

В качестве объекта исследования была выбрана пьезокерамика на основе твердых растворов системы титаната натрия-висмута. Текстурированная пьезокерамика изготавливалась методом одноосного горячего прессования при оптимальном режиме спекания в виде блоков размером 110x110x20 мм. Степень текстуры контролировалась рентгенографическим методом с использованием дифрактометра ДРОН-7, Со-К α излучения. Микроструктурные исследования выполнялись на полированных поверхностях и сколах пьезокерамических образцов с помощью оптического микроскопа (Neophot - 21) и сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6390LA). Для исследования анизотропии электромеханических свойств экспериментальные образцы вырезались и поляризовались параллельно ($E \parallel P$) и перпендикулярно ($E \perp P$) оси давления при горячем прессовании. Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических параметров образцов выполнялись на радиальной и толщинной модах колебаний пьезокерамических дисков в соответствии со стандартом IEEE, а также с использованием метода анализа резонансных спектров (PRAP).

На Рисунках 1 и 2 показаны примеры микроструктуры текстурированных образцов пьезокерамики с различной ориентацией оси текстуры.

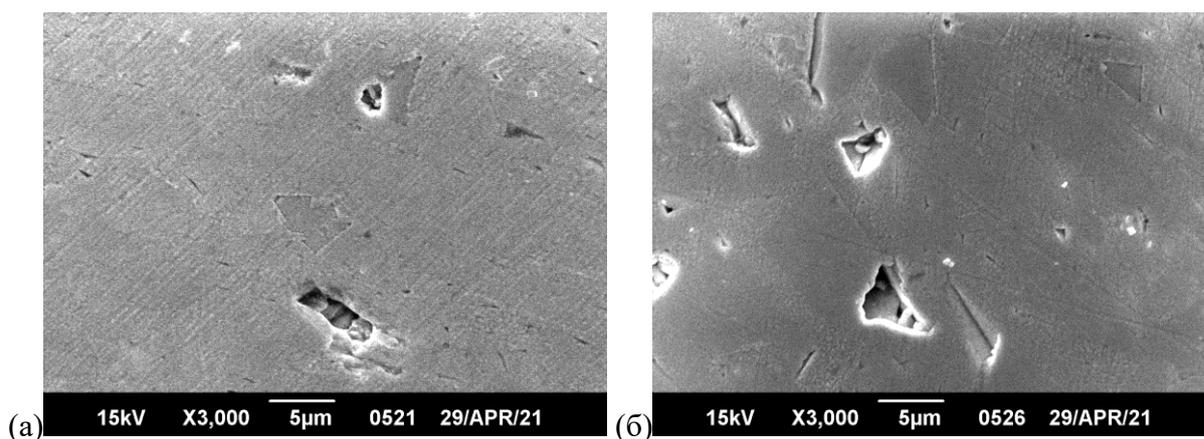


Рисунок 1. SEM микрофотографии полированной поверхности образцов, вырезанных перпендикулярно (а) и параллельно (б) оси текстуры.

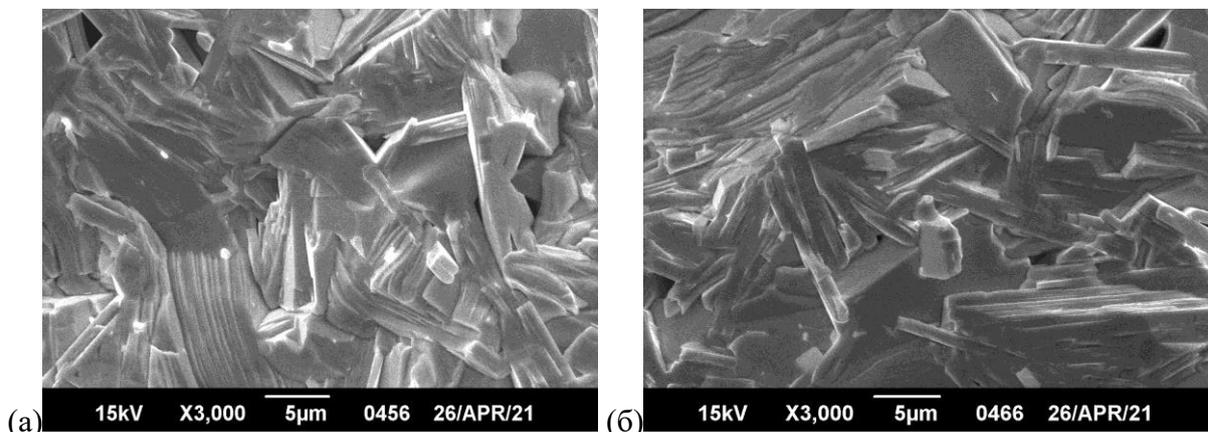


Рисунок 2. SEM микрофотографии скола образцов, вырезанных перпендикулярно (а) и параллельно (б) оси текстуры.

Степень ориентации кристаллитов определялась по отношению интенсивностей линий на дифрактограмме, полученных при одинаковых условиях съемки текстурированного образца с поверхностей, нормаль к которым параллельна и перпендикулярна оси давления при горячем прессовании. В качестве эталона использовался не текстурированный порошок такого же состава. Сравнение результатов рентгенографического анализа подтвердило образование текстуры с преимущественной ориентацией осей с кристаллитов вдоль оси давления Р.

Кристаллиты сегнетокерамики ПКР-50 имеют пластинчатую форму и в случае высокой степени текстуры – преимущественную ориентацию развитых граней кристаллитов в плоскости, перпендикулярной оси давления. Оси с кристаллитов ориентируются при этом преимущественно параллельно оси давления (осевая текстура). Изучение доменной структуры показало, что векторы P_s доменов в этом случае располагаются преимущественно в плоскости, перпендикулярной оси давления [1]. Приложение поляризующего поля к образцам среза ($E \perp P$) практически полностью монодоменизирует кристаллиты текстурированной сегнетокерамики. Для образцов среза ($E \parallel P$) доменная структура практически не меняется, что и подтверждается данными измерений электромеханических параметров (Табл. 1).

Таблица 1. Данные измерений электромеханических параметров.

Ориентация среза	d_{33} (пКл/Н)	d_{31} (пКл/Н)	k_t	k_p	$C_{33}^D, 10^{10}$ (Н/м ²)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, 10^{-9}$ (Ф/м)
$E \perp P$	34	2.28	0.35	0.03	16.9	1.26
$E \parallel P$	11	1.9	0.05	0.03	13.5	1.14

Температура точки Кюри исследований пьезокерамики, найденная из температурной зависимости диэлектрической проницаемости, составляет 920 К.

В заключении отмечено, что анизотропия пьезоэлектрических и электромеханических свойств пьезокерамики ВСПС определяется характером и степенью, созданной в них кристаллической текстуры.

Уникальное сочетание высоких пьезоэлектрических и электромеханических характеристик текстурированной пьезокерамики с высокой температурой точки Кюри позволило реализовать ультразвуковые преобразователи с рабочей температурой до 775 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)).

1. В.А. Алешин, В.П. Завьялов И.А., В.Г. Крыштоп, О.А. Бунина, В.С. Филиппев, *Журнал Технической Физики* **59** (2), 152 (1989).

Пироэлектрические свойства слоистых монокристаллических материалов на основе нитрида алюминия

О.А. Шустова¹, А.В. Солнышкин¹, О.Н. Сергеева¹, И.П. Пронин², Е.Ю. Каптелов²,
Ш. Шарофидинов², С.А. Кукушкин³

¹Тверской государственный университет, 170000 Тверь, Россия
e-mail: o_n_sergeeva@mail.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

Линейный пироэлектрик нитрид алюминия (AlN) характеризуется высокими значениями спонтанной поляризации и пироэлектрического коэффициента, что позволяет создавать на его основе устройства, которые по своей чувствительности могут превосходить ряд приборов на основе сегнетоэлектриков за счет широкого температурного диапазона, малых значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Формирование чередующихся слоёв нитрида алюминия и галлия может приводить к особым пьезоэлектрическим и пироэлектрическим свойствам за счет формирования гетеропереходов с системой объёмных зарядов. Целью настоящей работы являлось исследование монокристаллических слоистых гетероструктур AlN/AlGa_{1-x}N толщиной ~ 200-300 мкм, выращенных методом хлор-гидридной эпитаксии на подложках SiC/Si, которая в последствии была удалена. Ориентация слоев имела направление [0001], совпадающее со спонтанной поляризацией, что соответствовало максимальному проявлению пироэлектрических свойств.

Исследования пироэлектрических свойств композитных структур выполнены динамическим методом с использованием модулированного лазерного излучения с длиной волны 980 нм в интервале частот от 0,1 до 1000 Гц. Результаты пироэлектрических измерений свидетельствуют о том, что образование слоев Al_xGa_{1-x}N может приводить как к увеличению пирокоэффициента композита (при отсутствии промежуточного слоя AlN на подложке SiC/Si), так и к его уменьшению (при наличии данного промежуточного слоя) по сравнению с пироэлектрическим коэффициентом чистого AlN. Это различие может достигать двукратного значения. В таблице приведены результаты пироэлектрических измерений как монокристаллов, так и тонких пленок на основе AlN, а также, для сравнения, пироэлектрические характеристики известных сегнетоэлектрических монокристаллов триглицинсульфата (ТГС) и танталата лития (ТЛ).

Таблица 1.

	Толщина образца, мкм	Элементный состав (Al/N)	ϵ (10 кГц)	γ , мкКл/(м ² ·К)	γ/ϵ мкКл/(м ² ·К)
AlN/Al _x Ga _{1-x} N/AlN	274	53.2/46.8	28	9,0	0,3
AlN/Al _x Ga _{1-x} N	216	50.9/49.1	30	18,0	0,6
AlN /AlN	170	51.1/48.9	70	12,0	0,17
AlN/SiC/Si	1,00		9	20,0	2,2
ТЛ	1000		40	160	4,0
ТГС	1000		40	240	6,0

Как видно из приведенных значений показателя качества γ/ϵ , характеризующего пироактивные свойства материалов, по порядку величин они могут конкурировать с такими известными сегнетоэлектриками как триглицинсульфат и танталат лития. Небольшие значения показателя качества γ/ϵ для монокристаллических структур AlN/Al_xGa_{1-x}N/AlN, AlN/Al_xGa_{1-x}N, AlN /AlN обусловлены повышенными значениями ϵ , связанными со слоистостью этих структур. Однако температурная область использования пиродатчиков на основе нитрида алюминия гораздо шире, а стабильность характеристик несравненно выше.

Водородные связи и дефектная структура кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Л.А. Бобрева, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: n.sidorov@ksc.ru*

Присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Nb^{5+} и Li^+), легирующими катионами (Me) и вакансиями (V) комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH, Me-OH-Me и др. Наличие OH⁻-групп играет важную роль в формировании особенностей дефектной структуры и физических характеристик кристалла: повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля. В данной работе выполнен анализ комплексных дефектов (обусловленных наличием водородных связей) в номинально чистых кристаллах ниобата лития с разным отношением Li/Nb, а также в кристаллах, легированных магнием и цинком в широком диапазоне концентраций. Представлены результаты исследований серий кристаллов одинарного ($\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0.19÷5.91 мол.% MgO), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04÷6.5 мол.% ZnO)) и двойного ($\text{LiNbO}_3\text{:Y(0.24):Mg}$ (0.63 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd(0.25):Mg}$ (0.75 мас.%)) легирования, полученных по технологии прямого легирования расплава, а также кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.05 мол.% MgO):Fe (0.009 мол.% Fe_2O_3), выращенных из шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием Nb_2O_5 . Цель исследований выявление влияния легирующих примесей на концентрацию OH⁻-групп и вид комплексных дефектов, структурное совершенство и физические свойства кристаллов. Особое внимание уделено анализу дефектов и структурного совершенства сильно легированных кристаллов, обладающих низкими значениями коэрцитивного поля и эффекта фоторефракции. Номинально чистые кристаллы были выращены из конгруэнтного расплава, из конгруэнтного расплава с использованием флюса K_2O (технология HTTSSG - High temperature top speed solution growth), из расплава с 58.6 мол.% Li_2O . При получении легированных кристаллов применялось прямое легирование расплава, а также гомогенно легированная шихта, синтезированная с использованием прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn}$. Структурное совершенство кристаллов, состояние их дефектности и оптические свойства исследованы методами ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света, фотолюминесценции.

Наличие в структуре монокристалла ниобата лития разных позиций атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородными связями, приводит к изменению количества и параметров полос поглощения ИК-спектра в области валентных колебаний водородных связей. Для реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла (Li/Nb=1) высокой степени структурного совершенства в ИК-спектре наблюдалась единственная узкая полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} , полуширина которой равна 3 см^{-1} . Этот факт свидетельствует о единственной позиции атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 . При любом отклонении от стехиометрии (Li/Nb \neq 1) в спектре наблюдаются несколько (не более шести) более широких полос поглощения, свидетельствующих о нескольких позициях атомов водорода в структуре кристалла. Таким образом, изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла LiNbO_3 позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу (Li/Nb = 1). Установлено, что по технологии HTTSSG из конгруэнтного расплава с добавлением флюса ~ 6.0 мас.% K_2O на ростовых установках Кристалл-2 можно получать близкие по составу к стехиометрическим (Li/Nb \approx 1) кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ (6.0 мас.% K_2O) приблизительно с такой же дефектностью подрешетки атомов водорода, как и в стехиометрических кристаллах

LiNbO_3 стех, выращенных из расплава, содержащего ~ 58.6 мол.% Li_2O , но значительно превосходящие кристаллы LiNbO_3 стех по общей оптической и структурной однородности.

Показано, что изменения в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$) обусловлены образованием комплексных дефектов $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$. Точечные дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} в позициях катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры формируют самокомпенсирующуюся пару $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}$, которая имеет большую силу притяжения для атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, что и приводит к формированию комплексного дефекта $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$. Полученные данные свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования ОН-групп с точечными дефектами катионной подрешетки. ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрациях легирующей примеси до первого концентрационного порога схожи с ИК-спектром номинально чистого кристалла конгруэнтного состава. С приближением концентрации легирующей примеси ко второму концентрационному порогу (≈ 5.5 мол.% MgO и ≈ 7 мол.% ZnO) происходит постепенное вытеснение дефектов Nb_{Li} катионами Mg и Zn. В дальнейшем катионы Mg и Zn начинают занимать позиции катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры, формируя комплексные дефекты $\text{Mg}(\text{Zn})_{\text{Li}}\text{-OH}$ и $\text{Mg}(\text{Zn})_{\text{Nb}}\text{-OH}$, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} . По ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп рассчитана концентрация ОН-групп, отношение $R = \text{Li}/\text{Nb}$, а также концентрация точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- . Расчет количества ОН-групп показал минимальное содержание атомов водорода в легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога.

Показано, что отличия в тонких особенностях структуры и в оптических свойствах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, полученных по технологии прямого легирования расплава и из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 , полученного с применением органических растворителей, могут быть обусловлены влиянием органических включений на физические характеристики шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$. Методам лазерной коноскопии установлено, что применение прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}(2.83 \text{ мас.}\%)$ для синтеза шихты, приводит к ухудшению оптического качества кристалла, по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом LiNbO_3 конгр. Однако в ИК-спектрах поглощения легированных кристаллов в области частот валентных колебаний ОН-групп наблюдается сужение линий, которое можно объяснить тем, что гомогенное легирование Nb_2O_5 цинком приводит к более лучшему упорядочению литиевой подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и подрешетки атомов водорода по сравнению с аналогичными подрешетками кристалла LiNbO_3 конг, что является необычным для этой области концентраций примеси.

Анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\%):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ показал появление комплексных дефектов: $(\text{Fe}_{\text{Nb}})\text{-OH-(Mg}_{\text{Li}})$, $(\text{Mg}_{\text{Li}})\text{-(Mg}_{\text{Nb}})\text{-OH}$. При этом коэффициент вхождения катионов Fe уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg. В тоже время даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле вызывает изменение параметров элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ и поляризуемости кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойств кристалла.

Влияние сильных смещающих полей на диэлектрический отклик сегнетокерамики $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$

А.В. Скрылёв¹, Г.М. Акбаева², А.И. Бурханов³, Р.В. Диков⁴

¹Институт высоких технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: skrylyov@sfnu.ru

²Институт физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

³Волгоградский государственный технический университет, 400074 Волгоград, Россия

⁴Волгоградский государственный медицинский университет, 400098 Волгоград, Россия

В работе исследована реверсивная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(E_{\pm})$ в сегнетокерамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ в широкой области температур. Установлено, что длительная выдержка образца сегнетокерамики при постоянной температуре усиливает появление аномалий в поведении $\epsilon'(E_{\pm})$, обусловленных эффектом Драугрда-Янга.

На Рисунке 1 представлены реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(E_{\pm})$ в керамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ при различных температурах. Следует отметить, что в данном случае $T = -15^{\circ}\text{C}$ - это температура вблизи температуры структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу, а $T = 100^{\circ}\text{C}$ близкая к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода или к температуре T_m , соответствующей температуре максимума $\epsilon'(T)$, которая для данного материала на частоте 1 kHz составляет $T \approx 110^{\circ}\text{C}$.

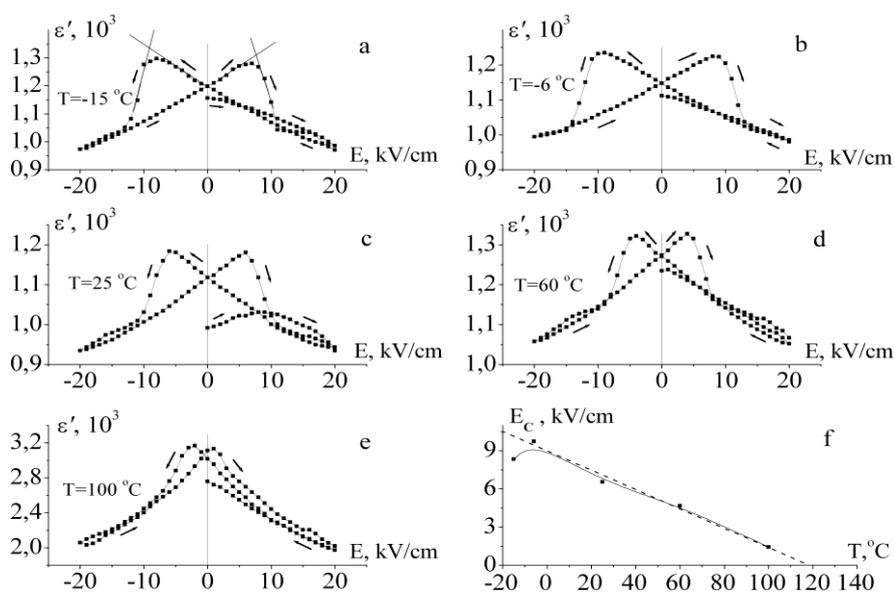


Рисунок 1. Реверсивные зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ в керамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ при различных температурах (a, b, c, e) и зависимость среднего коэрцитивного поля от температуры $E_c(T)$ - f.

Видно, что с увеличением температуры, начиная с $T = -6^{\circ}\text{C}$, максимумы $\epsilon'(E_{\pm})$ сближаются, указывая на то, что при увеличении температуры коэрцитивное поле E_c или поле переключения поляризации уменьшается, что характерно для сегнетоэлектрических материалов.

1. M.E. Drougard, D.R. Joung, Domain clamping effect in barium titanate single crystals. *Phys. Rev.* 94 (6), 1561-1566 (1954).

Комплексное изучение примесных центров в SrTiO₃, легированном Mn, Co, Fe и Ni, с помощью XAFS-спектроскопии и расчетов из первых принципов

И.А. Случинская, А.И. Лебедев

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия
e-mail: irinasluch@gmail.com

Оксиды со структурой перовскита ABO₃ давно являются предметом интенсивных исследований [1]. Среди них большое внимание уделяется титанату стронция благодаря его структурным, оптическим и электрическим свойствам, которые широко используются на практике. Легирование SrTiO₃ магнитными примесями 3d элементов может позволить расширить его функциональные возможности за счет управления свойствами материала с помощью магнитного поля. В случае, когда магнитные примеси являются нецентральными, SrTiO₃ может приобрести свойства мультиферроика, в котором сегнетоэлектрическое и магнитное состояния сосуществуют одновременно. Это возможно, если примесь входит в узел A, поскольку ионные радиусы всех 3d-примесей намного меньше, чем у Sr [2,3]. Положение атома в кристаллической решетке и его локальное окружение могут существенно влиять на величину магнитного момента иона. Для атомов 3d элементов, кроме того, характерна возможность существования их в нескольких зарядовых состояниях. Целью настоящей работы было изучение структурного положения и зарядового состояния возможных нецентральных примесей Mn, Fe, Co и Ni в SrTiO₃, полученных в различных условиях, методом XAFS-спектроскопии.

Образцы SrTiO₃, легированные Mn, Fe, Co и Ni с концентрацией примесей 2–3% и различным отклонением от стехиометрии, получались методом твердофазного синтеза и отжигались при 1100–1600°C. Запись спектров флуоресцентного EXAFS и XANES проводилась на источнике синхротронного излучения BESSY на станции КМС-2 на K-краях поглощения Mn, Fe, Co и Ni при 300 К. Спектры EXAFS обрабатывались традиционным способом с помощью широко используемого программного пакета IFEFFIT. Геометрия, магнитная и электронная структуры примесных центров рассчитывались из первых принципов с использованием пакета программ ABINIT в приближении LDA+U на 80-атомных ГЦК-сверхъячейках.

Рентгеновские исследования SrTiO₃, легированного Mn или Co, показали, что все образцы являются однофазными и имеют кубическую структуру при 300 К. Среди образцов SrTiO₃, легированных Ni или Fe, только образцы SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃ и Sr_{0.98}Fe_{0.02}TiO₃, отожженные при 1500°C, оказались однофазными и имеющими кубическую структуру перовскита. Для других образцов на дифрактограммах наблюдались дополнительные рефлексы (TiO₂, NiTiO₃, фаз Раддлсдена–Поппера Sr₃Ti₂O₇ и Sr₄Ti₃O₁₀).

Анализ спектров XANES показал, что ионы Mn в SrTiO₃ находятся в зарядовом состоянии +2 и +4, а ионы Co – в зарядовых состояниях +2 или +3, в зависимости от условий синтеза. В однофазном образце SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O₃, отожженном при 1500°C, зарядовое состояние никеля близко к +4. Также были определены зарядовые состояния Ni в двухфазных образцах. Для примеси Fe описанный способ определения зарядового состояния оказался не очень успешным: максимальный сдвиг края поглощения составлял ~0.5 eV, что было недостаточно для надежной идентификации зарядового состояния.

Для определения структурного положения примесей Mn, Fe, Co и Ni в SrTiO₃ были проанализированы спектры EXAFS. При анализе данных и выборе структурных моделей учитывался параметр решетки, полученный из рентгеновских измерений, данные XANES, учитывалась возможность примесных атомов одновременно замещать атомы как в узлах A, так и узлах B структуры перовскита, в том числе, в разных зарядовых состояниях, а также результаты расчетов из первых принципов. Расчеты из первых принципов свойств различных структурных дефектов в легированном SrTiO₃ использовались для определения

дефектов, для которых зарядовое состояние, локальное окружение, магнитные, электрические и оптические свойства согласуются с экспериментом.

Анализ спектров EXAFS показал, что примесные атомы Mn и Co могут одновременно входить в узлы A и B решетки SrTiO₃ в разных зарядовых состояниях, причем их количественное соотношение в этих узлах зависит от условий синтеза. Установлено, что примесные атомы Mn, замещающие атомы Ti, занимают центральные положения в решетке и находятся в зарядовом состоянии +4 ($R_{\text{Mn-O}}=1.910 \text{ \AA}$, магнитный момент $3\mu_B$). Примесные атомы Co, замещающие атомы Ti, также занимают центральные положения в решетке, находятся в зарядовом состоянии +3 и образуют комплексы с ближайшими вакансиями кислорода ($R_{\text{Co-O}}=1.909 \text{ \AA}$, магнитный момент $2\mu_B$). Напротив, атомы Mn и Co, замещающие атомы Sr, нецентральны, смещены из узлов решетки в направлении [100] на $\sim 0.77 \text{ \AA}$ и $\sim 1.0 \text{ \AA}$, соответственно, и находятся в зарядовом состоянии +2 (кратчайшее расстояние $R_{\text{Mn-O}}=2.149 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Co-O}}=2.040 \text{ \AA}$; расстояния $R_{\text{Mn-Ti1}}=3.152 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn-Ti2}}=3.627 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Co-Ti1}}=3.094 \text{ \AA}$). При этом примесный ион имеет магнитный момент $5\mu_B$ (Mn) и $3\mu_B$ (Co).

Расчеты электронной структуры различных Co-содержащих дефектов показывают, что комплексы $\text{Co}^{3+}_B - V_0$ ($2\mu_B$), а также ион Co^{3+}_A и комплекс $\text{Co}^{2+}_B - V_0$ ($1\mu_B$) являются основными дефектами, свойства которых могут вызывать сильное оптическое поглощение, которое объясняет коричневый цвет образцов SrTiO₃, легированных Co.

Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров для однофазного образца SrTi_{0,97}Ni_{0,03}O₃, отожженного при 1500°C, было получено в модели, в которой ионы Ni⁴⁺ замещают ионы Ti⁴⁺ в SrTiO₃ ($R_{\text{Ni-O}}=1.914 \text{ \AA}$). Невысокие значения факторов Дебая-Уоллера для первой и второй координационных сфер позволяют исключить возможность смещения замещающих атомов Ni из узлов B и исключить возможность искажения кислородных октаэдров вокруг примесных атомов. Анализ спектров EXAFS позволил нам точно установить состав второй фазы (NiTiO₃), выделяющейся в двухфазных образцах.

Хотя положение края поглощения в спектрах XANES для образцов, легированных примесью Fe, почти не зависело от условий приготовления образцов, форма спектров в области 7130–7140 eV выше края поглощения зависела от температуры отжига и не зависела от отклонения от стехиометрии. Анализ спектров EXAFS показал, что примесные атомы Fe, замещающие атомы Ti, занимают центральные позиции в решетке, а межатомные расстояния меняются от 1.927 Å до 1.952 Å при увеличении температуры отжига. Учитывая результаты [4], можно заключить, что атомы Fe находятся преимущественно в состоянии +4 в образцах, отожженных при 1100°C (магнитный момент $4\mu_B$), и в состоянии +3 в образцах, отожженных при 1500°C (магнитный момент $5\mu_B$).

Показано, что методика XAFS в сочетании с расчетами из первых принципов является весьма плодотворным подходом для изучения структуры примесных дефектов в кристаллах. Исследования структуры XAFS могут быть использованы для определения отношения концентраций атомов Mn и Co, занимающих разные кристаллографические позиции в решетке. Перераспределением примесных атомов между двумя узлами можно управлять, изменяя условия получения образцов: температуру отжига и отклонение состава образца от стехиометрии.

1. J.F. Scott. *ISRN Materials Science*, Article ID 187313 (2013).
2. A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. *Acta Materialia* **54**, 5385 (2006).
3. А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. *Письма ЖЭТФ* **89**, 545 (2009).
4. C. Lenser, A. Kalinko, A. Kuzmin *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20779 (2011).

Дисперсия диэлектрических характеристик монокристаллических структур нитрид алюминия/алган

В.В. Феногенова¹, И. Зезянов¹, А.В. Солнышкин¹, И.П. Пронин², Е.Ю. Каптелов²,
Ш. Шарофидинов², С.А. Кукушкин³

¹Тверской государственной университет, 170000 Тверь, Россия
e-mail: a.solnyshkin@tversu.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

В работе проведены исследования монокристаллических образцов, содержащих слои нитрида алюминия и алгана (AlN/AlGa_{1-x}N). Образцы выращены методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ), позволяющим получать толстые монокристаллические слои нитридов. Для получения монокристаллов использовались кремниевые подложки с буферными слоями карбида кремния толщиной 100 нм. После выращивания монокристаллов подложка удалялась. Ориентация монокристаллических пластин соответствовала направлению [0001], совпадающему с направлением спонтанной поляризации. СЭМ-изображение поперечного скола исследованных структур представлено на Рисунке 1а. Для сравнительных исследований методом ХГЭ так же были получены монокристаллические слои AlN, не содержащих слои AlGa_{1-x}N.

Исследования диэлектрических характеристик в переменном электрическом поле проводились с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Амплитуда тестового измерительного сигнала составляла 1 В. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь получены в диапазоне частот 25-10⁶ Гц. Диэлектрическая проницаемость монотонно падала от 40 (при 25 Гц) до 30 (при 10⁶ Гц). Диэлектрические потери (tan δ) характеризовались малыми значениями во всем исследуемом частотном интервале, от 0,003 (в низкочастотном диапазоне) до 0,001 (в высокочастотной области).

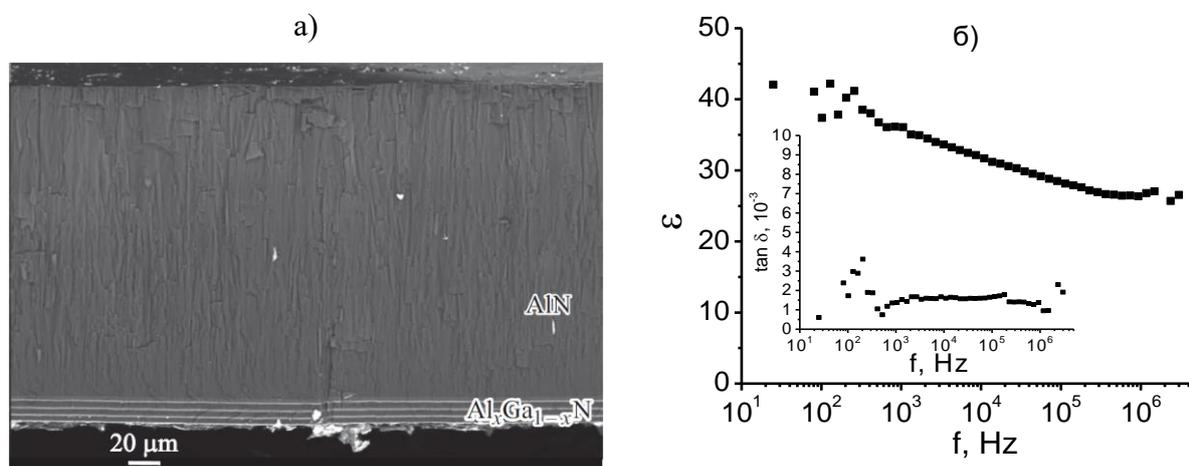


Рисунок 1. Структура поперечного скола (а) и частотные зависимости диэлектрических характеристик (б) кристалла AlN/AlGa_{1-x}N.

Монокристаллические пластины AlN, полученные методом ХГЭ, характеризовались менее выраженной дисперсией диэлектрических свойств: диэлектрическая проницаемость в исследуемом диапазоне частот слабо уменьшалась от 27 до 20, тогда как величина tan δ практически не зависела от частоты и составляла 0,0018. Таким образом, полученные методом ХГЭ монокристаллические образцы характеризуются диэлектрическими свойствами, близкими к свойствам монокристаллов AlN и GaN, которые полученные традиционными методами выращивания кристаллов.

Распределение поляризации в монокристаллах ортованадата кальция, легированных ионами марганца и тулия

А.Д. Циликх^{1,2}, А.В. Солнышкин¹, О.Н. Сергеева¹, Л.И. Ивлева², Е.Э. Дунаева²,
И.С. Воронина²

¹Тверской государственной университет, 170000 Тверь, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: alecat0501@gmail.com

Динамический метод исследования пироэлектрического эффекта позволяет получать пироэлектрические отклики в широком частотном диапазоне, т.е. «зондировать» образец по толщине тепловой волной. На основе частотных зависимостей пиротока можно рассчитать распределения пироэлектрического коэффициента в объеме образца. Поскольку пироккоэффициент связан со спонтанной поляризацией, то его профиль будет соответствовать распределению поляризации. В работе рассчитывается распределение поляризации в кристаллах ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO), как номинально чистых, так и легированных ионами марганца и тулия, выращенных методом Чохральского из расплава в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Из анализа частотных зависимостей пироэлектрического тока (Рис. 1а), согласно методике, предложенной в работе [1], рассчитывается пироток как функция глубины проникновения теплового потока (Рис. 1б), а затем восстанавливается профиль пироккоэффициента по толщине образца.

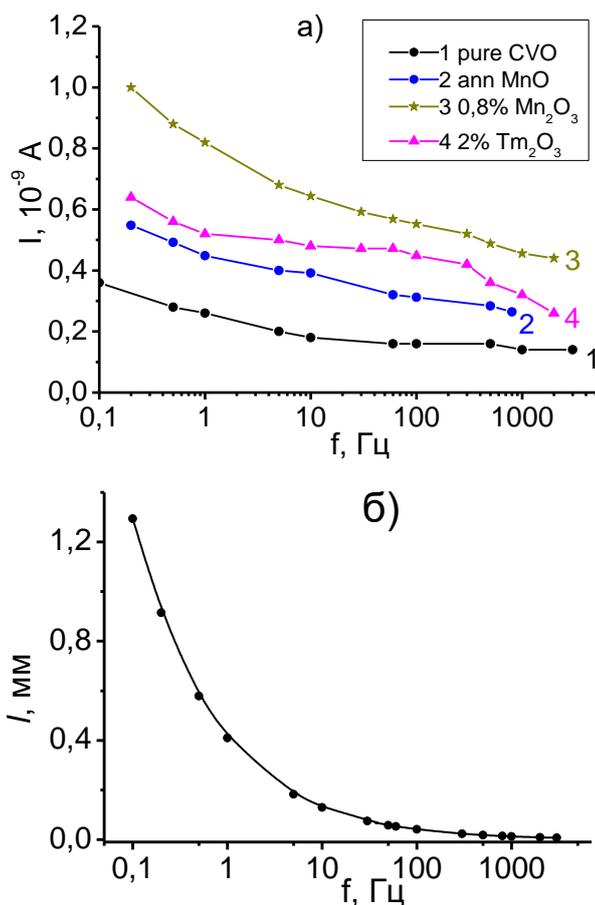


Рисунок 1. Частотные зависимости: (а) – пиротока для чистого и легированных кристаллов CVO, (б) – глубины проникновения теплового потока.

Для расчета координатных зависимостей пироэлектрического коэффициента образец разбивается на n равных участков толщиной Δx . Текущая координата x определяется номером рассматриваемого слоя n : $x = n \cdot \Delta x$. Глубина проникновения теплового импульса l в исследуемый образец определялась по формуле (1).

$$l = \sqrt{\alpha/\pi f}, \quad (1)$$

где α - коэффициент температуропроводности, f – частота модуляции теплового потока. Из зависимости $I_{\text{пиро}}(f)$ определяется величина тока, отвечающая определенному времени прогрева I_n , таким образом можно построить зависимость $I_{\text{пиро}}$ как функцию n или l .

$$I_n = \frac{\eta W \gamma_{\text{ср}}}{2c_1 d} = \frac{\eta W (\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n)}{2c_1 \cdot d \cdot n}, \quad (2)$$

здесь W – мощность излучения, η - коэффициент отражения, c_1 – объемная теплоемкость, d – толщина образца. Таким образом, при достаточно большом времени (малой частоте модуляции теплового потока) прогревается область образца значительной толщины, при этом его пироотклик определяется суперпозицией пирокоэффициентов γ_n введенных слоев, а точнее, их средним значением, являющимся интегральным параметром «толстого» слоя. Из выражения (2) можно получить формулу, которая позволяет определить величину пирокоэффициента γ в данной точке толщины образца (3).

$$\gamma_n = \frac{2c_1 d}{\eta W} [nI_n - (n-1)I_{n-1}], \quad (3)$$

1. А.А. Богомолов, А.В. Солнышкин, А.В. Калгин, А.Г. Горшков, С.А. Гриднев, *Изв. РАН. Сер. физ.* **75**(10), 1452 (2011).

Фотосопротивление гетероструктур $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$

А.О. Чибирев¹, А.А. Камашев¹, А.В. Леонтьев¹, В.М. Мухортов^{1,2}, Р.Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
e-mail: kamandi@mail.ru

²ФИЦ Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

Мы исследуем гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов со структурой $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ (BSTO/LMO), которые также проявляют квазиметаллическое поведение проводимости интерфейса. В 2004 году был обнаружен электронный газ высокой подвижности на интерфейсе между $LaAlO_3$ и $SrTiO_3$ [1]. В соединении $LaAlO_3$ слои LaO и AlO_2 являются разнозаряженными, и с этим связан эффект возникновения квазидвумерного электронного газа. В случае гетероструктур BSTO/LMO все слои нейтральны, но есть сегнетоэлектрическая поляризация из-за смещения атомов Ti из центра октаэдра в пластине ВТО. Направление такой поляризации можно переключать внешним электрическим полем.

В гетероструктуре $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой при температурах ниже максимума около 230 К, демонстрируя высокую проводимость. При исследовании гетероструктур $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ был обнаружен своеобразный эффект отрицательной фотопроводимости гетероструктуры во время однородного освещения гетероструктуры со стороны сегнетоэлектрической пленки светом различного спектрального состава. Также была обнаружена своеобразная неэргодичность этого эффекта. Когда вначале измерялось электросопротивление без света, потом включалось освещение зеленым светом, а через некоторое время включалось инфракрасное освещение без выключения зеленого света. Еще через некоторое время, более чем характерное время переключения, инфракрасное освещение отключалось и оставалось только зеленое освещение, и спустя некоторое время отключалось и зеленое освещение. Такая последовательность включения и выключения зеленого и инфракрасного освещения повторялось несколько раз. Картина изменения сопротивления практически не менялась при повторных циклах. Но она несколько менялась, если поменять последовательность включения зеленого и красного света. В этом и проявляется неэргодичность. В части цикла, когда применялось совместное воздействие зеленого и инфракрасного света, эффекты от воздействия складывались, и наблюдался кумулятивный эффект, без уменьшения эффекта воздействия каждого из пучков. Но общая величина эффекта зависела от последовательности включения зеленого и инфракрасного света.

Основные исследования выполнены в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179. В ФИЦ Южного научного центра РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия выполнена рентгеноструктурная характеристика сегнетоэлектрических пленок.

1. A. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).

Нелинейные и волновые процессы в сегнетоактивных и диссипативных средах

И.А. Швецов, А.Н. Рыбьянец

*Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: wbeg@mail.ru*

Исследование новых функциональных материалов, являющихся элементарной основой современной пьезо- и ультразвуковой техники, а также микро- и акустоэлектроники является одним из перспективных направлений физики конденсированного состояния. В настоящее время наблюдается тенденция к переходу от традиционных сегнетопьезоэлектрических материалов, практически исчерпавших свои возможности по использованию новых химических основ и технологий получения, к гетерогенным композиционным сегнетоэлектрикам, масштабированным на различных пространственных уровнях. Актуальность исследований новых сегнетоэлектрических и композиционных материалов определяется не только их практической значимостью, но также необходимостью решения фундаментальных проблем, таких как установление природы и механизмов упругой дисперсии и потерь, релаксационных и переходных процессов в пространственно неоднородных сегнетоактивных средах, а также особенностей формирования ультразвуковых полей высокой интенсивности и волновых процессов в сегнетоактивных и диссипативных средах.

Целью работы являлось комплексное исследование нелинейных и волновых процессов, релаксационных и переходных явлений в сегнетоактивных и диссипативных средах. Задачи исследования были определены в соответствии с целью работы:

- исследование частотных зависимостей комплексных электромеханических параметров сегнетопьезокерамик различных составов и выявление механизмов, ответственных за несинфазный отклик сегнетоэлектриков на внешние воздействия;
- теоретическое, конечно-элементное и конечно-разностное моделирование особенностей волновых процессов и формирования ультразвуковых полей в сегнетоактивных и диссипативных средах;
- исследование влияния постоянного электрического поля на комплексные электромеханические характеристики сегнетопьезокерамик и установление физических механизмов, определяющих доменно-ориентационные, переходные и релаксационные процессы в области слабых электрических полей;
- исследование формирования и тепловыделения в фокусированных ультразвуковых полях и полях ультразвуковых стоячих волн с использованием плоских, цилиндрических и сферических пьезокерамических преобразователей в диссипативных средах.

Объекты исследования:

- сегнетопьезокерамические материалы на основе ЦТС, ниобата натрия-лития, титаната натрия-висмута и титаната свинца, полученные с использованием метода горячего прессования, а также обычной керамической технологии;
- пористые сегнетопьезокерамики на основе указанных химических соединений;
- пьезоэлементы и ультразвуковые преобразователи, изготовленные из сегнетопьезокерамических материалов;
- образцы биологических тканей, вязкоупругие и жидкие среды.

Выбор объектов исследования обусловлен как особыми физическими свойствами, так и возможностью их практического использования.

На Рисунке 1 представлены примеры микроструктуры исследованных объектов.

На Рисунке 2 приведены примеры импедансных спектров исследованных образцов.

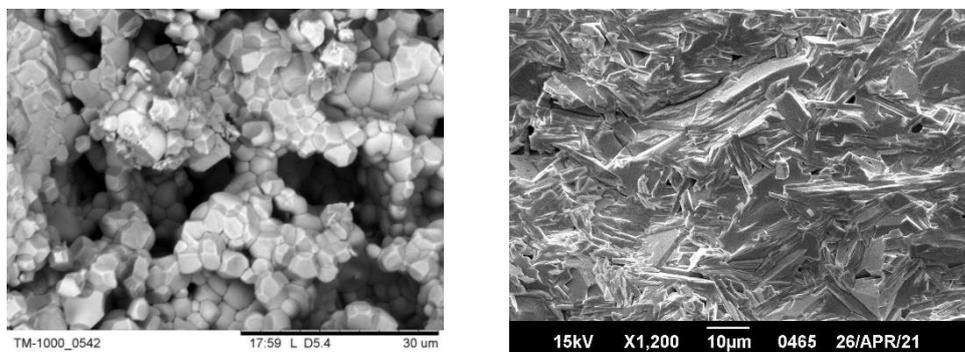


Рисунок 1. SEM микрофотографии микроструктуры пористой пьезокерамики ЦТС и горячепрессованной текстурированной пьезокерамики ВСПС.

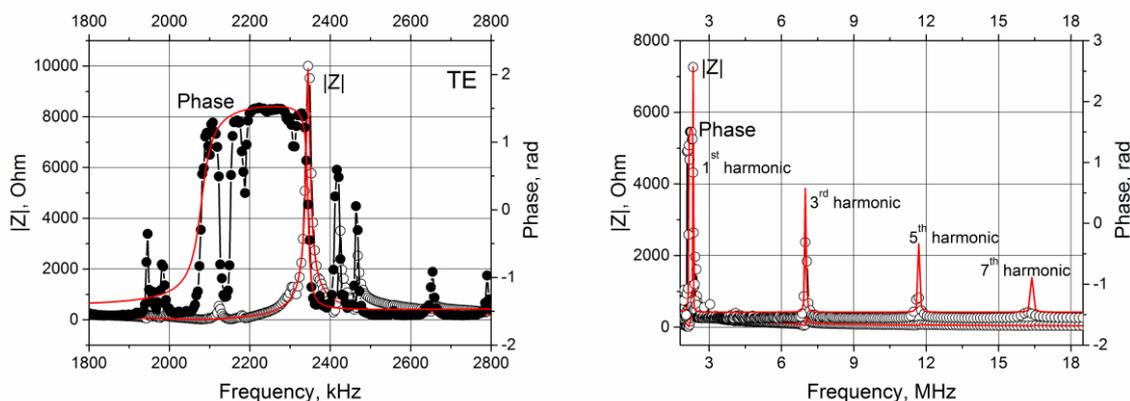


Рисунок 2. Импедансные спектры и PRAP аппроксимации для основного резонанса и высших гармоник толщинной моды колебаний пористого керамического диска $\varnothing 7 \times 0,82$ мм с относительной пористостью 16%.

В результате выполнения работы получены следующие результаты [1-3]:

- разработаны методики измерения, измерительные стенды и программы управления аппаратурой для определения мнимых и действительных частей упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектриков, основанные на анализе пьезорезонансных спектров;
- в результате измерений и анализа частотных и полевых зависимостей комплексных электромеханических параметров выявлены механизмы, ответственные за несинфазный отклик пористых сегнетопьезокерамик на внешние воздействия;
- разработаны оригинальные конструкции высокоинтенсивных фокусирующих ультразвуковых преобразователей, а также методы формирования ультразвуковых полей для использования в ультразвуковой медицинской и косметической аппаратуре;
- выявлены особенности формирования и тепловыделения в фокусированных ультразвуковых полях и полях ультразвуковых стоячих волн в диссипативных средах;
- разработан новый метод исследования релаксационных и переходных процессов в сегнетопьезокерамике под действием постоянного электрического поля;
- определены физические механизмы, ответственные за доменно-ориентационные, переходные и релаксационные процессы, происходящие в сегнетопьезокерамиках в области слабых электрических полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)).

1. I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, N.A. Shvetsova, et al., *Ferroelectrics* **561**, 69 (2020).
2. I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, et al., *Ferroelectrics* **561**, 142 (2020).
3. I.A. Shvetsov, S.A. Shcherbinin, N.A. Shvetsova, et al., *Ferroelectrics* **539**, 118 (2019).

Электромеханические потери и дисперсия в текстурированных пьезокерамиках на основе слоистых висмутсодержащих соединений

И.А. Швецов, М.А. Луговая, Е.И. Петрова, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, А.Н. Рыбьянец
Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: wbeg@mail.ru

Электромеханические потери и дисперсия являются одними из основных физических факторов, определяющих возможность использования пьезоэлектрических материалов в современных ультразвуковых, пьезоэлектрических и акустоэлектронных устройствах [1]. Упругие потери и дисперсия в пористых пьезокерамиках и пьезокомпозитах исследовались в ряде работ [1, 2]. На основе анализа общей взаимосвязи между затуханием и дисперсией ультразвука было установлено, что затухание, вызванное рассеянием высокочастотных упругих волн на структурных неоднородностях (порах, инородных включениях, кристаллитах), может приводить к частотной зависимости упругих и электромеханических параметров.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования частотных зависимостей комплексных электромеханических характеристик слоистых сегнетоэлектриков на основе висмутсодержащих соединений с перовскитоподобной структурой (ВСПС) с высокой степенью текстуры.

В качестве объекта исследования была выбрана текстурированная пьезокерамика на основе твердых растворов системы титаната натрия-висмута (ТНВ), изготовленная методом одноосного горячего прессования. Кристаллиты сегнетокерамики ТНВ имеют пластинчатую форму и в случае высокой степени текстуры преимущественную ориентацию развитых граней кристаллитов в плоскости перпендикулярной оси давления при горячем прессовании [3]. Для исследования частотных зависимостей комплексных электромеханических параметров экспериментальные образцы вырезались и поляризовались параллельно ($E \parallel P$) и перпендикулярно ($E \perp P$) оси давления при горячем прессовании.

Измерения комплексных диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических параметров образцов выполнялись на радиальной и толщинной модах колебаний пьезокерамических дисков с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) [4]. Частотные зависимости комплексных параметров экспериментальных образцов исследовались путем последовательного анализа импедансных спектров для основного и резонансов высших порядков толщинной моды колебаний [2]. В результате экспериментальных исследований обнаружены области упругой, пьезоэлектрической и электромеханической дисперсии, характеризующиеся аномалиями частотных зависимостей мнимой и действительной частей комплексных констант текстурированной пьезокерамики титаната натрия-висмута.

В заключении отмечено, что основным физическим фактором, определяющим дисперсионные характеристики комплексных электромеханических параметров пьезокерамики титаната натрия-висмута, является масштабный фактор, связанный с микроструктурными особенностями текстурированной пьезокерамики, которые становятся более выраженными на высоких частотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)).

1. A.N. Rybyanets, *IEEE Trans. UFFC* **58**(7), 1492 (2011).
2. M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, et al., *Ferroelectrics* **571**, 263 (2021).
3. В.А. Алешин, В.П. Завьялов И.А., В.Г. Крыштоп, и др., *Журнал Технической Физики* **59**(2), 152 (1989).
4. PRAP. TASI Technical Software Inc. (www.tasitechnical.com).

Микроструктурные особенности и электрофизические свойства пористой пьезокерамики

Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, М.А. Луговая, М.А. Мараховский, О.Е. Брыль, А.Н. Рыбняец
Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: wbeg161@gmail.com

Пористая пьезокерамика на основе различных пьезокерамических составов была предложена в качестве перспективного материала для замены керамики на основе метаниобата свинца и композитов со связностью 1-3 в широкополосных ультразвуковых преобразователях, предназначенных для медицинской ультразвуковой диагностики и терапии, неразрушающего контроля, гидроакустических и других применений. Однако, несмотря на многочисленные исследования, многие аспекты взаимосвязи между микроструктурой и электромеханическими свойствами пористой пьезокерамики остаются невыясненными [1, 2].

В данной статье было проведено комплексное исследование взаимосвязи микроструктуры и свойств пористой пьезокерамики на основе системы ЦТС. В качестве объекта исследования была выбрана сегнетомягкая пьезоэлектрическая керамика типа ЦТС с относительной пористостью в диапазоне от 0% до 50%. Экспериментальные образцы пористой пьезокерамики были получены модифицированным методом выжигания порообразователя. Микроструктурные исследования были выполнены на полированных поверхностях и сколах образцов пористой пьезокерамики с помощью оптического микроскопа (Neophot-21) и сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6390LA). Особое внимание было уделено точным измерениям параметров пористой пьезокерамики, что представляет существенную трудность для низкодобротных материалов с неоднородной структурой. Измерения были выполнены в соответствии с действующими стандартами на образцах пористой пьезокерамики, полученных с использованием одинаковых технологических режимов. Для измерения комплексных констант пористой пьезокерамики использовался метод анализа резонансных спектров. Сбор и обработка данных были проведены с помощью программного пакета PRAP.

Были получены и проанализированы зависимости комплексных упругих, диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических параметров пористой керамики, обладающей относительной пористостью в диапазоне от 0% до 50% от относительной пористости. На Рисунках 1 и 2 показаны примеры микроструктуры пористой керамики на основе ЦТС.

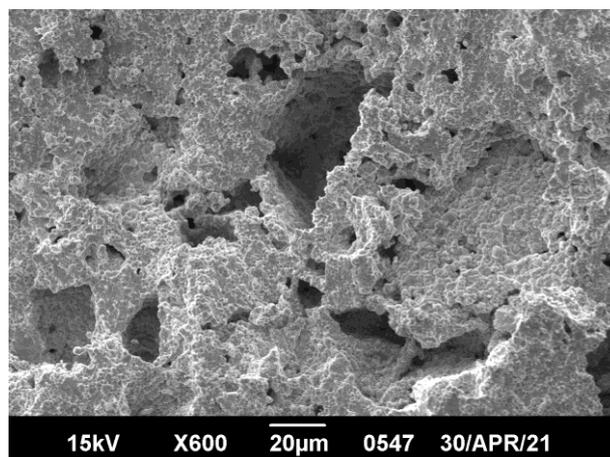


Рисунок 1. SEM микрофотография скола образца пористой пьезокерамики с относительной пористостью 30%.

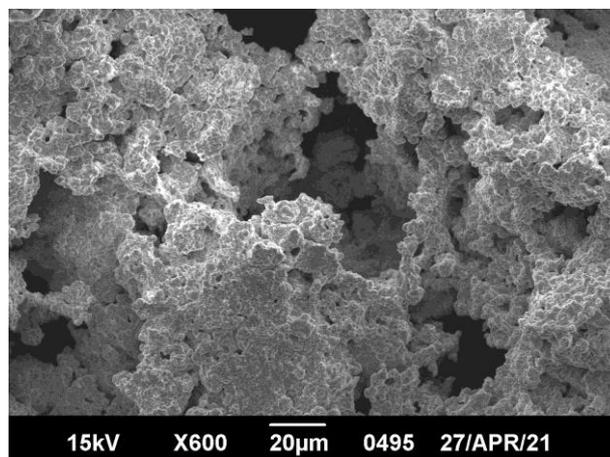


Рисунок 2. SEM микрофотография скола образца пористой пьезокерамики с относительной пористостью 50%.

В результате проведения микроструктурного анализа было установлено, что реальная структура пористой пьезокерамики, обладающей любым типом связности (3-0, 3-3) и пористостью до 50%, близка к структуре матричной среды с непрерывным керамическим каркасом. Также было обнаружено, что характер зависимостей упругих, диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических свойств пористой пьезоэлектрической керамики от пористости определяется микроструктурными особенностями пьезокерамического каркаса:

- постоянство пьезоэлектрического модуля d_{33} пористой керамики обеспечивается непрерывностью квазистержневой структуры пьезокерамики в направлении остаточной поляризации;

- увеличение коэффициента электромеханической связи k_t толщинной моды колебаний пористой пьезокерамики и его приближение к продольному коэффициенту электромеханической связи k_{33} , который характеризует колебания пьезокерамического стержня, вызваны частичным снятием механического зажатия квазистержневого пьезокерамического каркаса в поперечном направлении, характерного для плотной керамики;

- различие в поведении упругих модулей, соответствующих различным модам колебаний пористой СПК, наряду с общим увеличением упругой податливости, обусловлено изменением механических ($C_{33}^{D*} - S_{33}^{D*}$) и электрических ($S_{11}^{E*} - C_{33}^{D*}$) граничных условий для структурных элементов пьезокерамического каркаса;

- уменьшение поперечного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}^*|$ и коэффициентов электромеханической связи планарной и поперечной мод колебаний k_p^* и k_{31}^* для пористой СПК обусловлено нарушением электромеханической связности неоднородно поляризованного керамического каркаса в направлении остаточной поляризации и поперечном направлениях.

В заключении обсуждены взаимосвязь микроструктуры и свойств, а также технологические аспекты промышленного производства и новых применений пористой пьезокерамики для медицинской ультразвуковой диагностики и терапии, неразрушающего контроля и пьезоэлектрически активных мембран для обратного осмоса, ультра- и микрофильтрационных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)).

1. A.N. Rybyanets, A.V. Nasedkin, A.A. Naumenko, et al., *Advanced Materials - Studies and Applications* (Nova Science Publishers Inc., New York), 147 (2015).
2. E.I. Petrova, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, et al., *Advanced Materials* (Springer Proceedings in Physics), 49 (2018).

Микроструктурные особенности и комплексные электромеханические параметры бессвинцовых сегнетопъезокерамик

Н.А. Швецова¹, М.А. Луговая¹, И.А. Швецов¹, А.П. Турыгин², В.Я. Шур², А.Н. Рыбьянец¹

¹Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: wbeg161@gmail.com

²Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Интерес к бессвинцовым сегнетопъезокерамикам связан, главным образом, с возрастающим вниманием к экологическим проблемам. Среди известных бессвинцовых керамик на основе ниобатов щелочных металлов наибольший практический интерес представляют сегнетопъезокерамики на основе твердых растворов $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ [1], демонстрирующие низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 150$) и плотности ($\rho \approx 4500$ г/см³) при высоких значениях механической добротности ($Q_m \approx 1000$) и пьезоэлектрических параметров ($d_{33} \approx 40$ пКл/Н). Такой набор параметров делает эти составы конкурентоспособными и перспективными для ряда высокочастотных ультразвуковых применений. Однако, несмотря на длительные исследования, высокочастотные свойства бессвинцовых сегнетопъезокерамик до настоящего времени практически не исследовались. В литературе также отсутствуют данные о полных наборах упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметрах, а также особенностях микро- и доменной структуры ниобатных сегнетопъезокерамик.

Целью настоящей работы являлось исследование микроструктурных особенностей и комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров бессвинцовых сегнетопъезокерамик на основе твердых растворов системы $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ в диапазоне частот до 100 МГц.

В качестве объекта исследования была выбрана бессвинцовая сегнетопъезокерамика состава $\text{Na}_{0.86625}\text{Li}_{0.12375}\text{Sr}_{0.01}\text{Nb}_{0.988}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.995}$ [1]. В структурном отношении выбранный состав представлял собой двухфазную систему сосуществующих ромбической и ромбоэдрической фаз с преобладанием ромбической фазы. Экспериментальные образцы сегнетопъезокерамики получались методом крупноблочного горячего прессования. Исследуемые образцы пьезокерамики представляли собой диски, отполированные с одной стороны, поляризованные перпендикулярно плоскости полировки.

Визуализация рельефа поверхности керамики проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) с использованием детекторов In-lens и SE2 Carl Zeiss (ускоряющее напряжение 3 - 5 кВТ, рабочее расстояние 2.3 - 5.2 мм). Визуализация сегнетоэлектрической доменной структуры выполнялась с помощью сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D (Asylum Research, США). Измерения проводились в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Для измерений использовались зонды серии HA_NC W2C (ScanSens) с W₂C покрытием и радиусом закругления зонда 10 нм. Измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров пьезоэлементов выполнялись на стандартных образцах с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа резонансных спектров PRAP по разработанной авторами методике [2]. Для получения полного набора комплексных констант использовался стандартный для класса симметрии 6 мм набор одномерных мод колебаний и набор образцов различной формы и размеров. Частотные зависимости комплексных электромеханических параметров экспериментальных образцов исследовались путем последовательного анализа импедансных спектров для основного резонанса и резонансов высших порядков толщинной моды колебаний [2]. Микрофотографии полированной поверхности и доменной структуры образцов пьезокерамики приведены на Рисунках 1 и 2.

Из микрофотографий видно, что исследованная горячепрессованная пьезокерамика характеризуется низкой пористостью $P \approx 1\%$, хаотичной упаковкой кристаллитов с

прямыми и искривленными границами кристаллитов средним размером $R \approx 7$ мкм и периодической доменной структурой, типичной для ниобатных пьезоKERAMИК. Полный набор комплексных констант исследованной сегнетопьезоKERAMИКИ приведен в Таблице 1.

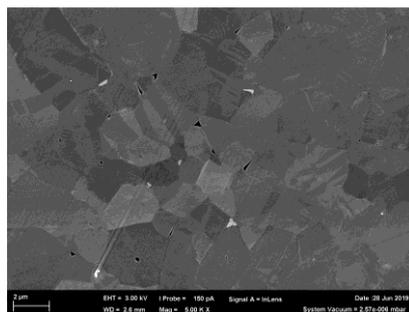


Рисунок 1. SEM микрофотография полированной поверхности образца сегнетопьезоKERAMИКИ $\text{Na}_{0.86625}\text{Li}_{0.12375}\text{Sr}_{0.01}\text{Nb}_{0.988}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.995}$.

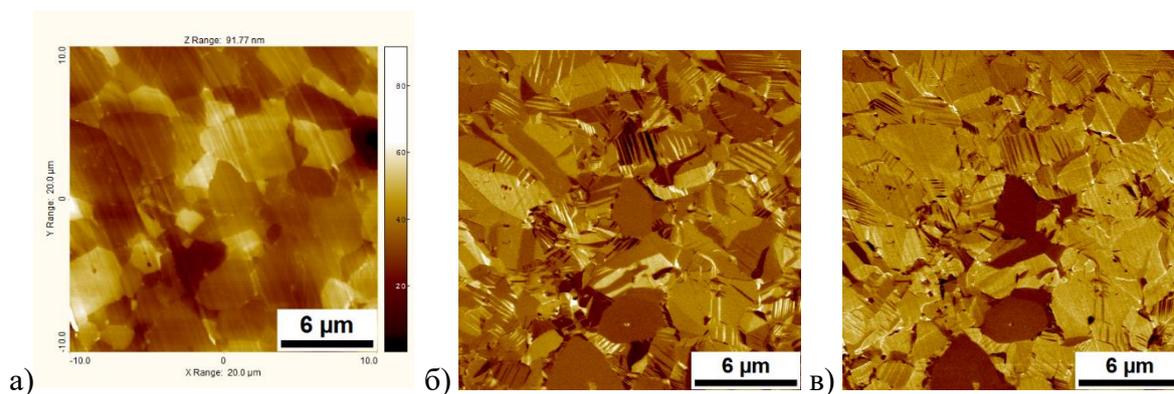


Рисунок 2. Микрофотографии доменной структуры образца $\text{Na}_{0.86625}\text{Li}_{0.12375}\text{Sr}_{0.01}\text{Nb}_{0.988}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.995}$: (а) топограмма, (б) вертикальная, (в) латеральная компоненты сигнала СМПО.

Таблица 1. Комплексные константы исследованной сегнетопьезоKERAMИКИ.

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть	Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
S_{11}^E (м ² /Н)	$6.81 \cdot 10^{-12}$	$-1.34 \cdot 10^{-14}$	d_{15} (Кл/Н)	$3.04 \cdot 10^{-11}$	$-1.98 \cdot 10^{-12}$
S_{12}^E (м ² /Н)	$-1.38 \cdot 10^{-12}$	$3.49 \cdot 10^{-15}$	d_{31} (Кл/Н)	$-1.01 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$
S_{13}^E (м ² /Н)	$-1.04 \cdot 10^{-12}$	-	d_{33} (Кл/Н)	$3.19 \cdot 10^{-11}$	$-2.02 \cdot 10^{-12}$
S_{33}^E (м ² /Н)	$7.02 \cdot 10^{-12}$	$-9.73 \cdot 10^{-14}$	ε_{11}^T (Ф/м)	$1.32 \cdot 10^{-9}$	$-1.18 \cdot 10^{-10}$
S_{55}^E (м ² /Н)	$1.58 \cdot 10^{-11}$	$-6.56 \cdot 10^{-14}$	ε_{33}^T (Ф/м)	$1.12 \cdot 10^{-9}$	$-1.94 \cdot 10^{-11}$
S_{66}^E (м ² /Н)	$1.64 \cdot 10^{-11}$	$-3.37 \cdot 10^{-14}$	ρ (кг/м ³)	$4.5 \cdot 10^3$	-

Исследование частотных зависимостей электрофизических параметров в частотном диапазоне до 100 МГц показало, что исследованная бесвинцовая сегнетопьезоKERAMИКА наряду с низкой диэлектрической проницаемостью, низкой плотностью и высокой скоростью звука, характеризуется отсутствием упругой дисперсии и относительно низким по сравнению с пьезоKERAMИКАМИ системы ЦТС затуханием ультразвуковых волн в высокочастотном диапазоне и может быть использована в высокочастотных ультразвуковых преобразователях для медицинской техники и неразрушающего контроля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)).

1. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al., *Nature* **432** (2004).
2. M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, et al., *Ferroelectrics* **571**, 263 (2021).

Влияние подсветки на дисперсию диэлектрических характеристик в плёночных гетероструктурах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

В.В. Иванов, И.Л. Кислова, А.В. Солнышкин

Тверской государственной университет (ТВГУ), 170000 Тверь, Россия
e-mail: inkis@mail.ru

В работе проведено исследование влияния подсветки красным и зеленым светом на изменение диэлектрического отклика в тонких пленках сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На Рисунке 1 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а) и емкости (б), полученные как без подсветки, так и при освещении зеленым и красным лазерами. Обнаружено, что подсветка изменяет величину ёмкости и тангенс угла диэлектрических потерь, причем наименьшее влияние оказывает подсветка зеленым светом $\lambda = 532$ нм, а наибольшее – красным $\lambda = 650$ нм.

Наиболее сильное увеличение емкости и тангенса угла потерь происходит в низкочастотной области, что связано с ростом проводимости, тогда как в высокочастотной области влияние подсветки не столь существенно.

Из представленных на рисунке (а) результатов можно видеть, что подсветка приводит к росту тангенса угла диэлектрических потерь во всём исследуемом частотном интервале. Наиболее значительные изменения $\text{tg } \delta$, испытывает в низкочастотной области от 25 до 10^4 Гц. В этой области частот повышенные значения $\text{tg } \delta$, как в отсутствии, так и при подсветке объясняется вкладом проводимости по постоянному току в диэлектрические свойства плёнок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Наибольшие изменения испытывает $\text{tg } \delta$ при подсветке красным светом. В частотном диапазоне свыше 10^3 Гц наблюдается выраженный максимум тангенса угла диэлектрических потерь.

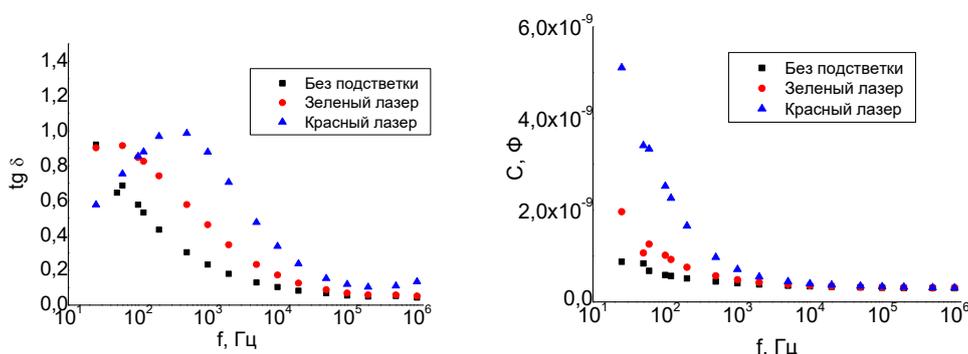


Рисунок 1. Дисперсионные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а) и емкости (б) без освещения и при освещении зеленым и красным лазерами.

Проводилось исследование температурных зависимостей диэлектрических характеристик образца при его нагреве до 170°C с последующим охлаждением. С увеличением температуры наблюдался рост диэлектрической проницаемости исследуемых пленок до температуры $T_{\text{max}} \approx 60^\circ\text{C}$. При подсветке постоянным излучением видимого диапазона емкость заметно возрастает для света с длиной волны 532 нм. Это значение соответствует краю собственного поглощения материала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Также наблюдается смещение положения максимума диэлектрической проницаемости в область низких температур (примерно на $10\text{-}15^\circ\text{C}$). При охлаждении пленок максимум емкости, имеет более ярко выраженный характер, чем при нагреве. Данный температурный гистерезис объяснялся в рамках модели внутренних полей, направленных в сторону, противоположную естественной униполярности, и формирующихся в процессе старения пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Электропроводность легированных кристаллов SBN

В.В. Иванов

Тверской государственный университет (ТвГУ), 170000 Тверь, Россия

e-mail: tivanova-44@mail.ru

Монокристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция с общей формулой $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) относятся к классу релаксорных сегнетоэлектриков, физические свойства которых могут быть модифицированы в широких пределах как путем изменения соотношения ионов стронция и бария в составе твердого раствора, так и введением в матрицу SBN примесей редкоземельных и переходных металлов [1,2]. Монокристаллы SBN находят широкое применение в оптике, например, в качестве голографической среды для оптической памяти. Применение данных материалов в нелинейной фоторефрактивной оптике требует использования монокристаллов, поляризация которых осуществляется путем приложения к кристаллу постоянного электрического поля.

В настоящей работе выполнены исследования электропроводности и вольтамперных характеристик монокристаллов SBN номинально чистых и с примесями Eu и Rh в интервале температур от 20 до 100°C. На поверхности образцов прямоугольного сечения наносились серебряные электроды методом вакуумного напыления. Перед измерением образцы предварительно отжигались при температуре 140°C или поляризовались постоянным электрическим полем. Для устранения влияния пиротока на проводимость образец термостатировался при фиксированной температуре в течение 30 минут. Измерения проведены на постоянном токе с использованием Picoammeter 6485 KEITLEY. Постоянное напряжение подавалось на образец от источника питания ТЭС-13. Измерения тока производилось при различных значениях электрического поля от 1 до 1000 В/см.

Установлено, что в исследованном интервале температур электропроводность изменяется в пределах от 10^{-11} до 10^{-10} Ом⁻¹м⁻¹. Вычисленные значения энергии активации находятся в пределах от 0,8 до 1,5 эВ.

В исследованном интервале напряжений и температур наблюдаются нелинейные вольтамперные характеристики. Зависимости тока от квадрата напряжения являются линейными. Эти зависимости объясняются на основе модели токов, ограниченных пространственным зарядом.

Из полученных результатов следует, что вольтамперные характеристики соответствуют закону Мотта. Полученные результаты объясняются на основе поляронного механизма проводимости. Электроны проводимости в средах, где статическая диэлектрическая проницаемость больше квадрата показателя преломления света, оказываются в состоянии полярона. Полярны в монокристаллах SBN могут локализоваться на ионах ниобия Nb⁴⁺. Для прыжкового перехода полярона с одного иона ниобия на другой требуется определенные затраты энергии. В движении полярона по прыжковому механизму могут принимать участие и точечные дефекты, образующие донорно-акцепторные центры. В переносе заряда с помощью поляронов малого радиуса могут принимать участие примесные центры и центры, образуемые собственными точечными дефектами.

1. А.А. Блистанов, *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (М.: МИСИС), 431 (2000).
2. Л.И. Ивлева, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, Исследование температурной зависимости электропроводности в кристаллах ниобата бария-стронция с различными примесями, *Кристаллография* **52**(2), 344 (2007).

Резонансное усиление рассеянных волн в фоторефрактивном кристалле SBN:75

Д.Х. Нурлигареев^{1,2}, И.М. Ахмеджанов¹, Б.А. Усиевич¹, А.В. Мельников², Л.И. Ивлева¹

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия
e-mail: ivleva@lst.gpi.ru; jam-nurligareev@yandex.ru

²МИРЭА - Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия

Фотоиндуцированное рассеяние света (фэннинг) в фоторефрактивных кристаллах ниобата бария стронция (SBN:75), обычно считается нежелательным [1]. Поэтому, для данных кристаллов часто используется режим распространения поверхностных волн, обеспечивающий эффективное подавление фэннинга [2]. Другой, альтернативной возможностью является, на наш взгляд, селекция усиленных рассеянных волн в фоторефрактивном кристалле, образующем резонатор [3]. Мы представляем результаты изучения фотоиндуцированного рассеяния в различных режимах наклонного падения экспонирующего пучка He-Cd лазера ($\lambda = 0.44$) на кристалл SBN:75. Основной целью данной работы явился поиск условий экспонирования, обеспечивающих формирование выделенных пучков повышенной интенсивности на фоне относительно менее интенсивных пучков рассеянных волн. Размеры образцов составляли $5 \times 5 \times 10$ мм³.

Использовалась оптическая схема, показанная на Рисунке 1а. Обозначения на рисунке: 1 - зеркала; 2 – поляризаторы; 3 – длиннофокусная линза; 4 – образец; 5 – микрообъектив; 6 – столик гониометра; 7 – экран; 8 – блок поворота поляризации; 9 – He-Cd лазер; 10 – съёмная линза.

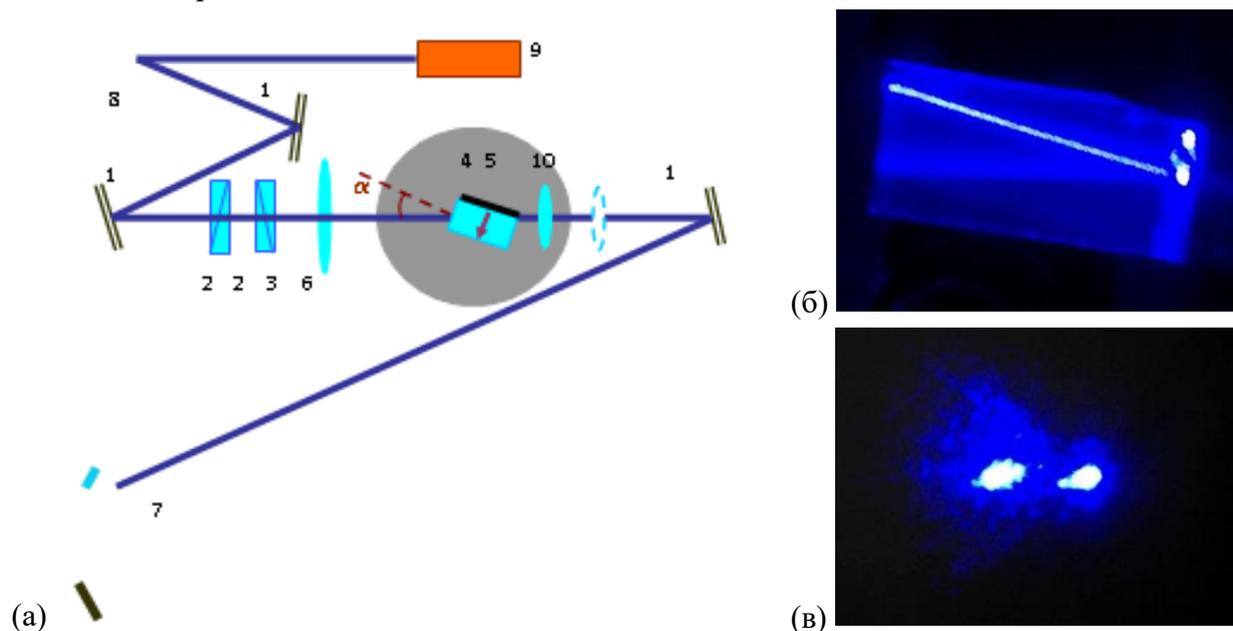


Рисунок 1. Оптическая схема эксперимента (а), фотография трека лазерного пучка в кристалле (б), картина дальнего поля для лазерного пучка радиусом 100 мкм, время экспозиции 5с (в).

Фотоиндуцированное рассеяние наблюдалось нами в широком диапазоне углов падения α ($\pm 25^\circ$) лазерного пучка на входную грань кристалла. На Рисунке 1б показан трек необыкновенно поляризованного лазерного пучка при $\alpha = 8^\circ$. Радиус пучка 100 мкм. На Рисунке 1в показана картина дальнего поля, полученная при $\alpha = 3^\circ$ для лазерного пучка радиусом 100 мкм и времени экспозиции 5с. В области спекл-картины рассеянных волн наблюдается сформировавшееся отчётливое выделенное пятно, поперечные размеры и интенсивность излучения в котором сопоставимы по величине с поперечными размерами и интенсивностью пятна, соответствующего экспонирующему лазерному пучку. Соответствующий данному выделенному пятну пучок излучения, составляет с

экспонирующим пучком угол равный $\alpha = 3^\circ$, т.е. выходит из кристалла строго нормально к его выходной грани. Подобная картина дальнего поля наблюдалась нами при вариации угла падения α в пределах от 0 до 15° (угол α в данном случае считается положительным). Согласно выполненному нами анализу, параллельные грани кристалла образуют резонатор [3], в котором при выполнении условия интерференционного резонанса преимущественно усиливаются такие пучки встречных рассеянных волн, для которых направление распространения перпендикулярно граням кристалла.

В случае, отрицательных значений угла α в экспериментах наблюдалась несколько иная картина дальнего поля. При вариации угла α в пределах от -4° до -16° – на фоне спекл картины рассеянных волн формировалось не одно, а несколько компактных эквидистантно выстроенных в линию пятен излучения, соответствующих пучкам, интенсивность излучения в которых сравнима с интенсивностью основного проходящего через кристалл пучка накачки (Рис. 2). Полученный результат является достаточно неожиданным, и требует дальнейшего внимательного анализа.

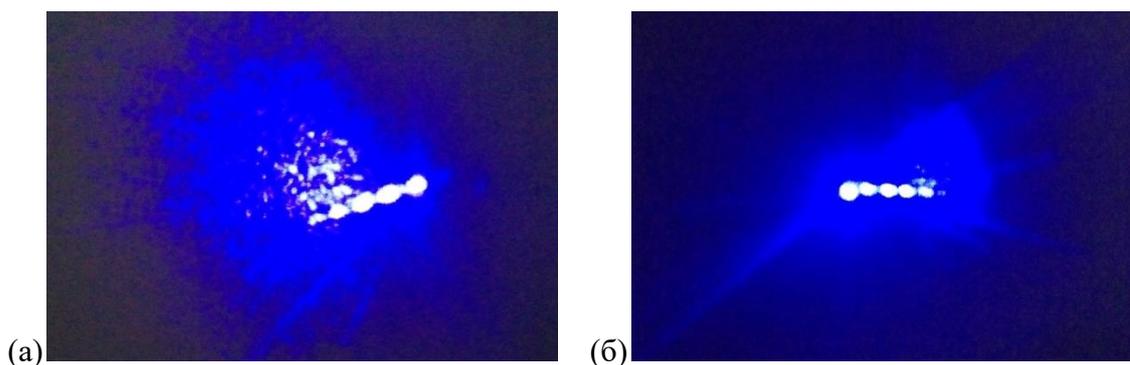


Рисунок 2. Картины дальнего поля, полученные для лазерного пучка радиусом 100 мкм при времени экспозиции 5 мин. Проходящая волна (а). Отражённая волна (б) Угол падения $\alpha = -8^\circ$.

Можно предположить, что в данном случае наклонного падения пучок накачки и возникающие при его отражениях на гранях кристалла пучки в областях их перекрытия с усиленными пучками рассеянных волн записывают в кристалле голограмму, которую можно представить, как совокупность нелокальных решёток показателя преломления смещённых (по диффузионному механизму нелинейности) по отношению к пучкам. Наличие интерференционных резонансов в резонаторе на основе фоторефрактивного кристалла приводит к дополнительной селекции усиленных рассеянных волн в кристалле. При этом картина фэннинга, наблюдаемая на выходе из кристалла, коллапсирует по крайней мере на четыре узких пучка. Аналогичный эффект коллапсирования фэннинга на ограниченное число узких пучков отмечался в работе [4] для случая смещения встречных пучков посредством фоторефрактивного эффекта в кристалле с диффузионным механизмом нелинейности.

1. I.R. Dorosh, Yu.S. Kuzminov, N.M. Polozkov, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **65**, 513 (1981).
2. Б.А. Усиевич, Д.Х. Нурлигареев, В.А. Сычугов и др., *Квантовая электроника* **40**(5), 437 (2010).
3. Д.Х. Нурлигареев, И.М. Ахмеджанов, Б.А. Усиевич, А.В. Мельников, Л.И. Ивлева, Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100), Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г., 109 (2020).
4. J. Feinberg, *Opt. Lett.* **7**(10), 486 (1982).

Кроссовер от обычного к релаксорному сегнетоэлектрическому фазовому переходу в смесевых магнитоэлектрических композитах $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$

А.В. Калгин^{1,2}

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

²Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

Целью работы являлось выявление отличительных особенностей диэлектрических и поляризационных свойств смесевых магнитоэлектрических (МЭ) композитов $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ [далее $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$] при релаксорном сегнетоэлектрическом фазовом переходе (СФП) от аналогичных свойств композитов при обычном СФП и определение кроссовера от обычного к релаксорному сегнетоэлектрическому фазовому переходу в композитах.

Для определения кроссовера от обычного СФП к релаксорному в $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ были проведены измерения диэлектрической проницаемости ϵ' композитов в температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода (Рис. 1).

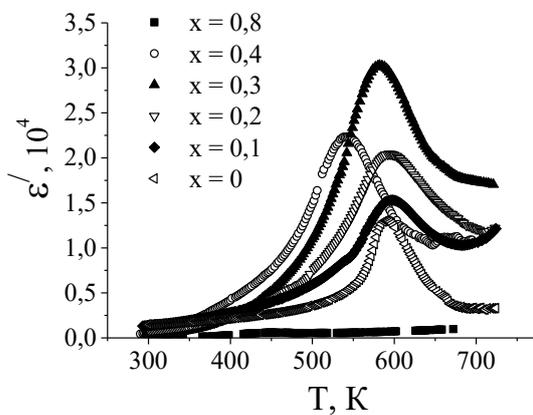


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ' для композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ при 2 кГц.

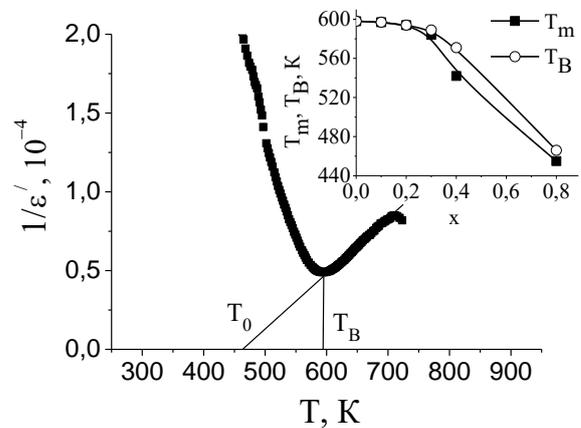


Рисунок 2. Зависимость $1/\epsilon'$ от T для композита $0,2\text{MZF} - 0,8\text{PZT}$ при 2 кГц. Вставка: зависимости T_m и T_B от x для композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ при 2 кГц.

Видно, что с увеличением массовой доли MZF в композите максимум на кривой $\epsilon'(T)$ становится более размытым и смещается к низким температурам, что обусловлено замещениями атомов Ti в решетке PZT атомами Fe из решетки MZF в процессе высокотемпературного спекания образцов композитов [1]. В области максимума наблюдается отклонение температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса (Рис. 2), имеющего следующий вид:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{C_{w+}}{T - T_0}, \quad (1)$$

где ϵ'_{∞} – независимая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости ϵ' ; C_{w+} – константа Кюри-Вейсса; T_0 – температура Кюри-Вейсса, которая совпадает с точкой Кюри T_C в случае фазового перехода (ФП) 2-го рода и располагается ниже T_C при ФП 1-го рода.

Температура, при которой начинается такое отклонение, называется температурой Бернса T_B . При этой температуре в параэлектрической фазе сегнетоэлектрика PZT, входящего в состав композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ возникают полярные нанобласти. Если построить зависимости T_B и температуры пика диэлектрической проницаемости T_m от x , то

при $x = 0,2$ зависимости $T_B(x)$ и $T_m(x)$ пересекаются, то есть $T_B = T_m$ (вставка на Рис. 2). Это означает, что при $x = 0,2$ наблюдается кроссовер от обычного к релаксорному СФП. Об этом же свидетельствуют следующие отличительные особенности диэлектрических и поляризационных свойств композитов с $x > 0,2$ от аналогичных свойств композитов с $x \leq 0,2$ при СФП.

1. Максимум $\varepsilon'(T)$ сильно размыт, а его высота уменьшается и смещается к высоким температурам с частотой измерительного поля f , свидетельствуя о релаксационном поведении композита.

2. В достаточно широком температурном интервале ниже T_B зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры подчиняется не зависимости, следующей из закона Кюри-Вейсса, а определяется более сложным степенным выражением:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_m} \left(1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\sigma^2} \right), \quad (2)$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость в пике $\varepsilon'(T)$; γ – показатель степени, равный 1 для обычных сегнетоэлектриков и равный 2 для сегнетоэлектриков с сильно размытым ФП; σ – параметр размытия ФП.

3. Поскольку релаксационный пик $\varepsilon'(T)$ наблюдается при условии $2\pi f\tau = 1$, где τ – время релаксации поляризации композита к равновесию, то для каждой T_m можно найти соответствующее ей τ .

Выявлено, что зависимость $\tau(T)$ подчиняется не закону Аррениуса для дебаевских релаксационных процессов, а закону Фогеля-Фулчера (3), о чем говорит тот факт, что экспериментальные точки на зависимости натурального логарифма времени релаксации $\ln\tau$ от обратной температуры $1/(T-T_f)$ удовлетворительно укладываются на прямую линию.

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U}{k(T - T_f)} \right], \quad (3)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; U – высота энергетического барьера; k – постоянная Больцмана; T_f – температура замораживания системы в стеклоподобное состояние.

4. Так как дисперсия диэлектрической проницаемости композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ в температурном интервале СФП обусловлена релаксацией поляризации в локальных полярных областях, а также кинетикой межфазных и доменных границ, то вполне естественной представляется идея для композитов с $x > 0,2$ установить температурные зависимости локального параметра порядка q в температурном интервале СФП, чтобы определить температуры, при которых в них начинает возникать поляризация.

Обнаружено, что q с повышением температуры до ~ 550 К уменьшается практически линейно, а выше ~ 580 К параметр q довольно мал по величине и слабо зависит от температуры вплоть до 598 К, соответствующей температуре Бернса. Таким образом, поляризация начинает возникать не при температуре максимума ε_m , а при температуре Бернса T_B , т.е. температуре, при которой начинается отклонение зависимости $1/\varepsilon'(T)$ от линейной.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 17-72-20105.

1. S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1769 (2010).

Кинетика индуцированных электрическим полем фазовых переходов в релаксоре магнониобате свинца

Е.Ю. Королева^{1,2}, А.Ф. Вакуленко², С.Б. Вахрушев^{1,2}

¹ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

²СПбПУ Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

Сегнетоэлектрики-релаксоры представляют огромный фундаментальный и практический интерес, благодаря их уникальным диэлектрическим свойствам. Несмотря на более чем полвека истории исследования релаксоров, до сих пор нет понимания природы их низкотемпературного стеклоподобного состояния, но одна из наиболее важных особенностей, отличающих их от классических дипольных стекол — это существование индуцированного электрическим полем фазового перехода в упорядоченную сегнетоэлектрическую фазу, стабильную в определенном интервале температур. Переход в сегнетоэлектрическую фазу может быть достигнут только в полях выше некоторого порогового значения (около 2.2 кВ/см в случае магнониобата свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) для поля в направлении (111)) [1, 2]. Несмотря на большое число исследований, остаются открытые вопросы о кинетике процессов перехода между различными состояниями E-T фазовой диаграммы PMN (Рис. 1).

В работе был исследован комплексный диэлектрический отклик монокристалла PMN в направлении (111) на измерительной частоте 1 Гц при температурах 220 и 246 К, при приложении внешнего смещающего поля в диапазоне от 0 до 7 кВ/см в направлении (111). Измерения проводились на ультраширокополосном диэлектрическом спектрометре с криосистемой Novocontrol BDS80. В отличие от известных нам экспериментов, в которых траектория движения по фазовой диаграмме обычно проходит при изменении температуры в постоянном поле, мы наблюдали процессы переключения на заданной температуре при изменении величины приложенного поля (Рис. 1).

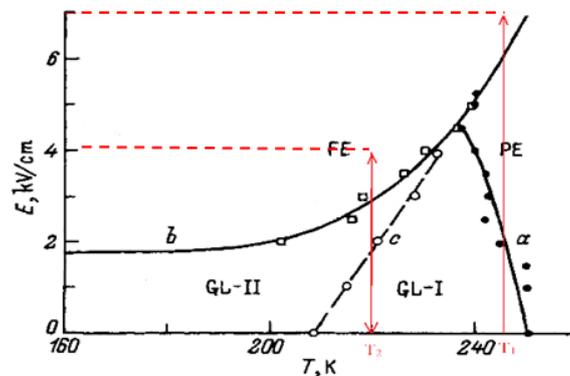


Рисунок 1. E-T фазовая диаграмма PMN. PE – параэлектрическая фаза, FE – сегнетоэлектрическая фаза, GLI – устойчивая стеклоподобная фаза, GLII – неустойчивая стеклоподобная фаза. Красными стрелками показано направление изменения поля при температурах $T_1 = 246$ К и $T_2 = 220$ К.

Нам удалось наблюдать последовательность фазовых переходов по полю из стеклоподобной в параэлектрическую и из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при 240 К, а также из стеклоподобной в сегнетоэлектрическую и обратно при 220 К. Обнаружен положительный C-V эффект – рост диэлектрической проницаемости при увеличении внешнего поля. Определен гистерезис GL-FE перехода по полю на температуре 220 К и уточнена E-T фазовая диаграмма PMN.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 20-02-00724_a и 19-29-12023_мк).

1. R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. Van der Klink. Phys. Rev. B 48, 13230 (1993).
2. Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева, ФТТ 38, 2183 (1996).

Релаксорные свойства керамики $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$

О.В. Малышкина, В. Антонов, К.Н. Бойцова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, Россия
e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Проблема поиска альтернативы содержащих свинец керамик заставляет искать новые подходы к получению материалов с высокими температурами фазового перехода. Одним из материалов со сравнительно высокой температурой фазового перехода (более 200 °С), синтезированным в начале этого века являются кристаллы ниобата бария–кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN). Согласно [1] материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$. Особое внимание привлек состав $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) в связи с обсуждением в литературе возможным существованием у него релаксорных свойств [2, 3].

В связи с тем, что для практического применения более предпочтительными являются керамики, представляет интерес получение и исследование образцов керамики твердого раствора титаната бария – кальция CBN28. Твердофазный синтез исходных составов BaNbO_3 и CaNbO_3 осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1300°С и 700°С соответственно. Образцы CBN28 спекались при температурах 1250 °С.

Измерения диэлектрических свойств проводились с помощью фазочувствительного анализатора «Вектор–175», в диапазоне частот 1 Гц – 10 МГц. Нагрев образца осуществлялся с контролируемой скоростью 1 град/мин, запись частотных зависимостей диэлектрической проницаемости осуществлялась каждые 5 градусов в интервале от 175 до 300 °С. По полученным данным были построены температурные зависимости (Рис. 1). На температурных зависимостях можно видеть, что, начиная с частоты измерительного электрического поля 500 Гц, положение максимума диэлектрической проницаемости зависит от частоты, сдвигаясь в область высоких температур, что свидетельствует [4] о наличии у керамики CBN28 релаксорных свойств. В диапазоне 500 Гц – 10 кГц этот сдвиг незначителен, тогда как при повышении частоты он увеличивается.

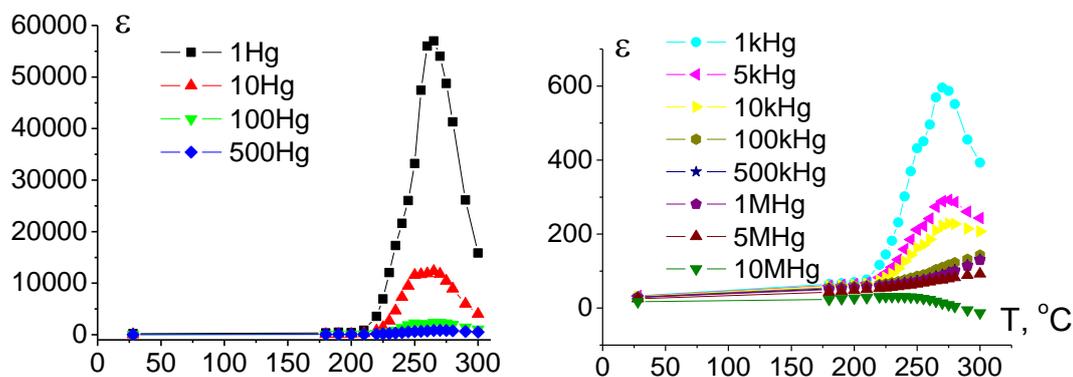


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики CBN28.

Таким образом, показано, что в отличие от аналогичных монокристаллов [2], керамика CBN28 обладает релаксорными свойствами.

1. M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. *J. Crystal Growth* **240**, 1 (2002).
2. О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz *Физика твердого тела* **56**, 1763 (2014).
3. Y.J. Qi, C.J. Lu, J. Zhu, X.B. Chen, H.L. Song, H.J. Zhang, X.G. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082904 (2005).
4. L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).

Время задержки фазового перехода в полярную фазу в релаксорах: влияние частоты

Т.С. Шапошникова¹, С.А. Мигачев¹, А.О. Чибирев^{1,2}, Р.Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия
e-mail: t_shap@kfti.knc.ru

²Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Релаксорные сегнетоэлектрики интенсивно исследовались с конца 70-х годов. Отличительными признаками релаксоров являются сильно размытый максимум в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, смещение этого максимума в сторону более высоких температур с ростом частоты измерительного поля и сильная частотная зависимость диэлектрической проницаемости на низких частотах. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что свойства низкотемпературной фазы зависят от предыстории образцов, поэтому в низкотемпературной фазе наблюдается неэргодическое поведение [1]. После охлаждения в нулевом поле под действием приложенного электрического поля наблюдается переход к однородному полярному состоянию в низкотемпературной фазе. Такой фазовый переход наблюдается в [1] после того, как прошло достаточно большое время задержки с момента включения поля. Ранее были установлены зависимости времени задержки фазового перехода t_0 от температуры T и внешнего электрического поля E . Наблюдаемые закономерности обсуждались с использованием подхода [2], развитого на основе модели диффузного фазового перехода в системе с дефектами [3]. Было показано, что в рамках этого подхода можно объяснить задержку фазового перехода в полярной фазе в релаксорах, если учитывать динамику электронной системы [2]. Для изучения свойств релаксоров исследовалось влияние освещения на время задержки фазового перехода t_0 в полярную фазу в монокристалле магнониобата свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и в образцах прозрачной керамики цирконата титаната свинца и лантана.

В представленной работе исследуется зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллического образца магнониобата свинца с ориентацией [110] на различных частотах от времени после режима охлаждения в нулевом поле. Измерения были выполнены с момента приложения электрического поля до момента перехода образца в однородно поляризованное состояние. Время задержки фазового перехода t_0 было измерено для разных температур и приложенного электрического поля на различных частотах. Таким образом, время задержки фазового перехода из стеклообразного в индуцированное полем сегнетоэлектрическое состояние было определено для резкого изменения диэлектрической проницаемости при нескольких температурах в монокристалле магнониобата свинца в условиях без освещения и в условиях ультрафиолетового освещения. В случае ультрафиолетового освещения время задержки становится в несколько раз короче, и соответствующим образом изменяется частотная зависимость диэлектрической проницаемости.

1. E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
2. R.F. Mamin, R. Blinc, *Physics of the Solid State* **45**, 942 (2003).
3. R.F. Mamin, *Physics of the Solid State* **43**, 13141319 (2001).

Влияние добавки висмута на размытие фазового перехода в сегнетоэлектрической керамике $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$

И.И. Попов, С.А. Гриднев

Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия
e-mail: popovich_yano@mail.ru

На частоте 1 кГц исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в сегнетоэлектрическом твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Bi_xTiO_{3-1,5x}(VA)_{0,5x}$, где $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$ и $0,12$. Установлено, что увеличение концентрации Bi приводит к смещению температуры максимума ϵ в сторону более низких температур, снижению высоты максимума ϵ и размытию фазового перехода (Рис. 1).

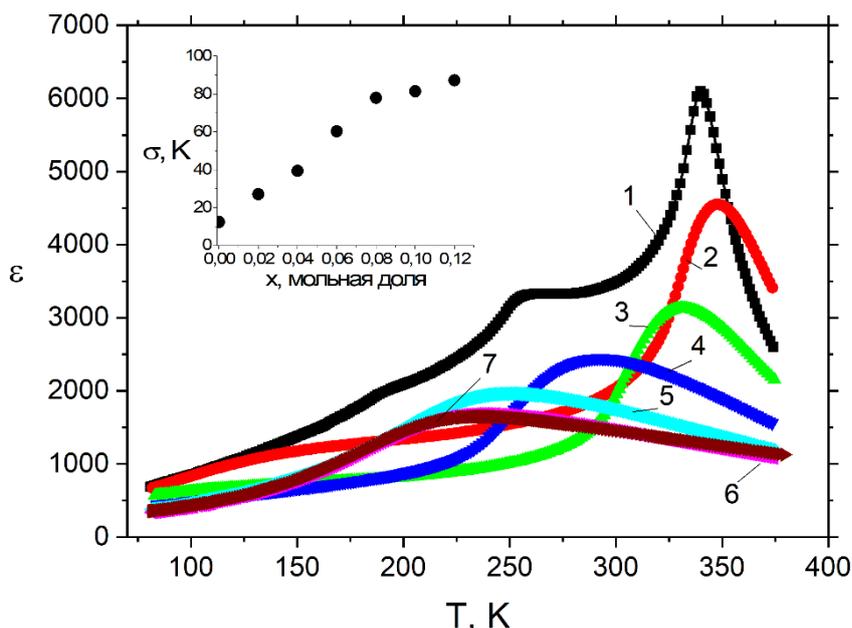


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твёрдого раствора $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Bi_xTiO_{3-1,5x}(VA)_{0,5x}$, измеренные на частоте 1 кГц, при разных значениях x : 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,06; 5 – 0,08; 6 – 0,1 и 7 – 0,12.

Уменьшение высоты максимума ϵ можно объяснить увеличением структурного разупорядочения, а размытие фазового перехода – увеличением неоднородности состава и образованием локальных полярных областей, имеющих разные температуры Кюри [1]. В рамках модели флуктуаций состава степень размытия фазового перехода характеризуется параметром размытия σ . На вставке рисунка 1 видно, что с ростом концентрации атомов висмута σ увеличивается, что обусловлено замещением атомов Ba и Sr атомами Bi и увеличением степени разупорядочения в узлах кристаллической решётки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания (проект № FZGM-2020-0007) и РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90148.

1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов и Н.К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Наука), 396 (1985).

Диэлектрическая управляемость твердых растворов с участием сегнетоэлектриков-релаксоров

М.В. Таланов

*Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: mvtalanov@gmail.com*

Диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрических материалов традиционно представляет интерес исследователей, поскольку изучение диэлектрического отклика в электрических полях (E) позволяет получать информацию о доменных процессах (переключение доменов, движение доменных стенок) и индуцированных фазовых переходах. Кроме того, величина коэффициента диэлектрической управляемости ($K = 100\% * (\epsilon_0 - \epsilon(E)) / \epsilon_0$; где ϵ_0 и $\epsilon(E)$ – относительная диэлектрическая проницаемость при $E = 0$ и при $E \neq 0$, соответственно) является одним из ключевых параметров, необходимых для применения сегнетоэлектрических материалов в перестраиваемых устройствах [1, 2]. Твердые растворы с участием сегнетоэлектриков-релаксоров характеризуются сложной неоднородной на наномасштабе доменной структурой, процессы перестроения, которой отражаются на зависимостях $\epsilon(E)$ [3]. Кроме того, при изменении концентрации компонентов твердого раствора или под влиянием внешнего электрического поля возможны переходы между различными полярными состояниями (нормальный сегнетоэлектрик, параэлектрик, эргодические релаксор и т.д.), что также влияет на характер проявления диэлектрических свойств [3, 4]. В работе нами приведены результаты исследования твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров в электрических полях, в частности установлены особенности диэлектрического отклика при переходе между нормальным сегнетоэлектриком и сегнетоэлектриком-релаксором.

В качестве объекта исследования выступили керамики многокомпонентной системы на основе сегнетоэлектриков-релаксоров $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, а также классического сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ [5]. Измерение зависимостей $\epsilon(E)$ неполяризованных образцов было выполнено при комнатной температуре в диапазоне частот 0.1-100 кГц на стенде, включающем Agilent 4263B LCR-meter. Величина E изменялась ступенчато в диапазоне ± 20 кВ/см.

В результате исследования обнаружена трансформация формы $\epsilon(E)$ зависимостей при увеличении концентрации $PbTiO_3$ и переходе в нормальное сегнетоэлектрическое состояние. Выявлена корреляция параметров диэлектрического отклика с положением границ полярных состояний на фазовой диаграмме, построенной по результатам рентгенофазового анализа и диэлектрической спектроскопии. Показано, что изучение диэлектрической нелинейности позволяет уточнить положение границы между нормальным сегнетоэлектриком и сегнетоэлектриком-релаксором. Выделены перспективные для практического применения керамики с $\epsilon_0 \sim 16500$ и $K > 90\%$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032) на оборудовании Центра коллективного пользования научно-исследовательского института физики ЮФУ.

1. A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, *J. Electroceram* **11**, 5 (2003).
2. L.B. Kong, S. Li, T.S. Zhang, J.W. Zhai, F.Y.C. Boey, J. Mad, *Prog. Mater. Sci.* **55**, 840 (2010).
3. D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T.R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **85**, 1080 (1999).
4. A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
5. M.V. Talanov, A.A. Bokov, M.A. Marakhovsky, *Acta Mater.* **193**, 40 (2020).

Влияние примеси тулия на диэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция

А.И. Щеглова¹, Л.И. Ивлева², И.Л. Кислова¹, О.Н. Сергеева¹, Е.В. Барabanова¹

¹Тверской государственной университет, 170000 Тверь, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия
e-mail: sheglova.anastasiya2014@yandex.ru

В работе исследованы диэлектрические свойства образцов монокристаллов ниобата бария стронция (SBN:61), легированных примесью тулия с концентрациями 0.5, 1.0 и 2.0 вес.% Tm_2O_3 . Исследования диэлектрической спектроскопии проводились при комнатной температуре в диапазоне частот от 10 до 10^7 Гц. Установлено, что в образцах SBN:0.5% Tm_2O_3 величина диэлектрической проницаемости (ϵ) практически не отличается от значений ϵ в беспримесных кристаллах. При увеличении концентрации примеси Tm величина ϵ заметно увеличивается на низких частотах, в частности – в два раза в образцах SBN:1% Tm_2O_3 и в три раза в образцах SBN:2% Tm_2O_3 по сравнению с беспримесными кристаллами (Рис. 1).

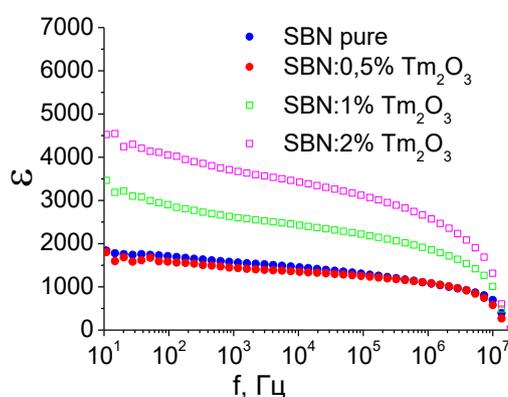


Рисунок 1. Дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов SBN беспримесных и с примесями тулия.

Исследована динамика петель диэлектрического гистерезиса на образцах полярного среза кристаллов SBN в переменных электрических полях величиной до 6 кВ/см с частотой 50 Гц при комнатной температуре. Обнаружено, что у беспримесных образцов и образцов с примесями тулия 0.5% и 1% петля диэлектрического гистерезиса имеет вид, характерный для насыщенных петель, в полях приблизительно равных 4,4 кВ/см. В кристалле SBN:2% Tm_2O_3 петля имеет перетяжки, что свидетельствует о возможном наличии антисегнетоэлектрической фазы. При напряженностях электрического поля, превышающих 4,4 кВ/см, происходит трансформация петли. При неизменном значении внешнего поля во всех образцах наблюдается резкий рост величины поляризации и уменьшение коэрцитивного поля в течение 1-2 минут.

Таблица 1. Величины коэрцитивного поля и поляризации для исследованных образцов.

Образцы	Коэрцитивное поле, кВ/см	Поляризация, мкКл/см ²
SBN:0.5% Tm_2O_3	1,60	22
SBN:1% Tm_2O_3	1,30	30
SBN:2% Tm_2O_3	0,90	25

Величины коэрцитивного поля и поляризации с точностью до 5% приведены в таблице. При уменьшении электрического поля, петля сохраняется длительное время в исходном виде, вплоть до напряженности, равной 2,6 кВ/см. Дальнейшее уменьшение поля вызывает быстрое (в течение нескольких секунд) вырождение петли в частную.

Исследование размытого фазового перехода в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ вблизи ромбоэдрической-псевдокубической фазовой границы

А.С. Абрамов¹, Д.О. Аликин^{1,2}, В.А. Сафина¹, А. Желудкевич³, Д. Желудкевич³,
А. Pakalniškis⁴, R. Skaudžius⁴, В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,2}, Д. Карпинский^{3,5}

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: alexander.abramov@urfu.ru

²Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal

³Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

⁴Institute of Chemistry, Vilnius University, Vilnius, Lithuania

⁵Nanoceramics Spolka Akcyjna, Wroclaw, Poland

Одной из перспективных систем бесвинцовых пьезоэлектрических керамик являются керамики на основе феррита висмута. Феррит висмута (BiFeO_3) в виде тонких пленок обладает высокими значениями спонтанной поляризации [1]. Однако, в форме объемной керамики материал термодинамически нестабилен в диапазоне температур синтеза от 700 до 900°C, что приводит к наличию вторичных фаз и структурных дефектов, стимулирующих значительный ток утечки [2]. Одним из способов снижения термодинамической нестабильности фазового состава BiFeO_3 является химическое замещение ионов в А- и В-положениях решетки, например, путем изготовления твердого раствора со стабильными перовскитами, такими как титанат бария BaTiO_3 [3].

В этой работе были исследованы твердые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}(x)\text{BaTiO}_3$, изготовленные твердофазным [4] и золь-гель [5] синтезами. Кристаллическая структура и функциональные свойства полученных твердых растворов исследовались на границе ромбоэдрической и псевдокубической фаз ($0,2 < x < 0,4$) в диапазоне температур. Рентгеноструктурный анализ и диэлектрическая спектроскопия показали наличие фазового перехода в диапазоне температур от 100 до 200° С в зависимости от доли BaTiO_3 . Размытый максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости и зависимость температуры максимума от частоты характерна для релаксорных сегнетоэлектриков. Визуализация распределения пьезоэлектрического отклика в зернах керамики подтвердила наличие типичного для релаксоров уменьшения размеров полярных включений и увеличения пьезоэлектрического отклика, независимо от метода синтеза и среднего размера зерен. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в области существования релаксорной фазы наблюдается увеличение ромбоэдрического искажения кристаллической решетки, непосредственно связанное с увеличением электромеханического отклика. Таким образом, продемонстрирована возможность химического контроля релаксорного состояния в твердом растворе $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}(x)\text{BaTiO}_3$, за счёт изменения концентрации BaTiO_3 , что выглядит привлекательной стратегией для управления электромеханическими свойствами твердых растворов с размытым фазовым переходом.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-52-04015) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № F19RM-008).

1. J. Wang, J.B. Neaton, et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
2. T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, et al., *J Am Ceram Soc.* **97**, 1993 (2014).
3. D. Wang, G. Wang, et al., *J. Adv. Dielect.* **8**, 1830004 (2018).
4. D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, et al., *Nanomaterials* **10**, 801 (2020).

**Фазовый состав и характеристики керамики твердых растворов
тройной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$
($0.1 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.025$)**

Н.А. Болдырев, Е.И. Ситало, Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: nboldyrev@sfnedu.ru*

Мультиферроики (материалы с сосуществующими электрическими, магнитными или упругими упорядочениями) в настоящее время являются одними из наиболее интенсивно изучаемых объектов в материаловедении благодаря широкому спектру их возможных применений [1,2]. Феррит висмута (BiFeO_3 , BF) и феррониобат свинца ($\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, PFN), являются представителями этого класса материалов и в настоящее время рассматривается в качестве основы для многих магнитоэлектрических структур. Однако их широкое использование ограничено рядом факторами. Для феррита висмута это сложность получения BF в однофазном состоянии и чрезвычайно высокое коэрцитивное поле (E_c), необходимое для переориентации сегнетоэлектрических доменов. Кроме того, как PFN, так и BF характеризуются повышенной электропроводностью, обусловленной наличием в их структуре ионов переменной валентности ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) и кислородных вакансий. Тем не менее создание твердых растворов (ТР) на основе BF и PFN позволяет стабилизировать структуру и улучшить свойства данных мультиферроиков. Так, например, в ТР на основе тройной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ получилось снизить проводимость и добиться относительно высокого пьезоэлектрического отклика [3]. Данная работа представляет собой продолжение наших исследований этой тройной системы [4] и посвящена установлению закономерностей формирования микроструктуры и диэлектрических откликов керамик из области фазовой диаграммы с высоким содержанием PFN.

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы керамики ТР тройной системы $(0,5-x)\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.025$). При помощи рентгенографических исследований установлено, что при $0.10 \leq x \leq 0.15$ объекты имеют кубическую (К) кристаллическую структуру, содержащую кластеры с тетрагональной (Т) симметрией, а при $x = 0.175, 0.20$ формируется морфотропная область с сосуществующими Т и К фазами. Исследование диэлектрических характеристик выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров. У ряда образцов удалось зафиксировать высокие и стабильные по времени пьезоэлектрические отклики. Максимальные значения пьезомодуля, измеренного квазистатическим методом, наблюдались в образце $0.3\text{BF-}0.5\text{PFN-}0.2\text{PT}$ ($d_{33} \sim 260$ пКл/Н). Полученные данные целесообразно использовать при разработке новых материалов на основе мультиферроиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание Минобрнауки России научный проект № 0852-2020-0032 (№ БА30110/20-3-07ИФ)).

1. J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062510 (2006).
2. W.A.Borders, H. Akima, S. Fukami, S. Moriya, S. Kurihara, Y. Horio, S. Sato, H. Ohno, *Appl. Phys. Exp.* **10**, 013007, (2008).
3. D. Pang, C. He, S. Han, S. Pan, X. Long, H. Taylor, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 2033 (2015).
4. N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, A.V. Nazarenko, A.A. Bokov, L.A. Reznichenko, A.G. Rudskaya, E.I. Panchenko, *Ceram. Int.* **45**(12), 14768 (2019).

Структурные изменения в системе BiFeO_3 при замещении Bi на La

С.Х. Гаджимагомедов^{1*}, А.Э. Рабаданова¹, Н.М.-Р. Алиханов^{1,2}, Р.М. Эмиров¹,
 Д.К. Палчаев¹, М.Х. Рабаданов¹, Ж.Х. Мурлиева¹, М.Х. Гаджиев³, П.М. Сайпулаев¹,
 М.В. Ильичев³

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет имени», 367000 Махачкала, Россия
 e-mail: darkusch@mail.ru

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, 367030 Махачкала, Россия

³Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Изготовлены из нанопорошков наноструктурированные керамики состава BiFeO_3 при замещениях Bi на La (от 0 до 20%). Нанопорошки синтезировались золь-гель методом согласно рекомендациям [1]. Термообработка всех порошков проводилась при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, а спекание керамик – при $\sim 600^\circ\text{C}$. На Рисунке 1 представлены зависимости параметров решетки и средний размер кристаллитов ($\langle D \rangle$) от содержания La. Керамика состава BiFeO_3 содержит менее 5% примесных фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), количество которых уже при 5% замещении La уменьшается до нуля. С ростом содержания La параметр a уменьшается, а параметр c проходит через максимум при $x = 0.1$. Такое поведение обеспечил процесс наноструктурирования образцов.

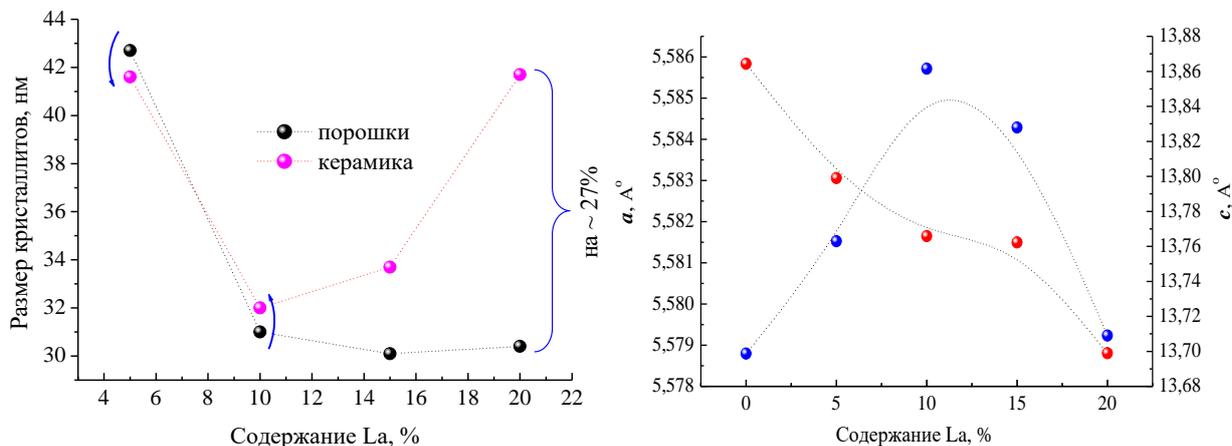


Рисунок 1. Размер $\langle D \rangle$ для порошков и керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2), параметры решетки керамик от содержания La (в %).

При увеличении содержания La до 10% размер кристаллитов $\langle D \rangle$ уменьшается, как и для порошков, так и для керамик. Однако при дальнейшем увеличении содержания La для порошков он продолжает уменьшаться незначительно, а для керамик растет (рис. 1, разница составляет $\sim 27\%$).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-08-00242А, частично ГЗ FZNZ-2020-0002 и проектом «УМНИК» 14057ГУ/2019.

1. Н.М. Алиханов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева и др., Патент № 2641203 (16.01.2018).

Фазообразование в многокомпонентной системе на основе мультиферроика BiFeO_3

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

Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kate93g@mail.ru

Мультиферроики – это материалы, которые демонстрируют как магнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочения, а также эффекты, возникающие при одновременном существовании остаточных намагниченности и электрической поляризации [1]. Такие материалы широко исследуются в последние десятилетия и считаются очень перспективными с точки зрения передовых применений, таких как хранение данных высокой плотности, детектирование сверхтонких магнитных полей, спинтроника [2]. Одним из наиболее изучаемых мультиферроиков является BiFeO_3 , который обладает высокими значениями температур антиферромагнитного ($T_N = 653 \text{ K}$) и сегнетоэлектрического переходов ($T_C = 1103 \text{ K}$), и является наиболее популярным компонентом для конструирования мультиферроидных систем [3].

В данной работе представлен анализ фазообразования в многокомпонентной системе твердых растворов (ТР) $(1-x) \text{BiFeO}_3 - x \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - x \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при $x = 0,025- 0,25$ с шагом $\Delta x = 0,025$. ТР были приготовлены в виде керамики с использованием следующих материалов: Bi_2O_3 (99.9%), Fe_2O_3 (99.9%), PbO (98%), WO_3 (99.99%), Nb_2O_5 (98%) двухстадийным твердофазным синтезом. Оптимальные условия синтеза и спекания подбирались на основе повышения относительной плотности и отсутствия примесей. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН 3.0 (CoK_α – излучение, фокусировка по Брэггу – Брентано). Плотность спеченной керамики определяли стандартным методом гидростатического взвешивания в октане. В процессе синтеза для ряда образцов была применена механоактивация (МА). МА осуществлялась в планетарной мельнице АГО-2 в спиртовой среде с использованием помольных шаров из ZrO_2 легированного Y_2O_3 (скорость вращения барабанов 1800 об/мин) в течение 15 мин.

В работе установлено, что все объекты имеют структуру типа перовскита и не содержат посторонних фаз. За исключением состава с $x = 0,025$, в котором присутствуют линии рутинных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{40}$. От указанных примесей не удастся избавиться ни варьированием режимов спекания, ни даже применением МА, что может свидетельствовать об их термодинамической стабильности по отношению к основному продукту в достаточно широком температурном интервале при x ниже 0.025.

Также в системе наблюдается минимум на зависимости относительной плотности от концентрации компонентов при $x = 0,075$ и $x = 0.100$, что может быть связано с механизмом формирования микроструктуры за счет образования в системе жидкой фазы [4]. В работе также показано, что применение МА позволяет значительно повысить плотность керамики.

В докладе будут отражены результаты влияния фазообразования на формирование структуры, микроструктурных параметров, а также диэлектрических свойств ТР системы $(1-x) \text{BiFeO}_3 - x \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - x \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 19-32-90099 при использовании оборудования Центра коллективного пользования НИИ физики ЮФУ.

1. N.A. Spaldin, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).
2. W. Kleemann, P. Borisov, S. Bedanta, V.V. Shvartsman, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Control.* **57**, 2228 (2010).
3. G.L. Yuan, S.W. Or, Y.P. Wang, Z.G. Liu, J.M. Liu, *Solid State Commun.* **138**, 76 (2006).
4. J. Ma, W. Ma, Q. Li, X. Meng, B. Niu, Ya. Guo, *J Mater Sci: Mater Electron.* **11**, (2012).

Потенциальный мультиферроизм в ромбических фтороперовскитахР.М. Дубровин¹, Л.Н. Алябьева², Р.В. Писарев¹¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dubrovin@mail.ioffe.ru²Лаборатория терагерцовой спектроскопии, МФТИ, 141701 Долгопрудный, Россия

Представлены результаты экспериментального исследования динамики решетки магнитных кубических и ромбических фтороперовскитов. Показано что в ромбических $Pnma$ фтороперовскитах может реализоваться сегнетоэлектрическая неустойчивость геометрической природы, что подтверждает теоретические предсказания.

Перовскиты, в первую очередь оксиды, проявляют поразительное разнообразие физических явлений, таких как сегнетоэлектричество, мультиферроизм, гигантское магнитосопротивление и другие, обладающих широким практическим применением. Одной из причин этого является неустойчивость кубических перовскитов по отношению к структурным искажениям, что приводит к богатой фазовой диаграмме со множеством фазовых переходов. Однако подавляющее большинство перовскитов кристаллизуются в ромбическую неполярную группу $Pnma$ и не являются сегнетоэлектриками. При этом, существование сегнетоэлектриков и мультиферроиков среди перовскитов должно рассматриваться как исключение, поскольку требуется сильная гибридизация между анионами O^{2-} и стереохимически активными неподеленными электронными парами катионов Pb^{2+} , Bi^{3+} или сегнетоэлектрически активным ионом Ti^{4+} .

В отличие от перовскитов оксидов, нет ни одного фтороперовскита, являющегося сегнетоэлектриком или мультиферроиком. Тем не менее, недавние расчеты из первых принципов предсказывают возможность реализации сегнетоэлектрической неустойчивости геометрической природы в кубической фазе ромбических $Pnma$ фтороперовскитов [1], а также перовскитов оксидов [2], коррелирующей с толеранс-фактором Голдшмидта t . В ромбической фазе данная неустойчивость полностью подавлена смещениями катионов совместно с поворотами октаэдров. Однако в случае ромбических $Pnma$ перовскитов с малыми значениями t могут наблюдаться некоторые проявления предсказанной сегнетоэлектрической неустойчивости.

В данной работе мы показываем, что ромбический $Pnma$ фтороперовскит $NaMnF_3$ с наименьшим значением $t = 0.78$ является потенциальным мультиферроиком, в котором потенциальное сегнетоэлектричество сосуществует, а также взаимодействует с антиферромагнитной подсистемой [3]. Кроме этого, рассмотрены особенности динамики решетки нескольких магнитных кубических и ромбических фтороперовскитов [4].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 19-02-00457 и РНФ 19-72-00055.

1. A.C. Garcia-Castro, et al., *Phys. Rev. B* **89**, 104107 (2014).
2. N.A. Benedek, C.J. Fennie, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13339 (2013).
3. R.M. Dubrovin, et al., *Phys. Rev. B* **101**, 180403(R) (2020).
4. R.M. Dubrovin, et al., *Phys. Rev. B* **100**, 024429 (2019).

Получение и свойства мультиферроика 0.5BFO–0.5PFN

К.М. Жидель¹, А.В. Павленко^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: karinagidele@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии Наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

В настоящее время мультиферроики, демонстрирующие в широком диапазоне температур одновременно сегнетоэлектрические, ферро- и антиферромагнитные свойства, представляют огромный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Тонкие пленки на основе мультиферроидных материалов широко используются в наноэлектронике, сенсорных системах и телекоммуникации. Одним из таких материалов является твердый раствор $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (0.5BFO-0.5PFN). В данной работе мы представили результаты исследований структуры и свойств поликристаллических пленок высокотемпературного мультиферроика $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.

Многослойные пленки были выращены методом ВЧ-катодного распыления мишени состава 0.5BFO-0.5PFN в атмосфере кислорода при давлении ~ 0.5 Тр на подложках Si *p*-типа ориентации (001), на которые предварительно был осажден слой SrTiO_3 . Напыление дополнительного слоя титаната стронция необходимо для предотвращения влияния примесной фазы пироклора на функциональные слои структуры. Структурное совершенство пленок, периоды элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались методом рентгеновской дифракции на «ДРОН-4-07» ($\theta/2\theta$, $\text{CuK}\alpha$ - излучение). Эллипсометрические параметры измерялись с помощью спектрального комплекса (ЭЛЛИПС-1991) на основе статической измерительной схемы в диапазоне длин волн 350–1000 нм. Диэлектрические измерения пленочных структур (зависимости $\epsilon''(\omega)$) осуществлялись с помощью анализатора TF Analyzer 2000, снабженного модулем «FE». Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$ производили на автоматическом измерительном стенде на базе LCR-метра Agilent E4980A и терморегулятора Варта ТП703.

Установлено, что полученные пленки являются однофазными, поликристаллическими с текстурой в направлении 001. Периоды элементарной ячейки в тетрагональном приближении составили $c = 4.005 \pm 0.001$ Å; $a = 3.995 \pm 0.001$ Å. Посторонних фаз не обнаружено. В высокотемпературной области спецификой зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ является наличие двух частотно-зависимых максимумов. Первый максимум $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и предшествующий ему максимум $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ являются типичными для релаксоров. Характерной особенностью зависимостей $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ является быстрый рост ϵ''/ϵ_0 при температурах, повышающихся по мере увеличения f . Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что имеющие место аномалии $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ при $T = 100\text{--}250$ °С связаны с фазовым переходом сегнетоэлектрик–релаксор \rightarrow параэлектрик. Подобранная оптическая модель гетероструктуры 0.5BFO-0.5PFN/ SrTiO_3 /Si(001) позволила добиться хорошего совпадения с экспериментальными данными по спектральным характеристикам ψ и Δ , и определить оптические параметры слоев.

Использовано оборудование ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)».

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)).

Гамма-резонансные исследования сегнетоэлектрика LiNbO_3 , имплантированного ионами железа

А.Л. Зиннатуллин¹, Р.И. Хайбуллин², Ф.Г. Вагизов¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия
e-mail: almaz.zinnatullin@gmail.com

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия

Магнитоэлектрические явления и материалы, проявляющие магнитоэлектрические свойства, - мультиферроики являются одними из наиболее популярных направлений исследований в современной физике конденсированных сред. Связано это с тем, что на основе таких свойств предполагается создание новых многофункциональных устройств, где с помощью магнитного поля возможно управлять электрической поляризацией (прямой магнитоэлектрический эффект), а с помощью электрического поля – магнитным моментом (обратный магнитоэлектрический эффект). Однако число однофазных мультиферроиков весьма ограничено. Использование композитных материалов на основе ферромагнитных и сегнетоэлектрических соединений может стать решением этой проблемы. В них магнитоэлектрический эффект достигается благодаря магнитострикции и пьезоэффекту в соответствующих фазах и переносу механической деформации через их взаимный интерфейс. Одним из вариантов реализации таких композитов являются так называемые системы «0-3», где в объем сегнетоэлектрика вводятся изолированные ферромагнитные частицы или наоборот. К примеру, были продемонстрированы магнитоэлектрические свойства композитов на основе сегнетоэлектриков BaTiO_3 , BiFeO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ и др. и ферритов CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 и др. [1, 2]. Продолжается поиск новых подобных материалов и методов для их создания.

Одним из возможных методов внедрения частиц одного сорта в объем другого является ионная имплантация с высокой дозой. Действительно, при высокодозном облучении может происходить синтез наночастиц из вносимой примеси [3]. Стоит заметить, что метод ионной имплантации позволяет точно контролировать количество вводимой примеси, их химическую чистоту, а также модифицировать только лишь приповерхностный слой облучаемого соединения, создавая таким образом нанокompозитный материал [4].

В данной работе мы сообщаем результаты исследования монокристаллической подложки ниобата лития (LiNbO_3), имплантированного ионами железа (обогащенного изотопом ^{57}Fe до 40 %) с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см². Глубина модифицированного слоя оценивается в ~ 60 нм. Показано, что в результате имплантации ионов железа, ниобат лития проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Облученная поверхность ниобата лития изучалась методом мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов. Обнаружено, что в результате имплантации введенная примесь железа оказывается в разных валентных (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), а также в разных магнитных состояниях как упорядоченных, так и парамагнитных при комнатной температуре. Предполагается, что магнитоупорядоченная часть имплантированной примеси представляет собой наночастицы металлического железа ($\alpha\text{-Fe}$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90165.

1. J. Wang ed., *Multiferroic materials: properties, techniques, and applications* (CRC Press), 165 (2017).
2. B.D. Stojanovic ed., *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (Elsevier), 457 (2018).
3. N.I. Khalitov, V.F. Valeev, I.A. Faizrakhmanov et al., *Nucl Instrum Meth B* **331**, 163 (2014).
4. A.L. Zinnatullin, A.I. Gumarov, I.F. Gilmutdinov et al., *Applied Surface Science* **489**, 220 (2019).

Диэлектрические спектры мультиферроика YMnO_3 при малом замещении ионами меди

А.В. Назаренко¹, А.В. Павленко^{1,2}, Ю.И. Юрасов^{1,2}

¹ИОНЦ РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: nazarav@ssc-ras.ru

²Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

Методы диэлектрической спектроскопии уже более 40 лет широко применяются для изучения электрофизических свойств объектов и особенностей их реальной структуры. Их развитие в настоящее время является достаточно важной и актуальной задачей.

Манганит иттрия (YMnO_3) является низкотемпературным мультиферроиком с антиферромагнитным переходом при $T_N \approx 80$ К, который имеет высокую температуру Кюри $T_C \approx 900$ К [1, 2]. Интерес к этому объекту, в частности, обусловлен тем, что при комнатной температуре его можно получить как в виде ромбоэдра, так и перовскита. Причем изготовление твердых растворов на основе YMnO_3 помогает фиксировать эти фазы как по отдельности, так в виде морфотропного состояния.

В данной работе представлены результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при замещении ионами меди в концентрации $x = 0,15$. Легирование двухвалентными элементами часто приводит к частичному изменению валентности марганца, что приводит к возрастанию проводимости и сильной релаксации температурно-частотных зависимостей свойств. Изучать такие сложные дисперсионные диэлектрические спектры с помощью традиционных методов (модели Дебая, Коула-Коула, Девидсона-Коула, Гаврильяка-Негами) практически невозможно. Поэтому для описания была предложена другая модель, базирующаяся на модели Гаврильяка-Негами и позволяющая описать дисперсию комплексной проводимости [3, 4].

$$\gamma^* = \gamma_\infty + \frac{\gamma_s - \gamma_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})} + \varepsilon''_\infty \omega \varepsilon_0 + i\varepsilon'_\infty \omega \varepsilon_0 \quad (1)$$

где $\gamma^* = \gamma' + i\gamma''$ – комплексная проводимость; γ_s и γ_∞ – значения проводимости при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ соответственно; ε_∞' и ε_∞'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости при $\omega \rightarrow \infty$; ε_0 – электрическая постоянная; $\alpha = \frac{kT}{E_a} \ln Q_\infty$ – параметр температурно-частотного распределения диэлектрических потерь (Q_∞ – добротность при $\omega \rightarrow \infty$); τ – наиболее вероятное время релаксации.

Ранее проведенные исследования твердых растворов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ показали, что малое легирование медью ($x \leq 0,15$) приводит к стабилизации гексагональной фазы, причем $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ образуется практически без примесей [5]. Подробные результаты изучения рентгеноструктурного анализа, а также микроструктуры представлены в [5, 6].

На Рисунке 1 приведены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ керамики $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ в интервале температур $T = 26-400^\circ\text{C}$ и частотном диапазоне $f = 10^2-10^5$ Гц. Величины построены в логарифмическом масштабе.

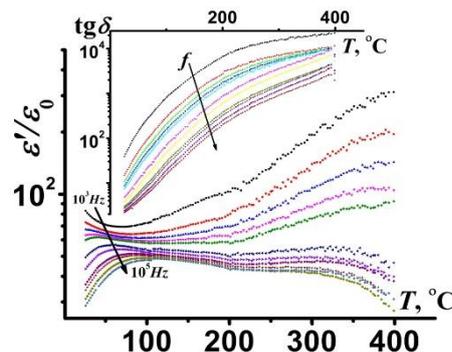


Рисунок 1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ керамики $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ на различных частотах.

При комнатной температуре керамика характеризовалась невысокими значениями относительной диэлектрической проницаемости (40-80) и высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь (до 5). При дальнейшем изучении были построены частотные «разрезы» $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ при комнатной температуре (Рис. 2а). Далее была проведена обработка с помощью формулы (1). Для этого из экспериментальных данных были рассчитаны значения действительной и мнимой частей комплексной проводимости, а также добротности на высоких частотах (Q_∞). При аппроксимации было найдено значение энергии активации E_a , отвечающей модели (1), и рассчитано соответствующее время релаксации (τ).

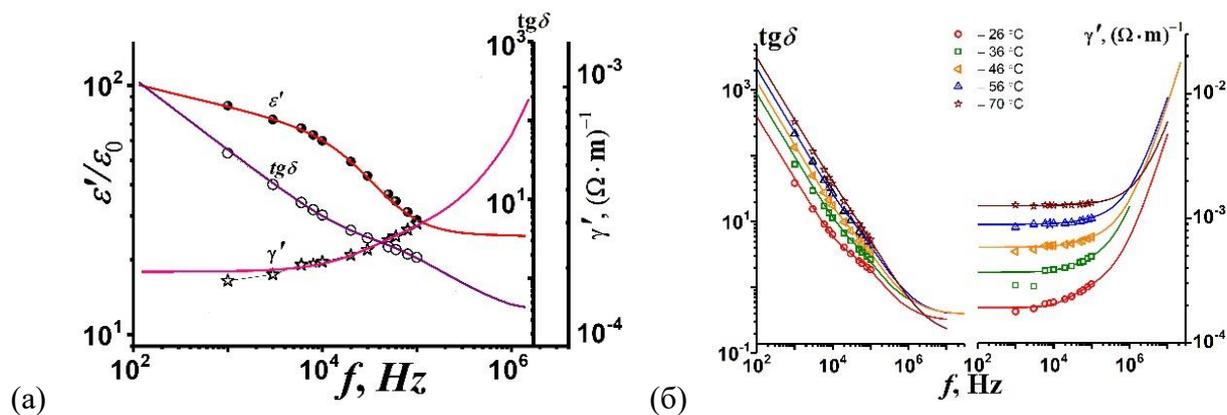


Рисунок 2. Частотные зависимости свойств керамики $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$: **а** – $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\gamma'(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ при комнатной температуре; **б** – динамика $\gamma'(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ на различных температурах.

Видно, что модель практически полностью описала полученные экспериментальные точки. Для проверки были построены и обработаны частотные «срезы» на других температурах с получением аналогичных результатов (Рис. 2б). Видно, что с увеличением температуры аппроксимация имела все большую сходимость. Сводные данные используемых экспериментальных и полученных в процессе аппроксимации значений ключевых величин приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения ключевых величин.

T, °C	α	$\tau, 10^{-6} \text{ c}$	$E_a, \text{ эВ}$
26	0,08	5,30	0,364
36	0,07	5,10	0,335
46	0,07	5,00	0,349
56	0,07	4,80	0,383
70	0,14	4,50	0,359

Таким образом можно заключить, что модель (1) описания диэлектрических спектров, записанная для комплексной проводимости может применяться в случае высокопроводящих керамик, например, таких как твердые растворы керамики мультиферроика $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.

1. T. Lonkai, D.G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R.W.A. Hendrix, D.M. Tobben, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **69**(13), 134108 (2004).
2. Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**(4), 2623 (1997).
3. Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко, *Наука Юга России* **14**(4), 35 (2018).
4. Y.I. Yurasov, A.V. Nazarenko, *J. Adv. Diel.* **10**(1,2), 2060006 (2020).
5. A.V. Nazarenko, A.V. Pavlenko, K.G. Abdulvakhidov, *Phys. Solid State* **63**(3), 492 (2021).
6. А.В. Назаренко, К.Г. Абдулвахидов, А.В. Павленко, *Наука Юга России* **15**(4), 12 (2019).

Влияние замещения ионов Mn ионами Co и Cu ($0.05 < x < 0.15$) в мультиферроике $Y\text{MnO}_3$

Д.И. Рудский¹, А.В. Назаренко², А.Р. Лебединская¹, Е.В. Олещенко¹, К.Г. Абдулвахидов³,
Ю.В. Кабиров⁴, Н.Б. Кофанова⁴, А.Г. Рудская⁴

¹Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²Южный научный центр Российской академии наук, 344010 Ростов-на-Дону, Россия

³Южный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

⁴Южный федеральный университет, физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: arudskaya@sfedu.ru

В соединениях ряда $Y\text{BO}_3$ ($B - \text{Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, In, Cu}$) обнаружены различные сочетания сегнетоэлектрических и магнитных свойств. $Y\text{MnO}_3$ отличается от других соединений $Y\text{BO}_3$ тем, что может быть либо гексагональным, либо перовскитовым в зависимости от условий приготовления.

Создание твердых растворов между $Y\text{MnO}_3$ и другими соединениями $Y\text{BO}_3$ может позволить варьировать структуры и свойства и в твердых растворах могут существовать особые точки концентраций компонентов, в составах которых могут иметь место переходы от одного типа структуры к другому (то есть реконструктивные фазовые переходы).

Целью данной работы являлось исследование возможности синтеза твердых растворов $Y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x < 0.3$. Внедрение ионов Co и Cu в подрешетку ионов Mn манганита иттрия интересно с точки зрения валентного состояния ионов Mn, которые могут находиться в состояниях от Mn^{2+} до Mn^{7+} . Таким образом, образование твердых растворов $Y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ может привести к появлению дополнительных свойств в мультиферроике $Y\text{MnO}_3$.

В рамках исследования рассматривались твердые растворы $Y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0; 0.10; 0.30$ и $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05; 0.10; 0.15$, приготовленные методом твердофазного синтеза из простых оксидов $Y_2\text{O}_3$, CoO , CuO и Mn_2O_3 качеством не ниже ч.д.а. согласно общей химической реакции с учетом стехиометрических коэффициентов m, n, p : $mY_2O_3 + nMn_2O_3 + p(\text{Co/Cu})O = Y(\text{Co/Cu})_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Стехиометрические смеси оксидов перемешивались в этиловом спирте в течение 1 часа, после чего брикетировались в таблетки диаметром 5 мм. Синтез $Y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ проводился при температуре обжига $T = 1150^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Синтез $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ проводился двойным обжигом при температурах $T_1 = 850^\circ\text{C}$ (3 ч.) и $T_2 = 1160^\circ\text{C}$ (2 ч.).

Для исследования структуры изготовленных объектов применялся метод рентгеноструктурного анализа с использованием настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER. Изучение микроструктуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 и 3D-сканирующем лазерном микроскопе Keyence VK-9700.

В результате были приготовлены твердые растворы системы $Y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0; 0.10; 0.30$ и $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05; 0.10; 0.15$. Выявлено, что в них формируется преимущественно гексагональная фаза. При исследовании микроструктуры в составах твердых растворов $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ обнаружены следы жидкой фазы в прослойках межзеренных границ. Для уточнения природы появления такой фазы необходимо провести дополнительные исследования элементного состава, а также свойств полученных объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).

Концентрационные фазовые изменения структур твердых растворов (1- x)BiFeO₃- x LaMnO₃ с $0.1 \leq x \leq 0.9$

А.А. Бабенко, Д.И. Рудский, А.Р. Лебединская, И.О. Краснякова, Ю.В. Кабиров,
Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская

Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: rudskiy@sfedu.ru

Твердые растворы на основе классического мультиферроика BiFeO₃ и ферроика LaMnO₃ представляют интерес благодаря тому, что в них можно ожидать сочетание одновременно сегнетоэлектрических, магнитных и свойств колоссальной магнеторезистивности [1-6].

Составы твердых растворов (1- x)BiFeO₃ – x LaMnO₃ с $0.1 \leq x \leq 0.9$ и шагом $\Delta x = 0.1$ приготовлены из соединений BiFeO₃ и LaMnO₃, предварительно отожженных в течении 4-х часов при температурах $T = 580$ °С и $T = 900$ °С, соответственно. В качестве исходных реактивов использовались простые оксиды висмута (Bi₂O₃), железа (Fe₂O₃), марганца (Mn₂O₃) и лантана (La₂O₃) квалификации не хуже «ч.д.а.». Окончательный твердофазный синтез стехиометрических составов (1- x)BiFeO₃ – x LaMnO₃ проведен последовательным отжигом образцов при температурах $T_1 = 850$ °С (4 часа) и $T_2 = 1100$ °С (4 часа).

Структурные исследования всех образцов проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение). Регистрация дифракционных профилей проводилась в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 60$ град в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульса в каждой точке $\tau = 2$ с. Обработка рентгendifракционных профилей проводилась с использованием компьютерной программы PowderCell 2.3

После отжига при $T_1 = 850$ °С в составах с $x < 0.3$ при комнатной температуре наблюдается ромбоэдрическая фаза $R3c$, характерная для BiFeO₃, в интервале концентраций $0.3 \leq x \leq 0.6$ – кубическая $Pm-3m$ фаза и при $0.7 \leq x \leq 0.9$ – ромбоэдрическая фаза $R-3c$. Фазы $Pm-3m$ и $R-3c$ характерны для LaMnO₃.

После отжига при более высокой температуре $T_2 = 1100$ °С между ромбоэдрической $R3c$ и кубической $Pm-3m$ фазами наблюдается узкая область (при $x = 0.2$) тетрагональной фазы $P4mm$, подобной PbTiO₃.

Предварительные результаты структурных исследований показывают, что объемы подъячеек состава ABO_3 уменьшаются с увеличением концентраций ионов La и ионов Mn.

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. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
2. N.A. Spaldin, *Science* **309**, 391 (2005).
3. N.A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104** (29) 6694, 6709 (2000).
4. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
5. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, *Nature Mater.* **5**, 823 (2006).
6. J. Wu, Zh. Shi, J. Xu, N. Li, Zh. Zheng, H. Geng, Zh. Xie, L. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 122903 (2012).

Структура и магнитные свойства мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

С.А. Садыков¹, Н.М-Р. Алиханов^{1,2}, С.Х. Гаджимагомедов¹, С.Н. Каллаев², Р.М. Эмиров¹,
М.В. Ильичев³

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», 367000 Махачкала, Россия
e-mail: ssadyk@yandex.ru

²ФГБУН "Институт физики им. Х.И. Амирханова" ДФИЦ РАН, 367015 Махачкала, Россия

³Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Наноструктурированные порошки состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) были получены методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [1]. Рентгеноструктурный анализ показал формирование в составе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$, наряду с ромбоэдрической $R3c$ фазой, орторомбической $Pbam$ фазы. Установлено, что рост концентрации самария в диапазоне от 0 до 0.2 приводит к последовательным структурным фазовым переходам $R3c \rightarrow R3c+Pbam \rightarrow Pbam+Pnma \rightarrow Pnma$.

На рисунке 1а приведены петли магнитного гистерезиса ($M - H$) составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, измеренные до 20 кОе. Видно, что намагниченность M_s при 20 кОе, остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила H_c постепенно увеличивались в образцах, замещенных Sm, с наибольшими значениями для $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ (Рис. 1б). Дальнейшее увеличение концентрации Sm привело к уменьшению значений наблюдаемых параметров, причем для образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{FeO}_3$ значения M_s , M_r и H_c меньше, чем для исходного BiFeO_3 .

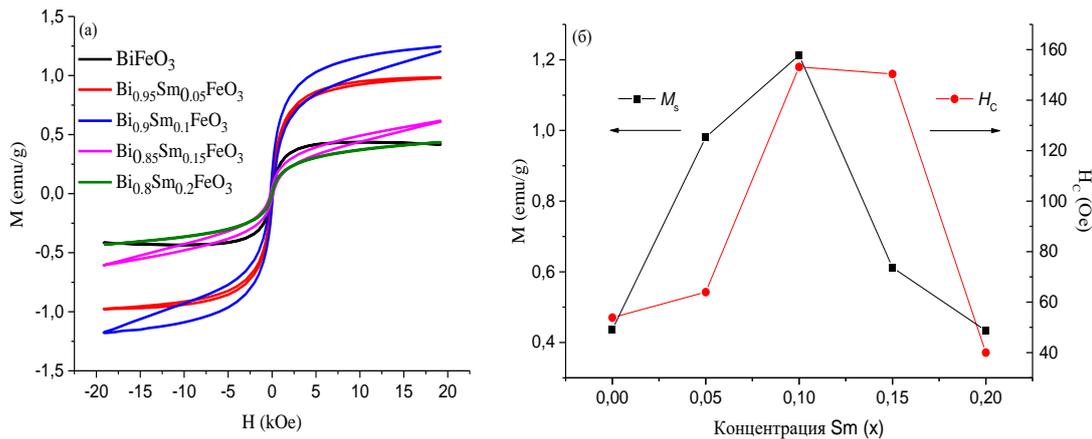


Рисунок 1. а) Зависимости: $M-H$ составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$; б) M_s и H_c от концентрации Sm.

Вклад в высокие значения намагниченности вносит подавление пространственно-модулированной спиральной спиновой структуры (циклоиды), связанное со структурными искажениями в замещенных самарием образцах. Кроме этого, вызванные искажения из-за нарушения симметрии в кристаллической решетке приводят к изменениям угла скоса спинов φ ионов Fe, а также длин связей Fe – O, что в свою очередь может привести к увеличению взаимодействия Дзялошинского-Мория. Еще одним фактором, влияющим на магнитные свойства, является возникновение нескомпенсированных спинов на поверхности, вследствие уменьшения размера частиц, а также обменное взаимодействие между ионами $\text{Sm}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-00242А, частично Гос. задания FZNZ-2020-0002.

1. N. Alikhanov, M. Rabadanov, F. Orudzhev, S. Gadzhimagmedov, R. Emirov, S. Sadykov, S. Kallaev, S. Ramazanov, K. Abdulvakhidov, D. Sobola, *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* **32**, 13323 (2021).

Создание тонких пленок BiFeO_3 золь-гель методом с послойным контролем морфологии и фазового состава

В.А. Сафина¹, А.С. Абрамов¹, А.Г. Соболев², В. Слабов³, Л.А. Трусов², А.В. Васильев²,
В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,3}, Д.О. Аликин¹

¹Институт естественных наук и математики, УрФУ, 620002, Екатеринбург, Россия
e-mail: v.a.safina@urfu.ru

²Химический факультет, МГУ, 119991 Москва, Россия

³Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

BiFeO_3 – является одним из перспективных мультиферроиков, тонкие пленки которого обладают высокими значениями спонтанной поляризации и антиферромагнитными свойствами [1, 2]. Метод осаждения из химического раствора позволяет получать тонкие пленки с большой площадью покрытия для использования в различных электромеханических устройствах и сенсорах. Для создания плёнок с толщиной от 100 нм используется метод послойного осаждения, позволяющий увеличить толщину плёнки без изменения концентрации раствора, таким образом избегая агрегации реагентов в исходном растворе. Однако, такие плёнки часто содержат поры и микро-разрывы.

В этой работе мы использовали методы силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и атомно-силовой микроскопии проводимости для исследования тонких пленок BiFeO_3 , полученных послойным осаждением из химического раствора (золь-гель метод). Были проанализированы зависимости морфологии, распределения локальных пьезоэлектрических свойств и токов утечки от количества слоев в пленке. Установлено, что итоговые свойства получаемых тонких пленок определяются не только условиями термической обработки на стадии кристаллизации, но также морфологией пленки, формирующейся на стадии образования геля. Показано, что температура и длительность сушки нанесённого раствора при получении геля сильно влияют на качество покрытия пленкой поверхности, что в результате определяет протекание процесса кристаллизации, конечную морфологию пленки, её электрические и пьезоэлектрические свойства.

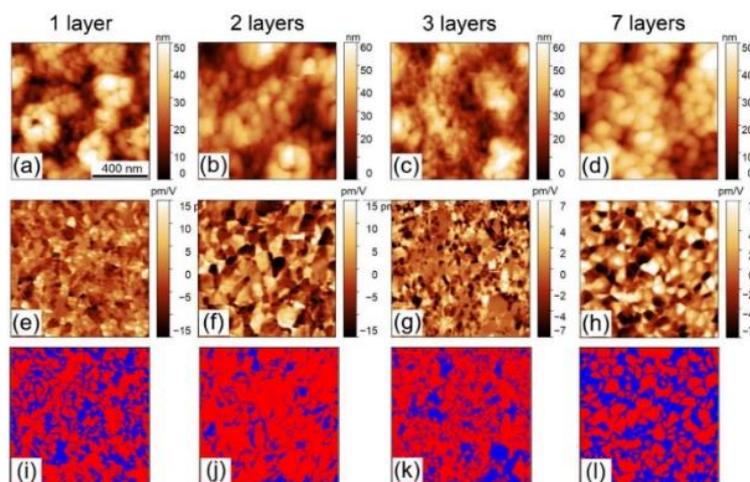


Рисунок 1. (a)-(d) Топография, (e)-(h) пьезоэлектрический отклик и (i)-(l) распределение полярной (красный цвет)/неполярной (синий цвет) фазы в поликристаллических пленках BiFeO_3 , полученных золь-гель методом с различным количеством осаждённых слоёв.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-10076).

1. G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
2. S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202904 (2008).

Проявления мультиферроидных свойств ErMn_2O_5 в исследованиях теплоемкости, магнитных и электрических полярных свойств

Б.Х. Ханнанов, С.Г. Лушников, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина

*Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: khannanov@mail.ioffe.ru*

ErMn_2O_5 относится к мультиферроикам II-го рода, в котором магнитное упорядочение с $T_N = 42$ К индуцирует сегнетоэлектрическое упорядочение с $T_C = 37$ К. Он содержит одинаковое количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , расположенных в слоях перпендикулярных оси с кристалла и при комнатной температуре имеет симметрию $Pbam$. Конечная вероятность туннелирования электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} с ферромагнитными спинами (двойной обмен) приводит к появлению наноскопических областей фазового расслоения, занимающих малый объем кристалла. Равновесное состояние областей фазового расслоения формируется при балансе сильных взаимодействий: двойного обмена (с энергией $E \approx 0.3$ эВ), эффекта Яна-Теллера ($E \approx 0.8$ эВ) и Кулоновского отталкивания ($E \approx 1$ эВ), что обеспечивает существование областей фазового расслоения до температур, выше комнатной. Эти области являются мультиферроичными, т.е. обладают взаимосвязанным магнитным и электрическим полярным упорядочениями. При этом они представляют собой ферромагнитные полупроводниковые гетероструктуры, в слоях которых содержатся пары ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} и перезаряжающие их электроны в различном соотношении. Ионы Er^{3+} (основное состояние $^4I_{15/2}$, $S = 3/2$, $L = 6$) обладает большим магнитным моментом ($J = 9.6 \mu_B$), в который основной вклад вносит орбитальный момент, сильно связанный с решеткой и жестко ориентирующий момент ионов Er^{3+} вдоль оси с. Обменное взаимодействие Er - Mn ориентирует и магнитные моменты пар ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} в слоях гетероструктуры вдоль оси с.

Измерения набора ферромагнитных резонансов от слоев гетероструктуры, а также температурных зависимостей намагниченности и электрической поляризации вдоль различных осей кристалла коррелируют между собой и подтверждают наличие полупроводниковых гетероструктур. Измерения температурной зависимости теплоемкости обнаруживают аномалии при температурах магнитного и сегнетоэлектрического переходов, а также при температурах исчезновения намагниченностей и электрических поляризаций областей фазового расслоения вдоль различных осей кристалла. Такая корреляция температур указанных выше фазовых превращений, полученная различными методами, подтверждает предлагаемую картину изменений магнитных и полярных свойств в мультиферроике ErMn_2O_5 .

Переворот поляризации импульсом, деполяризующее поле и форма домена

В.А. Абалмасов

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия
e-mail: abalmasov@iae.nsc.ru

В отличие от ферромагнетиков, где переворот намагниченности за рекордно короткое время около 20 пс с помощью лазерного импульса был успешно осуществлён [1], в сегнетоэлектриках ситуация оказалась сложнее. Было показано, что накачка оптическим импульсом приводит только к уменьшению поляризации с последующим её восстановлением до первоначального значения, но не к перевороту [2]. Накачка фемтосекундным инфракрасным импульсом оптических фононов, нелинейно связанных с поляризацией привела к временному переключению поляризации в монодоменном кристалле LiNbO_3 опять же с последующим её восстановлением до начального значения на временах около 0.2 пс [3]. При выявлении причины подобного поведения было указано на существенную роль деполяризующего поля при образовании домена с противоположной поляризацией, уменьшить которое предлагалось с помощью металлического экрана вокруг домена [4].

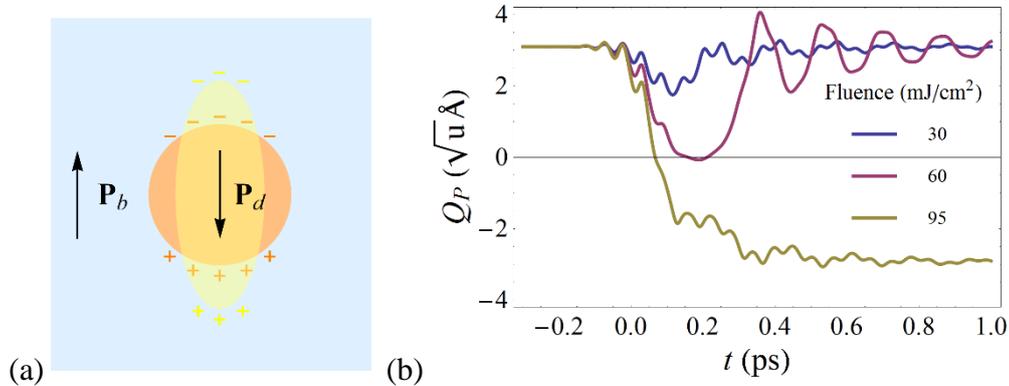


Рисунок 1. Две возможные области накачки импульсом и формы домена (а), динамика поляризации при вдвое меньшем деполяризующем поле, чем определено в [4] (б).

В то же время, хорошо известно влияние геометрической формы домена на деполяризующее поле [5]. Поэтому мы предлагаем в оптических экспериментах создавать область накачки, минимизирующую это поле, например, в виде вытянутых эллипсов (Рис. 1а). Учитывая зависимость коэффициентов деполяризации от соотношения осей эллипса, в первую очередь, данный подход пригоден для накачки инфракрасным импульсом, глубина проникновения которого около 3 мкм не так мала по отношению к диаметру области накачки около 60 мкм. Наши расчёты показывают, что уменьшение деполяризующего поля хотя бы в два раза, что реально при указанных выше параметрах [5], делает возможным создание домена с обратной поляризацией в LiNbO_3 в условиях эксперимента [2] (Рис. 1б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-42-540002.

1. A. Stupakiewicz, K. Szerenos, D. Afanasiev, A. Kirilyuk and A.V. Kimel, *Nature* **542**, 71 (2017).
2. К.А. Брехов, К.А. Гришунин, Д.В. Афанасьев, С.В. Семин, Н.Э. Шерстюк, Е.Д. Мишина, А.В. Кимель, *ФТТ* **60**(1), 33 (2018).
3. R. Mankowsky, A. von Hoegen, M. Först, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 197601 (2017).
4. V.A. Abalmasov, *Phys. Rev. B* **101**, 014102 (2020).
5. Ч. Киттель, *Введение в физику твёрдого тела* (М.: Наука) (1978).

Изменение формы доменов с заряженными доменными стенками при локальном переключении поляризации на неполярном срезе MgO:LN

Ю.М. Аликин, А.П. Турыгин, Д.О. Аликин, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет УрФУ, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: alikin.jurij@gmail.com*

Сегнетоэлектрические заряженные доменные стенки (ЗДС) рассматриваются в качестве элемента новых наноэлектронных устройств, таких как транзисторы и элементарные ячейки памяти [1-3]. Проводимость ЗДС зависит от величины отклонения стенки от полярного направления, возможность управления которым была продемонстрирована в LN [4]. Создание стабильных ЗДС с контролируемой величиной отклонения является одной из актуальных задач. Для изучения формы доменов и величины отклонения проводилось локальное переключение поляризации на неполярном срезе LN [5, 6].

В работе исследовалась форма изолированных доменов, образующихся на неполярном Y срезе монокристалла ниобата лития, легированного 5% оксида магния (MgO:LN) при локальном переключении поляризации в неоднородном электрическом поле, созданном зондом сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Для уменьшения обратного переключения зонд отрывался от поверхности перед отключением напряжения [6]. Применялись: (1) однократное переключение прямоугольными импульсами с последующей визуализацией домена, и (2) многократное переключение одинаковыми импульсами с приложением поля в одну точку и визуализацией домена после каждого импульса. Визуализация домена осуществлялась методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Все эксперименты проводились при комнатной температуре в атмосфере сухого азота.

Показано, что локальное переключение приводит к образованию вытянутых в полярном направлении клиновидных доменов с ЗДС. При многократном переключении существенно увеличивается ширина домена, в то время как длина несколько уменьшается (Рис. 1а-с). Переключение десятью импульсами приводит к двукратному уменьшению соотношения сторон и двукратному увеличению отклонения (Рис. 1d).

Длина и ширина доменов, созданные однократным переключением, увеличивается пропорционально логарифму длительности импульса [7]. При этом отклонение около $1,2^\circ$ не изменяется заметно во всем используемом диапазоне длительностей импульсов (Рис. 1е). Длина домена линейно растет от 2,5 до 17,5 мкм при увеличении напряжения от 50 до 200 В. При этом ширина домена увеличивается от 0,23 до 0,53 мкм. В результате существенно увеличивается соотношение сторон и уменьшается величина отклонения от $2,5$ до $0,8^\circ$ (Рис. 1f).

Полученные результаты рассмотрены в рамках кинетического подхода к росту доменов в сегнетоэлектриках, основанного на аналогии роста кристаллов и сегнетоэлектрических доменов [8, 9], а также проведен расчет пространственного распределения полярной компоненты поля, создаваемого зондом СЗМ. Рост доменов в полярном направлении рассматривался как результат генерации ступеней и движения кинков и определялся превышением локального поля над пороговым значением [10].

Выявленные закономерности открывают новые возможности для контролируемого изменения отклонения от полярного направления и проводимости заряженных доменных стенок в сегнетоэлектрических кристаллах.

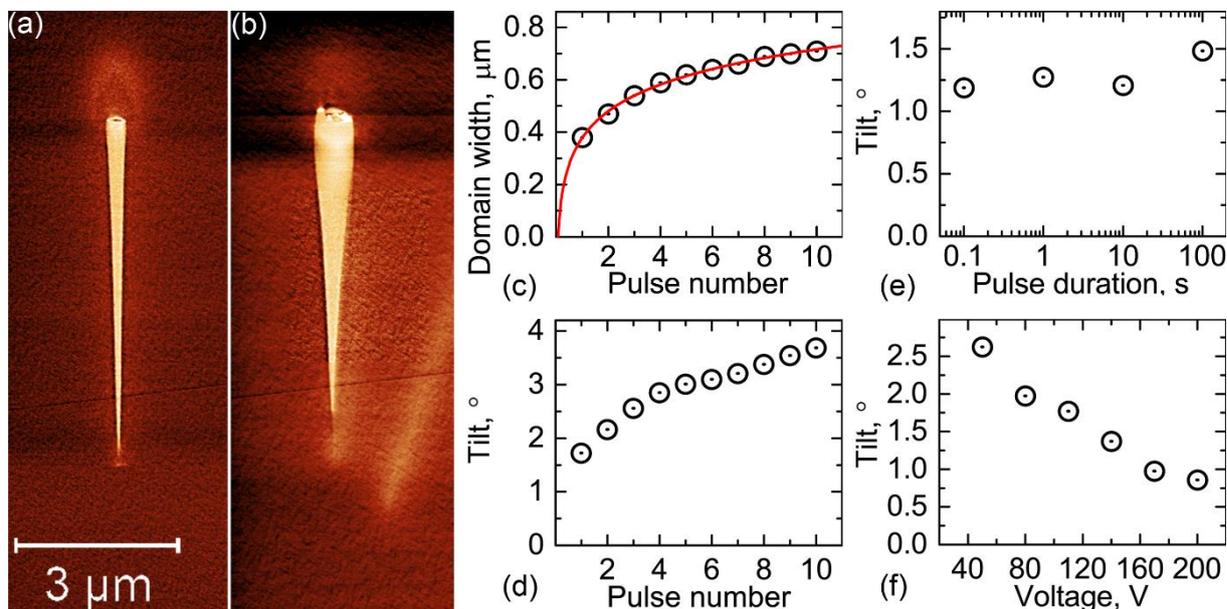


Рисунок 1. СМПО-изображения доменов после локального переключения: (a) 1 импульс, (b) 10 импульсов, напряжение 100 В, длительность 0,1 с. (c) Зависимость ширины домена от количества импульсов. Зависимости отклонения: (d) от количества импульсов при многократном переключении, при однократном переключении: (e) от длительности импульса при напряжении 100 В и (f) от напряжения при длительности 100 мс.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕиМ УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-32-90200).

1. P. S. Bednyakov et. al., *Npj Comput. Mater.* **4**, 65 (2018).
2. A. Q. Jiang, Y. Zhang, *NPG Asia Mater.* **11**, 2 (2019).
3. X. Chai et. al., *Nat. Commun.* **11**, 2811 (2020).
4. A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, V. Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 092901 (2019).
5. D.O. Alikin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 182902 (2015).
6. A.V. Ievlev et al., *ACS Nano*, **9**, 769 (2015).
7. B. J. Rodriguez et. al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012906 (2005).
8. V. Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **1**, 199 (2006).
9. V. Ya. Shur, E. V. Pelegova and M. S. Kosobokov, *Ferroelectrics* **569**, 251 (2020).
10. V. Ya. Shur et al., *J. Appl. Phys.* **129**, 044103 (2021).

Пьезоотклик поверхности текстурированной пьезокерамики ниобатов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы

М.А. Бунин, О.А. Бунина, М.Д. Мирущенко, С.В. Иноземцев

НИИ Физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: bunin.m.a@gmail.com

Ниобаты калия-висмута $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ и калия-стронция $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ – это одноосные сегнетоэлектрики структурного типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Их кристаллиты обладают игольчатой формой и вытянуты вдоль полярной кристаллографической оси c . В процессе изготовления керамики методом горячего прессования в образцах формируется текстура, связанная с преимущественной ориентацией осей c кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси давления горячего прессования. Такая анизотропия делает материалы на основе бессвинцовых оксидов ТВБ привлекательными для разнообразных практических применений.

Керамика $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ и $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ получена одноосным горячим прессованием при давлении $P=40$ МПа. Измерительные образцы вырезаны из одного и того же горячепрессованного блока в двух различных ориентациях по отношению к оси давления горячего прессования: $N||P$ (нормаль N к поверхности измерительного образца параллельна оси P давления горячего прессования) или перпендикулярна ей ($N\perp P$).

На СЗМ Veeco Multimode VS по стандартной процедуре в широком диапазоне значений смещающего поля V_{dc} получены изображения 1.5×1.5 мкм² рельефа и пьезоотклика поверхности текстурированной керамики. Верхняя поверхность образца зеркально полирована, а на нижнюю нанесен серебряный электрод. Проводящий зонд SCM-PIС, $k \approx 0.2$ Н/м.

Амплитудные изображения пьезоотклика образуют области с чередующимся и резко различающимся контрастом, которые, по-видимому, соответствуют доменам, что подтверждает анализ фазовых снимков. Рельеф пьезоотклика завит от ориентации текстуры. Учитывая особенности фазового контраста, можно сделать вывод, что домены, скорее всего, 180° -ые. Их размеры $\sim (100-350)\times(50-120)$ нм² для $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ и $\sim (30-100)\times(60-500)$ нм² для $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$. Элементы текстуры проявляются как округлые, отличные по свойствам, области внутри домена размером порядка 30 нм. Между доменами различимы узкие полосы, которые соответствуют границам. Их ширина $\sim 10-15$ нм, а длина зависит от $|V_{dc}|$. Для обоих соединений получены гистограммы распределения амплитуды отклика по поверхности скана и её зависимость от V_{dc} , а также зависимость ширины границы от V_{dc} . Оказалось, что, для $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ и $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ эти зависимости сильно различаются, несмотря на сходство условий эксперимента. Обсуждаются возможные причины этого: влияние связанных с текстурой деформаций, различия в строении решетки, полярные нанообласти, особенности, обусловленные доменными стенками, а также возможное происхождение обнаруженного в [1] гигантского пьезоотклика поверхности в $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. М.А. Бунин, О.А. Бунина, Ю.А. Куприна, В.П. Завьялов, *Письма в ЖТФ* **45**(16), 45 (2019).

Бесвинцовый сегнетоэлектрик $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ с заполненной структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы

О.А. Бунина, М.А. Бунин, Ю.А. Куприна, С.И. Раевская, С.П. Кубрин, И.П. Раевский

НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: obunina@gmail.com

Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) характеризуется наличием трех различных межкатоэдрических позиций. Обусловленные этим благоприятные структурные модификации - одна из причин, по которой материалы на основе оксидов ТВБ считаются вторым по значимости после перовскитов структурным классом сегнетоэлектриков. Как показано в [1, 2], присутствие структурной вакансии в фазах переменного состава $(Ba, Sr)_5Nb_{10}O_{30}$ сопровождается формированием полярных нанодоменов, ответственных за релаксорные свойства. Однако формирование подобных неоднородностей не обязательно связано с наличием структурных вакансий и было обнаружено также в $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (KSN) с частично упорядоченной структурой, не имеющей вакансий в А- подрешетках [3].

В качестве основы для систематического изучения особенностей мезо/нано размерных электрически заряженных подсистем в оксидах ТВБ необходимы модельные объекты с известным, причем не таким, как в KSN, распределением А- катионов. Одной из таких структур мы выбрали ниобат калия-висмута $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$, в котором подрешетка А1 предположительно занята только катионами висмута, а подрешетка А2 – только катионами калия (полностью упорядоченная заполненная структура ТВБ [3]). По данным [4-6] $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ является сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, обнаруживаемом по максимуму диэлектрической проницаемости при $T_m = 372-400^\circ\text{C}$.

Образцы высокоплотной керамики $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ получены твердофазным синтезом с последующим одноосным горячим прессованием при давлении $P = 40$ МПа при температуре 1150°C , 40 мин. Для устранения эффектов текстурирования и остаточных механических напряжений образцы для рентгенодифракционных исследований тщательно измельчались и отжигались при 1200°C .

Рентгенофазовый контроль полноты прохождения синтеза и анализ кристаллографических характеристик образцов при комнатной температуре проводился на дифрактометре ДРОН 7, отфильтрованное $\text{Co-K}\alpha$ излучение. Для температурных измерений использовалась высокотемпературная камера ANTON PAAR 1000 с точностью поддержания температуры не хуже ± 0.5 град. Диэлектрические измерения в частотном диапазоне 10^2-10^6 Hz проведены на импедансметре Wayne Kerr 6500В.

По данным [4-6] $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ является сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, обнаруживаемом по максимуму диэлектрической проницаемости при $T_m = 372-400^\circ\text{C}$. В этой области на наших образцах также наблюдается размытый максимум диэлектрической проницаемости, температура которого не зависела от частоты. Рентгенограммы образцов $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ полностью индицируются в предположении тетрагональной ячейки; доказано отсутствие примесных фаз.

Возможное упорядочение А - катионов в структуре ТВБ сложно проследить по специфическим сверхструктурным рефлексам. В этом смысле $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ является своего рода исключением, потому что из-за большой разницы рассеивающих способностей калия и висмута полное упорядочение А- катионов в нем сопровождается появлением рефлексов (110), (200), (210) и (220), достаточно интенсивных для регистрации рентгенодифрактометрическим методом. Возможная мультипликация ячейки, связанная с

таким упорядочением, должна приводить к специфическому расщеплению рефлексов, которое обнаружено не было. В работах [4-6] указывается на орторомбическую симметрию $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$, однако этот вывод не был подтвержден детальными исследованиями, а сделан авторами по аналогии с $Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$.

Основная цель настоящего исследования состоит в определении характера распределения катионов по позициям в четырех- и пятиугольных каналах. Для многопараметрической структуры ТВБ целесообразно начать решение задачи с параэлектрической фазы. В соответствии с температурными зависимостями параметров решетки и диэлектрической проницаемости, соответствующие рентгендифракционные данные регистрировались при 530°C, вдали от сегнетоэлектрического фазового перехода. В качестве начальной модели для парафазы использованы данные [7] для неполярной пространственной группы D_{4h}^5 , в которой атомы были распределены согласно модели полностью упорядоченной [3] структуры ТВБ. Уточнялись параметры решетки, факторы заполнения позиций A1 и A2, три позиционных параметра тяжелых атомов и тепловой фактор в изотропном приближении. Для угловой зависимости ширины рефлексов использовались коэффициенты функции Caglioti.

Рентгенограмма $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ в сегнетоэлектрической фазе зарегистрирована при 18°C. Поскольку по данным электрофизических и рентгендифракционных измерений при этой температуре $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ проявляет полярные свойства с сохранением тетрагональной симметрии, использована полярная пространственная группа C_{4v}^2 . В качестве начального приближения использованы структурные параметры, полученные выше для параэлектрической фазы.

В результате установлено, что в $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ А- катионы распределены по позициям в пяти- и четырехугольных каналах в соответствии с моделью полностью упорядоченной структуры: вероятность атому висмута занимать позицию в четырехугольном канале А1 равна $s = 0.899$. В изученном температурном интервале этот параметр не изменяется, следовательно, не происходит фазовый переход порядок-беспорядок. В соответствии с уточненным составом, в исследованном образце присутствуют дефекты двух типов:

1. Отклонение от стехиометрии – небольшой недостаток висмута и калия, в соответствии с формульным составом $K_{3.96}Bi_{1.86}Nb_{10}O_{30}$.

2. В нарушении основного мотива упорядоченной структуры обнаруживаются катионы в «чужих» позициях. Уточненная структурная формула $(K_{0.009}Bi_{0.899})_2(K_{0.985}Bi_{0.015})_4Nb_{10}O_{30}$ указывает на то, что вакансии, связанные с нарушением стехиометрии, сосредоточены в четырехугольных каналах А1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. G.H. Olsen, U. Aschauer, N.A. Spaldin, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Rev. B* **93**, 180101 (2016).
2. G.H. Olsen, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Chem.* **17**, 30343 (2015).
3. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, S.V. Inozemtsev, H. Chen, S.I. Raevskaya and E.I. Sitalo, *Ferroelectrics* **525**, 18 (2018).
4. T. Sugai T, M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 1863 (1972).
5. M. Shimazu, Y. Tanokura, S. Tsutsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1877 (1989).
6. Y. Li, Ch. Hui, Y. Li, Y. Wang, *J. Alloys Compds.* **509**, 20 (2011).
7. A.A. Awadalla, B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).

Структурное упорядочение в оксидах с заполненной структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы

О.А. Бунина, М.А. Бунин, Ю.А. Куприна, В.В. Титов, С.П. Кубрин, И.П. Раевский

НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: obunina@gmail.com

Высокий интерес к оксидам структурного семейства тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) во многом обусловлен разнообразием катионов, способных занимать позиции А1 и А2 в четырех- и пятиугольных каналах структуры. Как показано в [1, 2], присутствие структурной вакансии в ТВБ фазах переменного состава $(Ba, Sr)_5 Nb_{10} O_{30}$ сопровождается формированием полярных нанобластей, ответственных за релаксорные свойства этих оксидов. Такие области могут появляться также и при отсутствии вакансий как следствие специфического распределения А- катионов [3].

В соответствии со степенью заполненности А- позиций в четырех- и пятиугольных каналах оксиды типа ТВБ разделяют на группы *stuffed*, *filled* и *unfilled* [4,5]. Для выявления общих закономерностей распределения А- катионов в структуре ТВБ хорошо подходят широко распространенные *filled* оксиды $M1_2 M2_4 B_{10} O_{30}$, где М1 и М2 – катионы, заполняющие позиции А1 и А2 в четырех- и пятиугольных каналах. Структурное упорядочение в таких составах можно описать параметром *s*, определенным как вероятность катиону М1 занимать положение в четырехугольном канале А1: $0 \leq s \leq 1$. Параметр *s* полностью описывает структурное упорядочение в рассматриваемых соединениях, в том числе часто рассматриваемые «предельные» конфигурации [3]:

$s = 1$ – полностью упорядоченная (*ordered*) структура в которой каждая из подрешеток А1 и А2 занята катионами одного сорта;

$s = 0$ – частично упорядоченная (*partially ordered*) структура, в которой катионы М2 заполняют две позиции в четырехугольных каналах, а 4 позиции в пятиугольных каналах статистически заполнены равным количеством катионов М1 и М2;

$s = 1/3$ – разупорядоченная (*disordered*) структура ТВБ, в которой шесть катионов М1 и М2 статистически распределены по шести позициям А1 и А2.

При уточнении сложной структуры ТВБ больший ион, как правило, помещается в пятиугольный канал, тем не менее хорошая сходимость в некоторых случаях получается и в других предположениях. В работе [6] было экспериментально показано, что для бессвинцовых танталатов и ниобатов в случае установленной тетрагональной симметрии ячейки характер распределения А- катионов, независимо от их валентности, определяется только соотношением ионных радиусов. Взяв это за основу, мы выбрали $Na_2 Sr_4 Nb_{10} O_{30}$ в качестве модельной разупорядоченной структуры ($s = 1/3$). По данным предыдущих работ [4, 7, 8] $Na_2 Sr_4 Nb_{10} O_{30}$ – сегнетоэлектрик с температурой максимума диэлектрической проницаемости 230°C.

Образцы высокоплотной керамики $Na_2 Sr_4 Nb_{10} O_{30}$ получены твердофазным синтезом с последующим одноосным горячим прессованием при давлении $P = 40$ МПа при температуре 1150°C, 40 мин. Образцы для рентгендифракционных исследований тщательно измельчались и отжигались при температуре 1200°C.

Рентгенофазовый контроль полноты прохождения синтеза и анализ кристаллографических характеристик образцов при комнатной температуре проводился на дифрактометре ДРОН 7, отфильтрованное Со-К α излучение. Для температурных измерений использовалась высокотемпературная камера ANTON PAAR 1000. Диэлектрические измерения в частотном диапазоне 10^2 - 10^6 Hz проведены на импедансметре Wayne Kerr 6500В.

При 230°C на температурной диэлектрической проницаемости наблюдается частотно-независимый максимум. В соответствии с этим, а также с температурными зависимостями параметров решетки, рентгенограммы для параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз регистрировались при температурах 400°C и 18°C, далеких от сегнетоэлектрического фазового перехода. Рентгенограммы обзорного сканирования в обеих фазах полностью индицируются в предположении тетрагональной сингонии и указывают на отсутствие примесных фаз.

Для параэлектрической фазы в качестве начальной модели использованы координаты атомов неполярного монокристалла $K_6Ta_{10.8}O_{30}$ с пространственной группой D_{4h}^5 [9]. Позиции A1 и A2 заполнялись в соответствии со стехиометрией соединения и с учетом анализируемых вариантов упорядочения. Анализ профильной сходимости четко указывает на то, что распределение катионов ближе всего к варианту disordered ($s = 1/3$). Попытки использования partially ordered модели ($s = 0$), установленной в [7] для этого соединения, привели к значительному ухудшению сходимости данных. Поскольку по данным электрофизических и рентгендифракционных измерений при 18°C $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ проявляет полярные свойства с сохранением тетрагональной симметрии, данные полученные при этой температуре, интерпретированы с точки зрения полярной пространственной группы C_{4v}^2 . В качестве начального приближения использованы структурные параметры, полученные выше для параэлектрической фазы.

В результате установлено, что состав образца $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ соответствует стехиометрическому и определен тип структурного упорядочения. В изученном температурном интервале степень упорядочения s не изменяется, следовательно, не происходит фазовый переход порядок-беспорядок. Избежать потерь натрия вследствие испарения в процессе синтеза удалось использованием метода горячего прессования. Установленный disordered характер распределения катионов согласуется с результатами [6], однако не совпадает с описанными ранее [7] для наноструктурированных порошков этого состава. Возможно, расхождение данных свидетельствует о том, что характер распределения катионов в $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ может изменяться в зависимости от условий получения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. G.H. Olsen, U. Aschauer, N.A. Spaldin, S.M. Selbach, T. Grande, *Phys. Rev. B* **93**, 180101 (2016).
2. G.H. Olsen, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Chem.* **17**, 30343 (2015).
3. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, S.V. Inozemtsev, H. Chen, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, *Ferroelectrics* **525**, 18 (2018).
4. A. Torres-Pardo, R. Jimen, J.M. Gonzal-Calbet, E.Garcia-Gonzal, *Inorg. Chem.* **50**, 12091 (2011).
5. J. Gardner, D.M. Finlay *Dalton Tran.* **43**, 11687 (2014).
6. O.A. Bunina, V.S. Filipiev, L.S. Arjanovskaya, *Sov. Kristallografia* **33**, 1526 (1988).
7. S. Lanfredi, D.H.M. Genova, I.A.O. Brito, A.R.F. Lima, M.A.L. Nobre, *Journ. Solid State Chem.* **184**, 990 (2020).
8. L.A. Belova, Yu.I. Gol'tsov, S.M. Maksimov, O.I. Prokopalo, I.P. Raevskii, P.F. Tarasenko, *Inorg. Mater.* **21**, 737 (1985).
9. A.A. Awadalla, B. M. Gatehouse, *Journ. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).

Термоиндуцированные процессы переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата

Е.В. Вахтеров, Н.Н. Большакова, А.И. Иванова, В.В. Иванов, Е.М. Семенова

Тверской государственной университет, 170000 Тверь, Россия
e-mail: Vakhтеров97@yandex.ru

Применение сегнетоэлектриков и родственных материалов в различных областях науки и техники является важным стимулом исследований физических свойств этих веществ. Главной проблемой, определяющей дальнейшее развитие инфракрасной техники, является повышение ее чувствительности. Решение данной задачи заключается в поиске оптимального пироактивного материала, обладающего наиболее высоким порогом чувствительности. Из всех известных на сегодня полярных диэлектриков самыми подходящими для использования в качестве активного элемента пироэлектрического приемника или преобразователя излучения является кристалл триглицинсульфата (ТГС) и его изоморфы.

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о термоиндуцированных процессах переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата. Кристаллы относятся к коллинеарным сегнетоэлектрикам, поэтому непосредственно поляризационно-оптическим методом их доменная структура не выявляется. Исследования проведены методом теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ). Интенсивность процессов перестройки доменной структуры кристаллов оценивалась по скорости следования скачков переключения [1, 2]. Изучение доменной структуры кристаллов ТГС:Cr³⁺ проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV в режиме вторичных электронов. Контраст вторичных электронов зависит от суммарной плотности поверхностного заряда ρ_t , включающего в себя поляризационный ρ_p и экранирующий ρ_s заряды: $\rho_t = \rho_p + \rho_s$. Если $\rho_t < 0$, домен будет наблюдаться как светлая область, и как темная – при $\rho_t > 0$ [3, 4]. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr³⁺ визуализирована при комнатной температуре с помощью РЭМ на свежем сколе образца. Кристаллы подвергались высокотемпературному отжигу в течение шести часов с последующим медленным охлаждением.

Установлено, что при нагревании кристаллов от $T = 0^\circ\text{C}$ скачки переключения появляются при $T \sim 10^\circ\text{C}$. Наиболее интенсивно доменная структура перестраивается в области фазового перехода, происходящего при $T \sim 50^\circ\text{C}$. При последовательных циклах нагревания образцов интенсивность доменных процессов возрастает вследствие их отжига при фазовом переходе. На Рисунке 1 представлены типичные зависимости скорости следования скачков переключения для исследованных кристаллов до их отжига. В результате отжига скорость следования скачков переключения возрастает в 1,5-2 раза, что свидетельствует об увеличении подвижности доменных стенок кристалла.

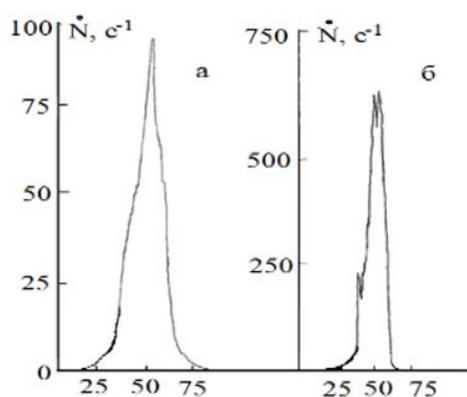


Рисунок 1. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения для кристалла ТГС:Cr³⁺: а – С = 0, б – С = 3,0 · 10⁻³ вес. %.

На Рисунке 2 показаны изображения доменной структуры хромсодержащего кристалла ТГС ($C = 3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%) до и после отжига. Доменная структура кристалла ТГС: Cr^{3+} до его отжига (а) состоит из матрицы основного домена, в котором выявляется незначительное количество линзовидных доменов с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации. После отжига структура в основном состоит из стержней, внутри которых наблюдается незначительное количество линзообразных доменов. Отжиг приводит к полидоменности и уменьшению исходной униполярности образца.

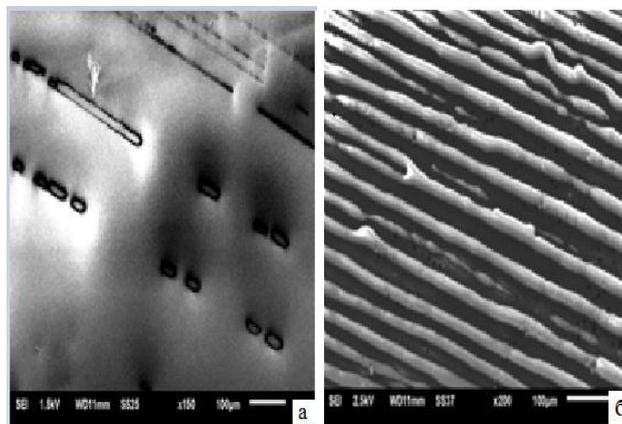


Рисунок 2. Изображения доменной структуры кристалла ТГС: Cr^{3+} ($C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.%): а – до отжига, б – после отжига.

Интенсивность процессов переключения кристаллов группы ТГС существенно зависит от скорости их нагревания. Кривая зависимости интегрального числа скачков переполяризации от скорости нагревания образца носит экстремальный характер. Экстремумы лежат в интервалах скоростей $(0,2-0,8) \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Однозначной концентрационной зависимости их положения не прослеживается. При малой скорости изменения температуры доменная структура перестраивается медленно, вблизи фазового перехода - наиболее интенсивно. Легирование и облучение кристаллов ТГС проводится с целью стабилизации их поляризации. В качестве лигандов наиболее часто применяются ионы переходных металлов: хрома, кобальта, меди, железа, никеля и т.д. Особенности вхождения примеси в кристаллическую решетку ТГС определяют поведение кристаллов при различных внешних воздействиях. Изменение температуры кристаллов осуществляется в отсутствие внешних электрических полей. Процессы переключения в этом случае происходят под воздействием внутренних деполяризующих полей.

Среди примесей типа внедрения наиболее сильное влияние на процессы переключения кристаллов ТГС оказывает хром. При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс. Он состоит из центрального иона Cr^{3+} , атомов азота и кислорода, глициновых молекул GII и GIII и атомов кислорода сульфатных групп. Химическая формула комплекса $\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4^{2-} \times \text{HSO}_4^-$ дает основание предполагать возможность возникновения дефекта в виде иона HSO_4^- . Положение протонов при группах SO_4^- связаны с направлением вектора спонтанной поляризации, что лежит в основе механизма ее стабилизации в хромсодержащих кристаллах ТГС. Внедряясь в кристаллическую решетку и образуя объемные заряженные комплексы, хром изменяет габитус кристалла ТГС, приводит к возникновению внутреннего смещающего поля и закреплению спонтанной поляризации.

1. В.М. Рудяк, *Процессы переключения в нелинейных кристаллах* (М: Наука), 244 (1986).
2. Н.Н. Большакова, Т.О. Зазнобин, В.В. Иванов и др., *Физика твердого тела*. **48**(6), 967 (2006).
3. N. Nakatani, *Ferroelectrics* **413**, 238 (2011).
4. А.И. Иванова Р.М. Гречишкин Н.Н. Большакова В.А. Беляков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 49 (2015).

Локальное переключение на неполярном срезе в ниобате лития с различными отклонениями от стехиометрического состава

Е.Д. Грешняков, А.П. Турыгин, В.И. Пряхина, В.Я. Шур

Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: evgeny.greshnyakov@urfu.ru

Исследовано локальное переключение поляризации с помощью сканирующего зондового микроскопа на неполярном срезе монокристаллов ниобата лития LiNbO_3 (LN) с различными отклонениями от стехиометрического состава, полученными высокотемпературным отжигом в парах лития.

В кристаллах ниобата лития конгруэнтного состава (CLN) наблюдается дефицит Li: отклонение от стехиометрического состава (Δ_{Li}) составляет около 1,5 мол.%, что приводит, в частности, к значительному увеличению пороговых полей переключения поляризации [1]. Длительный отжиг при высокой температуре в обогащенной Li атмосфере (vapor transport equilibration, VTE) позволяет получать однородные пластины LN стехиометрического состава (SLN) с существенно меньшими пороговыми полями [2]. Уменьшение длительности VTE позволяет создавать пластины с градиентом состава вдоль полярной оси [3].

Монодоменные пластины CLN толщиной 1 мм, отжигались в течение 10 и 70 ч в обогащенной Li атмосфере (60 mol.% Li_2CO_3 + 40 mol.% Nb_2O_5) при температуре 1050 °С (ниже температуры Кюри), что позволяло сохранить исходное монодоменное состояние. Пространственное распределение состава вдоль полярной оси определялось из локальных измерений спектров комбинационного рассеяния с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния света Alpha AR300 (WiTec, Германия) [4]. Локальное переключение поляризации производилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) с использованием зондов NSC18 с покрытием из платины и радиусом закругления до 30 нм. Переключающие импульсы длительностью 10 с и амплитудой 40–200 В с шагом в 40 В генерировались при помощи платы сбора данных NI-6251 (National Instruments, США) и высоковольтного усилителя Trek-677B (TREK, США).

На неполярном Y-срезе пластины LN с градиентом состава в одном образце выполнялась серия локальных переключений в областях с различным Δ_{Li} в диапазоне от 0,3 до 1,5 мол.%. Исследовался рост изолированных клиновидных доменов в полярном направлении с высоким пространственным разрешением. Показано, что длина и ширина доменов линейно растут с увеличением амплитуды переключающего импульса. Выявлена сверхлинейная зависимость длины доменов от Δ_{Li} . При приближении к стехиометрическому составу значительно увеличивается длина доменов при незначительном изменении ширины.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-90050.

1. Y. Chen, et al, *J. Cryst. Growth* **242**, 400 (2002).
2. D.-L. Zhang, et al, *Cryst. Growth Des.* **13**, 1793 (2013).
3. V.I. Pryakhina, et al, *Ferroelectrics* **542**, 13 (2019).
4. E.D. Greshnyakov, et al, *Ferroelectrics* **559**, 102 (2020).

Изменение исходной доменной структуры в танталате лития с градиентом состава в переменном электрическом поле

Е.Д. Грешняков, В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатилов, В.Я. Шур

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: evgeny.greshnyakov@urfu.ru

Исследовано влияние переменного электрического поля на исходную доменную структуру в танталате лития (LiTaO_3 , LT) с градиентом состава, созданным высокотемпературным отжигом в парах лития.

Конгруэнтные кристаллы танталата лития (CLT) обладают отклонением от стехиометрического состава (Δc_{Li}), которое заключается в дефиците Li. Многие физические свойства LT существенно зависят от Δc_{Li} [1,2]. Получение стехиометрического LT (SLT) возможно с помощью процедуры VTE – длительного высокотемпературного отжига в насыщенной Li атмосфере [3]. Уменьшая время отжига, можно получить пространственно-неоднородное распределение состава с увеличением Δc_{Li} от поверхностей к центру пластины. VTE процедура в LT проходит в парафазе и при охлаждении формируется исходная доменная структура (ИДС), параметры которой зависят от пространственного распределения внутреннего поля, зависящего от распределения Δc_{Li} [4].

Были исследованы пластины CLT ($c_{\text{Li}} = 48.6$ мол.%) z-срезы, которые отжигались в насыщенной Li атмосфере в течение 20, 40 и 50 ч при температуре 1100 °С. Измерение распределений Δc_{Li} вдоль Z оси осуществлялось с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния света Alpha 300 AR (Witec, Германия) [4]. Приложение внешнего переменного электрического поля (ac) проводилось при 350 °С с использованием термомячейки THMS600 (Linkam, Великобритания), контролера температуры CI94 (Linkam, Великобритания), генератора сигналов AFG1022 (Tektonix, США) и усилителя напряжения Trek 667B (Trek, США). Прикладывались треугольные биполярные импульсы с амплитудой 3 кВ/мм и частотой 10 Гц. Для визуализации доменной структуры в объеме использовалась микроскопия генерации второй гармоники, реализованная на базе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия). Визуализация доменной структуры на поверхности образцов осуществлялась после селективного химического травления в HF при помощи оптической (BX-61, Olympus, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (Merlin, Carl Zeiss, Германия).

ИДС, возникшая после VTE процедуры, состояла из монодоменных слоёв с противоположным направлением спонтанной поляризации вблизи полярных поверхностей и лабиринтовой полидоменной структуры (ПДС) в центре пластины. Толщина слоя с ПДС зависела от времени VTE процедуры. Приложение переменного поля к образцу LT с ПДС толщиной 240 мкм привело к уменьшению толщины ПДС и концентрации доменных стенок. При достаточной длительности приложения переменного поля ПДС трансформировалась в поперечную заряженную доменную стенку хвост-к-хвосту с большими коническими доменами, растущими от полярных поверхностей. Приложение переменного поля к образцу LT с ПДС 40 мкм приводило к распаду ИДС и формированию сквозных доменов, стенки которых мало отклоняются от полярной оси.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-90050.

1. L. Tian, et al, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4445 (2004).
2. M. Katz, et al, *Opt. Lett.* **29**, 1775 (2004).
3. D.S. Hum, et al, *J. Appl. Phys.* **101**, 093108 (2007).
4. V.I. Pryakhina, et al, *Ferroelectrics* **542**, 13 (2019).

Эволюция доменной структуры при слиянии доменов в легированных MgO кристаллах ниобата лития

И.А. Кипенко, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: ilia_kipenko17@mail.ru

Монокристаллы ниобата лития являются одними из наиболее востребованных сегнетоэлектриков, благодаря уникальной комбинации пьезоэлектрических, электрооптических и нелинейно-оптических свойств [1]. Точный контроль доменной структуры за счёт использования методов доменной инженерии в данных кристаллах важен для создания устройств преобразования частоты лазерного излучения на основе фазового квази-синхронизма. На данный момент переключение поляризации и кинетика доменной структуры в конгруэнтном ниобате лития (CLN) достаточно хорошо изучены [2, 3]. Однако относительно низкая оптическая стойкость и высокие коэрцитивные поля кристаллов CLN, затрудняют создание нелинейно-оптических устройств. В данной работе проведено исследование эволюции доменной структуры в кристаллах CLN, легированных оксидом магния, обладающих большей оптической стойкостью и меньшими пороговыми полями [4].

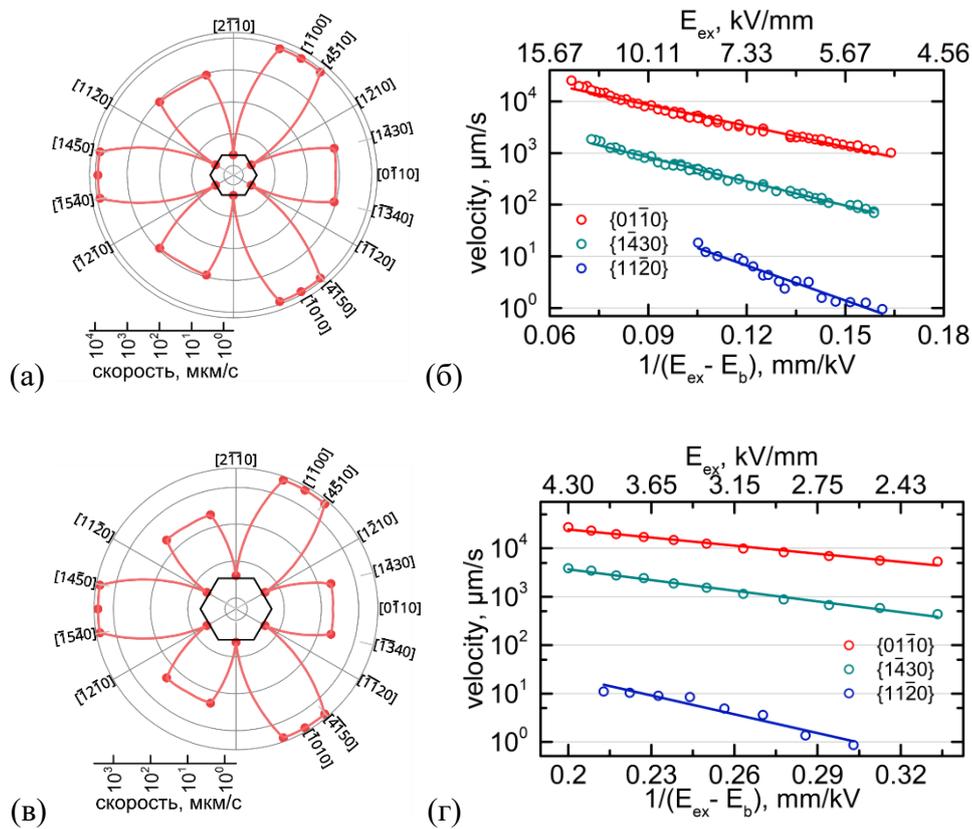


Рисунок 1. (а,в) Кинетические диаграммы Вульфа и (б,г) полевые зависимости скоростей доменных стенок в кристаллах: (а,б) MgOCLN и (в,г) MgOSLN.

В данной работе проведено *in situ* исследование эволюции доменной структуры в легированных MgO монокристаллах ниобата лития как стехиометрического (MgOSLN), так и конгруэнтного составов (MgOCLN) методом оптической микроскопии с одновременной регистрацией тока переключения. Установлено, что слияние доменов приводит к формированию и движению быстрых и сверхбыстрых доменных стенок, соответствующих импульсам Баркгаузена в токе переключения [5]. В широком диапазоне полей измерены скорости движения доменных стенок изолированных доменов, а также быстрых и сверхбыстрых доменных стенок. На основе проведённых измерений построены

кинетические диаграммы Вульфа (зависимости скорости доменных стенок от ориентации) (Рис. 1а,в).

Анализ кинетических карт переключения поляризации позволил выделить два новых типа доменных стенок, различающихся скоростями движения и направлениями. Эти стенки формируются при слиянии доменов. После слияния, аналогично процессам в CLN, образуется три типа неэквивалентных вогнутых углов: 60° угол, 120° угол, ориентированный вдоль Y^+ направления (120_{Y^+}), и 120° угол вдоль Y^- направления (120_{Y^-}). Показано, что в угле 120_{Y^-} формируются и движутся две быстрые доменные стенки, направление движения которых отклонено от Y^- кристаллографического направления на угол примерно 15° . В угле 120_{Y^+} формируется и движется дугообразная сверхбыстрая стенка, усредненное направление которой совпадает с Y^+ кристаллографическим направлением. В угле 60° формируются дугообразные сверхбыстрые стенки, эквивалентные половине дугообразной стенки в угле 120_{Y^+} .

Показано, что в MgOLN, как и в CLN, ток переключения состоит из большого числа импульсов Баркгаузена (ИБ), разделённых участками малого тока. Сравнительный анализ видеозаписи кинетики доменной структуры (кинетической карты) и тока переключения показал, что ИБ соответствуют движению короткоживущих быстрых и сверхбыстрых доменных стенок, сформированных в результате слияния доменов. На основе выявленных типов быстрых и сверхбыстрых доменных стенок проведена аппроксимация формы ИБ, которая позволила извлечь скорости быстрых и сверхбыстрых стенок. Стоит подчеркнуть, что такой метод определения скоростей стенок имеет большую точность в сравнении с точностью метода *in situ* визуализации из-за лучшего разрешения по времени системы регистрации тока (300 кГц для регистрации тока и 5 кГц для *in situ* оптической визуализации).

Измерены полевые зависимости скоростей быстрых и сверхбыстрых стенок в MgOCLN и MgOSLN. Показано, что полученные зависимости имеют активационный тип с полями смещения 1 кВ/мм для MgOCLN и 0,7 кВ/мм для MgOSLN (Рис. 1б,г).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные Нанотехнологии» УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-72-00083).

1. K.K. Wong, Properties of Lithium Niobate (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London), 417 (2002)
2. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Applied Physics Letters* **114**, 192902 (2019)
3. A.R. Akhmatkhanov, I.A. Kipenko, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Applied Physics Letters* **117**, 022903 (2020)
4. Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, A. Miyamoto, M. Terao, N. Suda, *Applied Physics Letters* **77**, 2494 (2000)
5. I.A. Kipenko, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **574**, 156 (2021).

Формирование сегнетоэлектрических регулярных доменных структур с использованием интерферирующих лазерных пучков

В.В. Крутов, А.С. Сигов

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), 119454 Москва, Россия
e-mail: v_krutov@mirea.ru

Предложенная в [1] биимпульсная гетеротермальная технология предполагает формирование регулярных доменных структур (РДС) с помощью комбинированного воздействия на сегнетоэлектрик однородного электрического поля и интерферирующих волн определённой длительности и интенсивности. В ряде случаев при переключении поляризации электрическим полем используются жидкие электроды [2-4].

Доклад посвящён развитию технологии [1] с использованием сильно поглощающих жидких электродов. Рассматривается воздействие на сегнетоэлектрик интерферирующих лазерных пучков через слой поглощающего жидкого электрода толщиной δ . При этом излучение не проникает в сегнетоэлектрик, что исключает проявление эффекта фотопроводимости и сопутствующих нежелательных эффектов (ускорения релаксации температурной решётки и т.п.). Толщина слоя δ выбирается много меньше периода лазерно-индуцированной температурной решётки, что обеспечивает её трансляцию в слой $+Z$ -поверхности сегнетоэлектрика (за счёт термодиффузии) и последующее переключение доменов однородным электрическим полем только в нагретых областях.

С целью формирования РДС с малым периодом рассматривается использование лазерного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона. При этом, слой проводящей жидкости, поглощающей УФ излучение, зажат между кварцевой призмой и $+Z$ -поверхностью сегнетоэлектрика.

Формулируются основные требования, предъявляемые к жидким электродам, используемым в данной технологии. В частности, жидкий раствор на выбранной длине волны должен удовлетворять условию, вытекающему из закона Бера: $kc \approx \cos \gamma/\delta$ (где k – коэффициент экстинкции [$\text{л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$], c – концентрация поглощающего компонента [моль/л], γ – угол преломления). А также он должен обладать высокой электропроводностью, показателем преломления меньшим, чем у кварца на данной длине волны и т.п. Требование к показателю преломления продиктовано целесообразностью использования больших углов преломления, обеспечивающих малый период РДС. Учитывая, что для многих практических применений толщина δ жидкого электрода при формировании РДС данным методом должна быть порядка $\delta \approx 10^{-4}$ см, жидкость должна удовлетворять условию: $kc \approx 10^4 \cos \gamma \text{ см}^{-1}$. Например, для излучения с длиной волны 266 нм в качестве кандидатов рассматриваются следующие водные растворы: CdI_2 ($c \approx 1,6$ моль/л), CuBr_2 ($c \approx 3,8$ моль/л), а также, возможно, KI , CeClO_4 и некоторые другие. Учитывая, что в литературе УФ спектры растворов приводятся для дискретных значений концентрации, для выполнения условия $kc \approx \cos \gamma/\delta$ в приоритетном порядке рассматривается лазер с перестраиваемой длиной волны и его вторая гармоника (0,2-0,4 мкм).

Результаты могут быть применимы, например, к сегнетоэлектрикам LiNbO_3 , KTiOPO_4 , PZT.

1. V.V. Krutov, V.G. Mikhalevich, A.S. Sigov, A.A. Shchuka, E.A. Zasovin, *Phys. Solid State* **54**(5), 965 (2012).
2. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**(9), 092901 (2019).
3. H. Steigerwald, F. Von Cube, F. Luedtke, V. Dierolf, K. Buse, *Appl. Phys. B* **101**(3), 535 (2010).
4. V.V. Krutov, A.S. Sigov, A.A. Shchuka. *Ferroelectrics* **559**, 120 (2020).

Эволюция микро- и нано- доменной структуры и генерация пиколитровых капель жидкости под действием пироэлектрического поля

А.В. Макаев, М.С. Кособоков, Е.А. Мингалиев, Д.К. Кузнецов,
М.С. Небогатиков, В.Я. Шур

*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: andrey.makaev@urfu.ru*

Изучение изменений топологии сегнетоэлектрических доменов и разработка методов создания доменных структур с заданными параметрами представляют значительный интерес для развития микро- и нано-доменной инженерии, и инженерии доменных стенок. Кристаллы с регулярной доменной структурой используют для создания преобразователей частоты лазерного излучения с рекордной эффективностью.

Известно, что квазирегулярные доменные структуры могут быть получены при неравновесном переключении поляризации, вызванном запаздыванием экранирования деполяризующего поля, что приводит к эффекту коррелированного зародышеобразования. Такие условия могут быть получены при импульсном облучении лазером. Ранее было показано, что облучение монодоменной пластины одиночным импульсом инфракрасного (ИК) лазера приводит к формированию Y-ориентированных лучей субмикронной ширины и глубиной до 200 мкм. *In situ* визуализация показала, что зарождение и рост доменов происходят под действием пироэлектрического поля при охлаждении кристалла после прекращения лазерного импульса. Однако, эволюция доменной структуры в результате многократного импульсного облучения до конца не изучена.

В работе исследовалось формирование доменных структур при многократном импульсном лазерном облучении пластин одноосного сегнетоэлектрика конгруэнтного ниобата лития (CLN) конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси.

1. Обнаружен эффект превращения полосового домена в массив изолированных доменов в результате облучения ИК-лазером двумя импульсами. Полученный эффект объяснен кинетикой доменов под действием двух импульсов пироэлектрического поля с изменением направления поля. Прямое переключение при охлаждении после окончания первого лазерного импульса приводит к образованию гребенчатых доменов с плоскими стенками на поверхности и заряженными доменными стенками в объеме. Предложен механизм формирования гребенчатых доменов за счет образования зубцов на заряженной доменной стенке, когда ее наклон превышает пороговое значение. Обратное переключение во время нагрева вторым лазерным импульсом приводит к формированию квазирегулярного массива изолированных конических доменов. Таким образом, в результате разделения гребенчатых доменов происходит изменение размерности формы доменов на поверхности из 1D в 2D. Моделирование пространственного распределения пироэлектрического поля при нагреве и охлаждении образца с учетом измеренных температурных зависимостей пороговых полей позволило объяснить образование несквозных доменов и изменение их формы. Необходимо отметить, что впервые обнаруженный в сегнетоэлектриках эффект изменения размерности формы из 1D в 2D аналогичен известному эффекту формирования магнитных цилиндрических доменов [1].

2. Исследовано формирование доменной структуры при многократном импульсном лазерном ИК-облучении в пластинах CLN. Показано, что доменная структура существенно изменяется при увеличении количества лазерных импульсов. Выявлено четыре стадии эволюции доменной структуры: 1) формирование полосового домена после первого импульса, 2) расширение домена за счет бокового движения доменной стенки, 3) образование нанодоменных пальцев на доменных стенках (*fingering*) и 4) формирование лабиринтовой структуры. Показано, что повышение начальной температуры приводит к

уменьшению доли переключенной площади и плотности доменных стенок. Этот факт обусловлен уменьшением пьезоэлектрического поля из-за температурной зависимости ионной проводимости. Следует отметить, что стабильные микро- и нано-доменные структуры, полученные под действием пьезоэлектрического поля, представляют интерес для доменной инженерии [2-4].

3. Разработана оригинальная модификация электрогидродинамического метода генерации фемтолитровых капель проводящих и диэлектрических жидкостей при воздействии пьезоэлектрического поля, создаваемого при однородном нагреве пластины танталата лития. Проведен расчёт оптимальной геометрии доменной структуры для реализации эффекта фокусировки при генерации капель. Показана возможность получения структур наночастиц и выращивания водорастворимых микрокристаллов метастабильных фаз из капель водных растворов [5, 6].

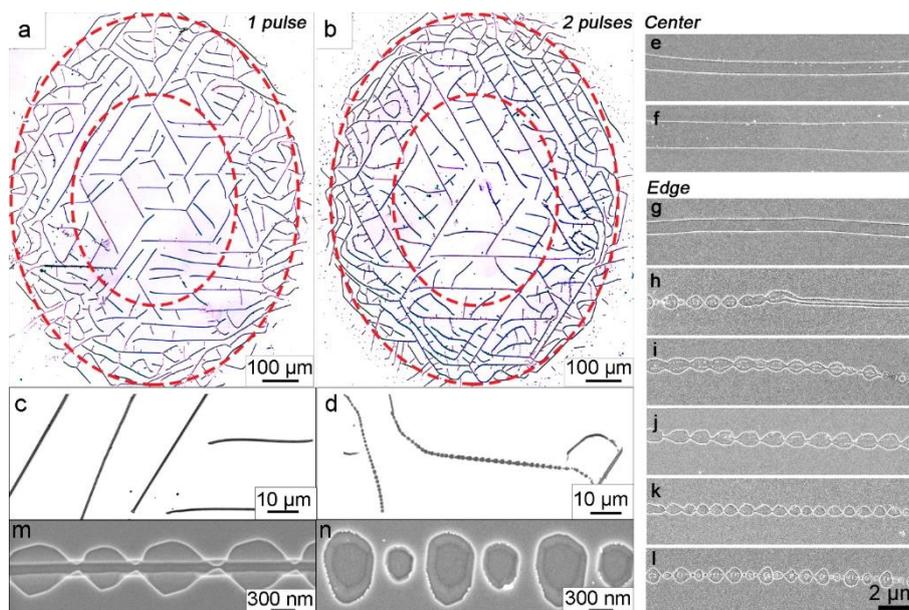


Рисунок 1. Оптические изображения доменных структур: (а, с) после одного импульса и (b, d) после двух импульсов; (а, b) общий вид облучаемой зоны, (с, d) увеличенные фрагменты краевых областей. СЭМ-изображения доменных структур, выявленных при однократном травлении: в центральной области: (е) после одного и (f) двух импульсов; в краевой области: (g) после одного импульса, после двух импульсов: (h) образование нового полосового домена в конце цепи доменов, (i, j) полосовые домены с волнистыми стенками, цепи изолированных доменов: (k) одинаковых и (l) чередующихся размеров. Домены, выявленные двукратным травлением: (m) после первого и второго импульсов, (n) после второго и третьего импульсов. Длительность импульса 3 мс. Плотность энергии 30 Вт/мм².

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта 19-12-00210.

1. V.Ya. Shur, et al., *Acta Materialia*, in press (2021).
2. V.Ya. Shur, et al., *J. Appl. Phys.* **127**, 094103 (2020)
3. M.S. Kosobokov, et al., *Ferroelectrics* **541**, 61 (2019).
4. V.Ya. Shur, et al., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **699**, 012052 (2019).
5. E.A. Mingaliev, et al., *Ferroelectrics* **476**, 156 (2015).
6. V.Ya. Shur, et al., *Ferroelectrics* **508**, 58 (2017).

Анализ не 180°-ных доменных структур в бессвинцовых сегнетоэлектрических твердых растворах на основе перовскитов NaNbO_3 , KNbO_3 , и колумбита CdNb_2O_6

М.О. Мойса¹, В.Ю. Тополов², К.П. Андрюшин¹, Л.А. Резниченко¹

¹Южный федеральный университет, научно-исследовательский институт физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: maksim.moysa@mail.ru

²Южный федеральный университет, физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Вследствие значительной токсичности свинецсодержащих композиций в последнее десятилетие проводится интенсивный поиск альтернативных сегнетоэлектрических и родственных материалов. При этом особое внимание привлекает бессвинцовая сегнетопьезокерамика на основе твердых растворов (ТР) $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. Указанные ТР обладают уникальным сочетанием электрофизических свойств, достижение которых принципиально невозможно в сегнетоэлектрических материалах на основе $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. Однако, несмотря на прогресс в получении требуемых электрофизических параметров в указанных бессвинцовых составах, механизмы формирования доменной структуры в них и ее влияние на макроструктуру остаются недостаточно изученными.

Настоящая работа развивает представления о структуре и свойствах системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ [1] и посвящена анализу не 180°-ных доменных (двойниковых) структур в данной системе. Объектом исследования является ТР состава $0.85\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.10\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ К}$, $\tau_1 = 5 \text{ ч}$, $T_{\text{синт.2}} = 1240 \text{ К}$, $\tau_2 = 10 \text{ ч}$; $T_{\text{спек.}} = 1190 \text{ К}$).

Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке по плоским поверхностям и торцам) с целью получения измерительных образцов диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Перед металлизацией образцы подвергались прокаливанию при температуре $T_{\text{прок.}} = 770 \text{ К}$ в течение 0.5 ч для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды на образцы наносили двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при температуре 1070 К в течение 0.5 ч.

Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследование объемных и измельченных керамических объектов позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения сегнетокерамик. Расчет структурных параметров проводился по стандартным методикам [1].

Анализ сосуществующих сегнетоэлектрических фаз и не 180°-ных доменных структур в них проводился в рамках алгоритма Метра [2]. При этом сосуществующие полидоменные фазы характеризуются матрицами дисторсий $\| M_{ij} \|$ и $\| N_{ij} \|$ (размер 3×3). Эти матрицы зависят от параметров элементарных ячеек фаз, ориентаций кристаллографических осей заданных типов доменов, их объемных концентраций и углов взаимного поворота кристаллографических осей соседних доменов [3].

При описании сосуществующих моноклинной (М) и тетрагональной (Т) фаз ТР предполагается, что:

а) М-фаза разбита на 71°-ные (109°-ные) домены, между которыми существуют плоские доменные стенки, параллельные плоскостям $\{100\}$ перовскитовой ячейки;

б) Т-фаза разбита на 90°-ные домены, а доменные стенки между ними параллельны плоскостям $\{110\}$ перовскитовой ячейки [3]. Считается, что упомянутые выше доменные стенки являются механически ненапряженными и электрически нейтральными.

Объемные концентрации двух типов 90°-ных доменов Т-фазы равны q и $1 - q$ соответственно. Объемные концентрации четырех типов 71°-ных (109°-ных) доменов М-фазы задаются с помощью параметров x_r и y_r . Матрица дисторсий полидоменной М-фазы представляется по аналогии с матрицей ромбоэдрической фазы [3] как

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \mu_a & \mu(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) \\ \mu(2y_R - 1) & \mu_a & \mu(2x_R - 1) \\ \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1) & \mu_a \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Матрица дисторсий полидоменной Т-фазы имеет вид

$$\|N_{ij}\| = q \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix} + (1 - q) \begin{pmatrix} \cos\varphi_t & 0 & -\sin\varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_t & 0 & \cos\varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Условия упругого согласования фаз при полной релаксации механических напряжений на плоских межфазных границах, согласно работе [2], имеют вид

$$\begin{cases} \det\|D_{ij}\| = 0; \\ (D'_{ij})^2 \geq 0, \end{cases} \quad (3)$$

где

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^3 (N_{ik}N_{jk} - M_{ik}M_{jk}), \quad (4)$$

$(D'_{ij})^2 = D_{ij}^2 - D_{ii}D_{jj}$, а входящие в формулу (4) элементы типов N_{ik} и M_{ik} содержатся в матрицах дисторсий (1) и (2) соответственно.

Далее найдем оптимальные концентрации 90°-ных доменов q и $1 - q$ в Т-фазе, сосуществующей с полидоменной М-фазой в ТР $0.85\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.10\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ с учетом известных параметров ячейки данных фаз при комнатной температуре. В полидоменной М-фазе параметры концентрации x_R и y_R проварьировем от 0 до 1, и при заданных $x_R = \text{const}$; $y_R = \text{const}$ проверим справедливость условий (3). Обнаружено, что условия (3) в интервале объемных концентраций $0 \leq q \leq 1$ не выполняются, например, при следующих комбинациях параметров концентрации: $x_R = 0.1$, $y_R = 0.5$; $x_R = 0.3$, $y_R = 0.5$; $x_R = 0.5$, $y_R = 0.3$; $x_R = 0.5$, $y_R = 0.1$. Однако при $x_R = y_R = 0.5$ условия (3) выполняются, а полная релаксация напряжений на межфазных границах достигается при наибольшей объемной концентрации одного из типов 90°-ных доменов Т-фазы $q = 0.72$. Отметим, что условие $x_R = y_R = 0.5$ приводит к значительному упрощению матрицы дисторсий М-фазы (1), т.е. характер дисторсий становится аналогичным тому, как это имеет место в кубической фазе. Относительно большая разность между объемными концентрациями 90°-ных доменов $q = 0.72$ и $1 - q = 0.28$ является показателем стремления Т-фазы к монодоменизации. Это обстоятельство способствует более простой картине доменно-ориентационных эффектов и формирования электрофизических свойств в исследуемом ТР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).

1. К.Р. Andryushin, et al. *LAP LAMBERT Academic Publishing*, 61 (2012).
2. G. Metrat, *Ferroelectrics* **26**, 801 (1980).
3. V.Yu. Topolov, Second Edition (*Cham: Springer*), 28 (2018).

Создание электронным пучком регулярных доменных структур в монокристаллах КТР

Е.А. Пашнина, А.С. Нураева, М.С. Небогатиков, Д.С. Чезганов, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: elena.pashnina@urfu.ru*

Проведено исследование формирования доменной структуры при облучении электронным пучком монокристаллов титанил-фосфата калия (KTiOPO_4 , КТР), покрытых диэлектрическим слоем. Выявлены основные закономерности зависимости параметров изолированных и полосовых доменов от дозы и ускоряющего напряжения. Определены предельные углы отклонения заряженных доменных стенок от Y -направления. В кристаллах толщиной 1,3 мм создана регулярная структура сквозных полосовых доменов с периодом 10 мкм.

КТР широко используется для создания устройств управления когерентным излучением в области среднего ИК излучения, благодаря широкому диапазону прозрачности. Значительный практический интерес представляет создание кристаллов с регулярной доменной структурой. На примере ниобата лития показано, что облучение электронным пучком поверхностей, покрытых диэлектрическим слоем, может быть использовано для создания сквозных регулярных доменных структур [1, 2].

Проводилось облучение сфокусированным электронным пучком пластин КТР, толщиной 1,3 мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси. На облучаемую Z^- полярную поверхность методом центрифугирования был нанесен слой фоторезиста AZ 2020 nLOF (Microchemicals GmbH) толщиной 2,5 мкм, а на противоположную Z^+ поверхность методом магнетронного распыления – сплошной медный электрод, который заземлялся во время облучения. Облучение производилось с использованием двулучевой рабочей станции Auriga Crossbeam Workstation (Carl Zeiss NTS) с интегрированной литографической системой Elphy Multibeam (Raith GmbH). Полученные доменные структуры были визуализированы на полярных поверхностях с использованием сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) [3] и в объёме с использованием микроскопии генерации второй гармоники Черенкова (МГВГ) [4].

Точечное облучение проводилось матрицами 10×10 точек с периодом 10 мкм и дозами от 10 до 1000 пКл. На облученной Z^- полярной поверхности (Рис. 1а) были выявлены домены, вытянутые вдоль Y -направления, что характерно для кристаллов с симметрией C_2 [5]. Площадь доменов линейно увеличивается с дозой до 90 пКл. Полученная зависимость может быть обусловлена тем, что возникающее при переключении деполяризующее поле компенсируется экранированием инжектированными зарядами, что является аналогом тока во внешней цепи при традиционном переключении в сегнетоэлектрическом конденсаторе. Увеличение размеров доменов с ростом ускоряющего напряжения обусловлено большей глубиной проникновения электронов в резист, что приводит к приближению заряда рассеянных электронов к полярной поверхности.

В результате облучения вдоль ориентированных вдоль Y -направления линий 10×1 с периодом 10 мкм и длиной 100 мкм дозами от 50 до 450 нКл/см формировались сквозные полосовые домены с плоскими доменными стенками (Рис. 1б,в). Линейная зависимость ширина доменов от дозы обусловлена внешним экранированием деполяризующего поля инжектированными зарядами. Анализ зависимости скважности (отношения ширины доменов к периоду структуры) от дозы и ускоряющего напряжения показал, что оптимальные значения скважности (0,5) могут быть получены для 500 нКл/см при напряжении 10 кВ и для 200 нКл/см при напряжении 12 кВ.

Для определения предельных углов отклонения доменных стенок производилось облучение линиями под углами от 0° до 90° к Y -направлению. Показано, что на облучаемой

Z-полярной поверхности можно создавать изолированные домены и массивы полосовых доменов с произвольной ориентацией, однако, при прямом прорастании форма доменов изменяется. Выявлено три стадии изменения формы доменов при прорастании: (1) формирование Y-ориентированных стенок; (2) частичное слияние доменов; (3) частичное разбиение слившихся доменов на доменные сегменты с Y-ориентированными стенками. Полное прорастание сквозь пластину одиночного сплошного полосового домена возможно при отклонении от Y-направления не более чем на 20° , а для решеток не более чем на 4° .

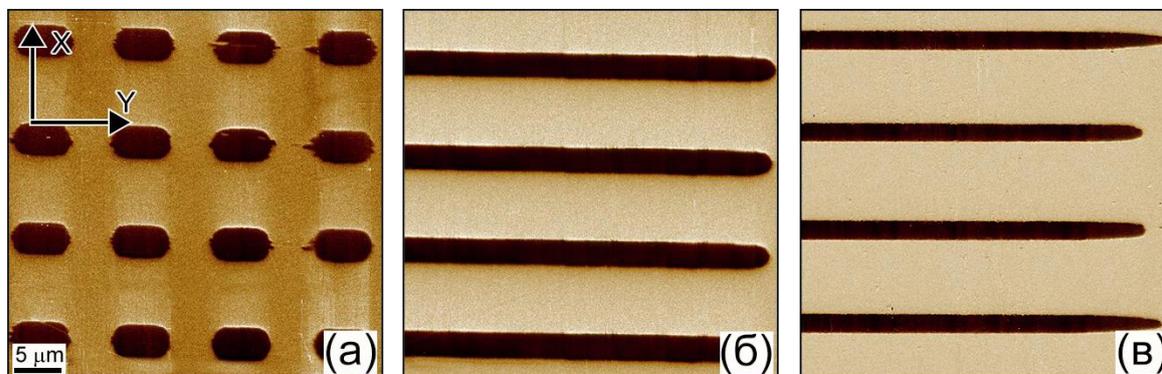


Рисунок 1. СМПО изображения доменов, полученных в результате: (а) точечного облучения при ускоряющем напряжении 12 кВ и дозе 30 пКл и облучения вдоль линий при ускоряющем напряжении 10 кВ и дозе 150 нКл/см (б) на Z-поверхности, (в) на Z+поверхности.

Полученные результаты представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов доменной инженерии в кристаллах КТР для создания мощных, надежных и эффективных когерентных источников света.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-29-20077.

1. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, A.R. Akhmatkhanov, D.K. Kuznetsov, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 232902 (2015).
2. E.O. Vlasov, D.S. Chezganov, L.V. Gimadeeva, E.A. Pashnina, et al, *Ferroelectrics* **542**, 85 (2019).
3. E.J. Soergel, *Phys. Appl. Phys.* **44**, 464003 (2010).
4. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).
5. V.Ya. Shur, A.A. Esin, M.A. Alam, A.R. Akhmatkhanov, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 152907 (2017).

Исследование доменной структуры наноразмерной пленки ЦТС сформированной на кремниевой подложке

В.В. Петров¹, А.В. Нестеренко¹, Д.В. Стрюков², А.В. Павленко², О.И. Осотова¹,
О.А. Агеев^{1,3}

¹Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, 347922, Таганрог, Россия
e-mail: vvp2005@inbox.ru

²Южный научный центр Российской Академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

³Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южный федеральный университет, 347922, Таганрог, Россия

Тонкие пленки цирконата титаната свинца (ЦТС) обладают большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, уникальными электрооптическими свойствами. Пьезо- и сегнетоэлектрические свойства пленок ЦТС зависят от технологии их формирования. В большинстве применяемых методов формирования пленок ЦТС необходим дополнительный термический отжиг. Применение метода высокочастотного реактивного плазменного распыления позволяет сократить эту операцию, так как структура пленки формируется в процессе роста при напылении на подложку [1]. Целью работы являлось формирование тонких пленок ЦТС методом высокочастотного реактивного распыления на кремниевой высоколегированной подложке n-типа проводимости (КЭС-0,01) с ориентацией (111) и исследование их свойств.

Пленки ЦТС с соотношением Zr:Ti равном 1:1 формировались на установке для получения тонких эпитаксиальных пленок сложных оксидов "Плазма 80 СЭ" (Россия) при мощности 220 - 230 Вт, температуре подложки 500 - 530 °С и давлении высокочистого кислорода в камере 0,45- 0,55 Торр в течение 60 мин [2]. Для исследования свойств пленок использовались метод рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, физический факультет ЮФУ), растровая электронная микроскопия (РЭМ, NovaNanoLab 600, НОЦ «Нанотехнологии») ЮФУ.

Методом РФА было определено, что пленки ЦТС имеют поликристаллическую структуру с преимущественным ростом в направлении (111) -- рисунок 1. Перовскитовая фаза в кубическом приближении имеет параметр элементарной ячейки равный $a = 4.10\text{Å}$. В пленке также присутствуют следы пироклорной фазы.

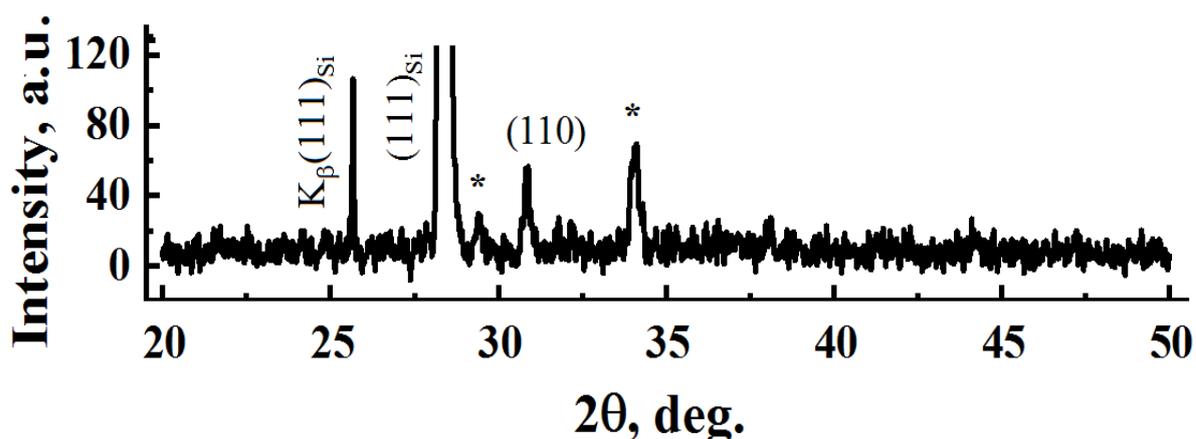


Рисунок 1. Дифрактограммы пленки ЦТС–Si (* пироклорная фаза).

РЭМ измерения показали, что толщина полученных пленок составила 0,6-0,7 мкм. Поверхность пленки имеет развитый рельеф с преобладающим количеством остроконечных «выступов» высотой 100-300 нм.

Для измерения пьезоэлектрического модуля образцов была применена силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), реализованная в сканирующей зондовой

нанолаборатории «Ntegra» (Россия). При исследовании методом СМП зонд прижимается к образцу с силой, величина которой регулируется заданным значением изгиба кантилевера. Пьезоэлектрический эффект, приводящий к периодическому сжатию и растяжению образца, создается с помощью переменного напряжения, приложенного между зондом и образцом. Изменения размеров образца приводят к изменениям изгибов кантилевера, которые оптически регистрируются с помощью переменных сигналов, поступающих от четырех сегментов фотодетектора. Амплитуда и фаза периодических смещений зонда в вертикальном направлении характеризуют вертикальный пьезоотклик. Амплитуды и фазы латеральных смещений зонда характеризуют, соответственно, латеральный пьезоотклик.

Анализ, проведенный СМП методом на части поверхности размером 10×10 мкм², указал, что нанокристаллы ЦТС расположены по поверхности выступов – рисунок 2.

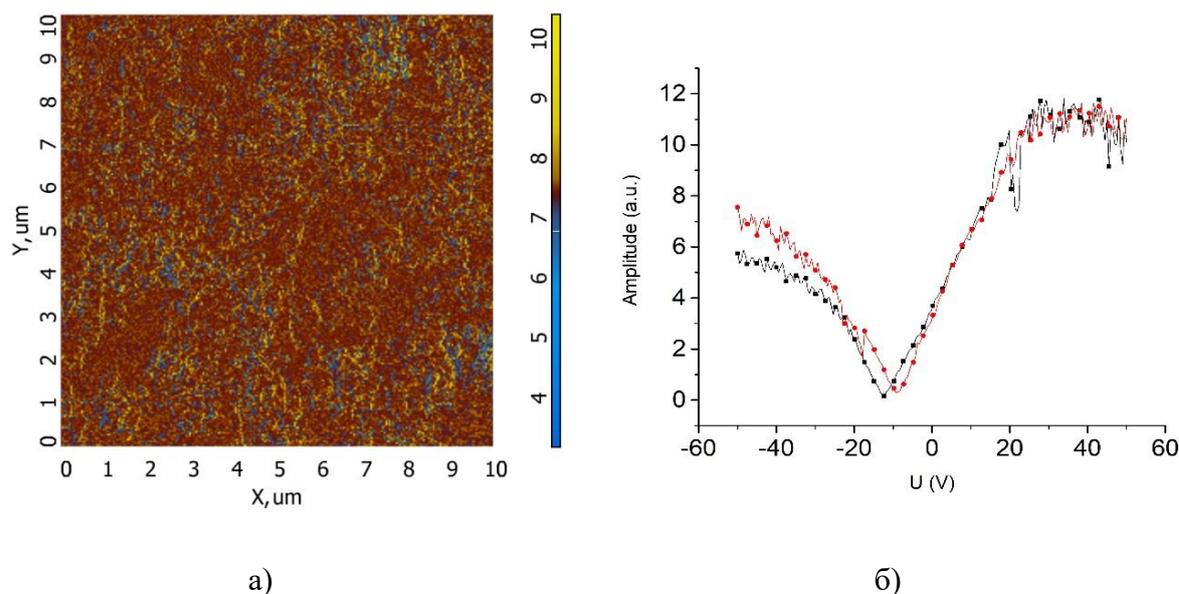


Рисунок 2. Пьезоотклик ЦТС наноструктур: а) амплитуда вертикальных смещений зонда; б) зависимость амплитуды вертикальных смещений зонда от амплитуды напряжения.

Анализ зависимости амплитуды вертикальных колебаний зонда от амплитуды прикладываемого напряжения показал, что величина пьезомодуля составляет $133 \pm 9,4$ пм/В. Величина пьезомодуля для латерального пьезоотклика была на порядок меньше.

В результате исследований показано, что в пленках ЦТС, толщиной 0,6-0,7 мкм, сформированных методом высокочастотного реактивного плазменного распыления в кислороде, поверхность пленки имеет развитый рельеф с преобладающим количеством остrokонечных «выступов» высотой 100-300 нм. Кристаллиты ЦТС расположены по поверхности выступов. Величина пьезомодуля составляет $133 \pm 9,4$ пм/В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11019мк. Измерения СМП методом проводились при технической поддержке научного проекта № 0852-2020-0015 в рамках государственного задания Минобрнауки России в области научной деятельности.

1. V.M. Mukhortov, Yu.I Yuzyuk, Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: production, properties and applications, Rostov-on-Don: Southern Scientific Center of RAS, 224 (2008).
2. V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, A.S. Kamentsev, A.A. Rozhko, O.A. Pakhomova, *Nano Hybrids and Composites* **28** (2020).

Исследование временной эволюции коэффициентов в разложении электрической энергии кристалла Rb_2ZnCl_4 по поляризации методом гармонического анализа

В.В. Горбатенко¹, Б.Н. Прасолов², С.А. Горбатенко³, Н.В. Даценко⁴

¹Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия

²ООО «Инвестиции и технологии», 394026 Воронеж, Россия

e-mail: vlgorbatenko@mail.ru

³Воронежский государственный институт физической культуры, 394036 Воронеж, Россия

⁴Воронежский государственный университет инженерных технологий, 394036 Воронеж, Россия

Согласно теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [1, 2] в случае одноосного сегнетоэлектрика можно разложить плотность электрической энергии (W_C) по степеням единственной компоненты поляризации (P_C). Ограничиваясь членами до шестой степени по поляризации, имеем:

$$W_C = \frac{1}{2} a P_C^2 + \frac{1}{4} b P_C^4 + \frac{1}{6} c P_C^6 - E P_C, \quad (1)$$

где a , b , c – коэффициенты, имеющие определенный физический смысл [3].

В теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира предполагается, что в окрестности точки Кюри коэффициент a изменяется с температурой:

$$a = a_0 (T - T_0) \quad (2)$$

Другие коэффициенты в разложении свободной энергии не зависят от температуры. Предполагается, что a_0 и c положительны для всех известных сегнетоэлектриков, а род фазового перехода определяется коэффициентом b .

На основе изучения динамики процессов переполяризации в кристаллах группы A_2BX_4 в сегнетоэлектрической фазе (СФ) в окрестности температуры фазового перехода (T_C) в работе [4], согласно теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, была построена статическая зависимость плотности электрической энергии от поляризации. Зависимости $W_C(P_C)$, построенные методом гармонического анализа и восстановленные согласно выражению (1) практически совпадают, если учитывать не менее 13 коэффициентов в разложении W_C по четным степеням P_C . В работе [4] обнаружено отличие в знаке коэффициента c выражения (1), полученного экспериментально и предполагаемого из теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

В работе [5] методом гармонического анализа процесса переполяризации кристаллов Rb_2ZnCl_4 из величины напряженности поля насыщения (E_K) выделены две составляющие: E_C и E_0 . Составляющая E_C , называемая коэрцитивным полем, обусловлена потерями, возникающими в исследуемом образце, то есть, когда напряженность электрического поля, приложенного к образцу, становится равной величине E_C , поляризация достигает нулевого значения. Величина напряженности поля переключения $E_0 = E_K - E_C$ соответствует величине напряженности поля, которую нужно добавить к E_C , чтобы обеспечить практически полную монодоменизацию исследуемого образца. В работах [4-8] было показано, что, если при изотермической выдержке образцов кристаллов Rb_2ZnCl_4 в сегнетоэлектрической фазе, подключить переменное электрическое поле (E_{\sim}) с частотой порядка 20 кГц и амплитудой (E_m) выше E_K , то после отключения E_{\sim} наблюдаются релаксации E_K . «Электрополевой отжиг» приводит к уменьшению E_K , что подтверждает процесс освобождения доменных границ (ДГ) от дефектов. После выключения E_{\sim} происходит увеличение E_K , то есть обратный процесс – процесс закрепления ДГ дефектами. В работе [4] была изучена временная эволюция петель диэлектрического гистерезиса методом гармонического анализа после воздействия на образец E_{\sim} . Анализ временной эволюции петель диэлектрического гистерезиса показал, что имеет место релаксация

величины напряженности поля E_C , а значение напряженности поля переключения E_0 остается практически неизменным.

В работе [9] было проведено исследование временной эволюции формы рельефа зависимости $W_C(P_C)$ в процессе релаксации доменной структуры после выведения ее из состояния равновесия переменным электрическим полем E_{\sim} при изотермической выдержке образцов кристаллов Rb_2ZnCl_4 в СФ вблизи T_C . Из анализа временной зависимости $W_C(P_C)$ следует, что форма потенциального рельефа зависимости $W_C(P_C)$ соответствует теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, то есть имеет два минимума $W_C(P_C)$ сразу же после отключения E_{\sim} . В процессе релаксации доменной структуры, после выведения ее из положения равновесия полем E_{\sim} , на зависимости $W_C(P_C)$ появляется третий минимум при $P_C = 0$. Чем больше диэлектрические потери, связанные с увеличением E_C , тем более явно он проявляется.

В настоящей работе было проведено исследование эволюции коэффициентов в разложении электрической энергии кристалла Rb_2ZnCl_4 по поляризации методом гармонического анализа в сегнетоэлектрической фазе вблизи точки Кюри в процессе релаксации доменной структуры после выведения ее из состояния равновесия переменным электрическим полем E_{\sim} при изотермической выдержке исследуемых образцов. Установлено, что знак коэффициента s выражения (1), полученного экспериментально в процессе релаксации доменной структуры меняет знак. Знаки коэффициента s , полученного экспериментально и предполагаемого из теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира совпадают в первоначальный момент времени после выведения доменной структуры из состояния равновесия переменным электрическим полем E_{\sim} .

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, *Статистическая физика*, М., Наука, 486 (1976).
2. A.F. Devonshire, Theory of Ferroelectrics, *ADV. Phys.* **3**, 85 (1954).
3. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж. Трискона, М. *Физика сегнетоэлектриков (современный взгляд)*, пер. с англ. Б.А. Струкова и А.И. Лебедева, М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 89 (2011).
4. В.В. Горбатенко, Б.Н. Прасолов, С.А. Горбатенко, *Изв. РАН. Сер. физ.* **83**(9), 1184 (2019).
5. В.В. Горбатенко, В.И. Кудряш, Б.Н. Прасолов, С.А. Горбатенко, *Изв. РАН. Сер. физ.* **75**(10), 1394 (2011).
6. S.A. Gridnev, V.V. Gorbatenko and B.N. Prasolov, *Ferroelectrics* **143**, 85 (1993).
7. С.А. Гриднев, В.В. Горбатенко, Б.Н. Прасолов, *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**(3), 97 (1993).
8. B.N. Prasolov, V.V. Gorbatenko, I.A. Safonova, *Ferroelectrics* **186**, 231 (1996).
9. V.V. Gorbatenko, B.N. Prasolov, S.A Gorbatenko, N.V. Datsenko, *Ferroelectrics* **574**, 123 (2021).

Формирование доменных лучей при переключении поляризации в аномально слабых полях в монокристаллах ниобата лития, модифицированных методом протонного обмена

Е.Д. Савельев^{1,2}, А.Р. Ахматханов¹, В.Я. Шур¹

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия*

e-mail: evgeny.savelyev@urfu.ru

²*Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Physique de Nice*

Ниобат лития (LN) является наиболее распространённым материалом, используемым в нелинейной оптике, лазерной технике и пьезоакустике. Для применений в области интегральной оптики в кристаллах LN создаются каналные волноводы [1]. Одним из популярных методов создания волноводов является протонный обмен (PE LN). В этом случае кристалл помещается в жидкий горячий источник ионов H^+ (как правило, слабые кислоты), что приводит к замене в приповерхностном слое ионов Li^+ ионами H^+ и уменьшению величины спонтанной поляризации. Для оптимизации оптических свойств волноводов в расплав кислоты добавляют бензоат лития, что уменьшает скорость протонного обмена (soft PE) [1]. В этом случае получается волновод SPE LN с градиентным профилем распределения концентрации H^+ , малыми оптическими потерями и практически полностью восстановленными нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Для нелинейно-оптических преобразований в LN волноводах необходимо создание в них прецизионных регулярных доменных структур с микронными периодами [2], что требует глубокого изучения кинетики доменной структуры в SPE LN.

В работе изучены особенности кинетики доменной структуры в SPE LN. Протонный обмен был проведен в вырезанных перпендикулярно полярной оси пластинах LN толщиной 0,5 мм в Институте физики Ниццы (INPHINI, Ницца, Франция). Проводилась обработка образцов в бензойной кислоте с добавлением 2,9% бензоата лития при температуре 300°C в течение 72 часов. Профиль распределения концентрации H^+ в образце измерен методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР) с субмикронным пространственным разрешением по глубине. Полная глубина модифицированного слоя составила около 3 мкм на Z^+ поверхности и около 5 мкм на Z^- поверхности.

Кинетика доменной структуры в процессе переключения поляризации исследовалась в полях от 1,8 до 24 кВ/мм. Переключение производилось при приложении прямоугольных импульсов поля с использованием жидких электродов (насыщенного водного раствора $LiCl$) с *in situ* оптической визуализацией кинетики доменной структуры с разрешением по времени до 200 мкс. Визуализация статической доменной структуры на поверхности и в объёме производилась методом КМКР с пространственным разрешением около 400 нм.

Было установлено, что переключение в исследуемых образцах начиналось в аномально слабых полях: движение доменных стенок наблюдалось при 1,8 кВ/мм, а образование и рост полосовых доменов (доменных лучей) - при 2,4 кВ/мм (Рис. 1а), тогда как пороговое поле в конгруэнтном LN составляет около 21 кВ/мм. Традиционный рост гексагональных доменов в SPE LN наблюдался только в полях более 22 кВ/мм.

Показано, что рост доменных лучей на Z^+ поверхности происходит преимущественно вдоль X и Y кристаллографических направлений (Рис. 1а). Исследована зависимость общей длины лучей от времени. Фурье-фильтрация мгновенных оптических изображений доменной структуры позволила провести отдельный анализ лучей, ориентированных вдоль различных направлений. Установлено, что с ростом поля анизотропия ориентации лучей уменьшается. Визуализация статической доменной структуры на Z^+ поверхности методом КМКР показала, что ширина лучей не превышает 4 мкм, а глубина до 200 мкм (Рис. 1 б,в). Уменьшение порогового поля можно отнести за счет поля смещения, созданного градиентом состава в приповерхностном слое. Причём прорастание доменов в

полярном направлении происходит за счёт движения кинков в поле, создаваемом заряженными кинками [3].

В полях более 10 кВ/мм начинается дополнительный процесс переключения на Z-полярной поверхности с образованием и ростом удлинённых доменов без выраженной анизотропии и доменными стенками сложной формы (Рис. 1д). С использованием методов КМКР было показано, что рост доменов происходил за счёт образования ступеней на движущейся доменной стенке при слиянии с нанодоменами, образующимися за счёт эффекта коррелированного зародышеобразования (Рис. 1е,г) [4]. Наблюдаемая кинетика доменной структуры свидетельствует о существенном вкладе диэлектрического поверхностного слоя, уменьшающего эффективность внешнего экранирования деполяризующего поля [4].

Наблюдаемый эффект представляется исключительно важным для развития методов доменной инженерии при создании регулярных доменных структур.

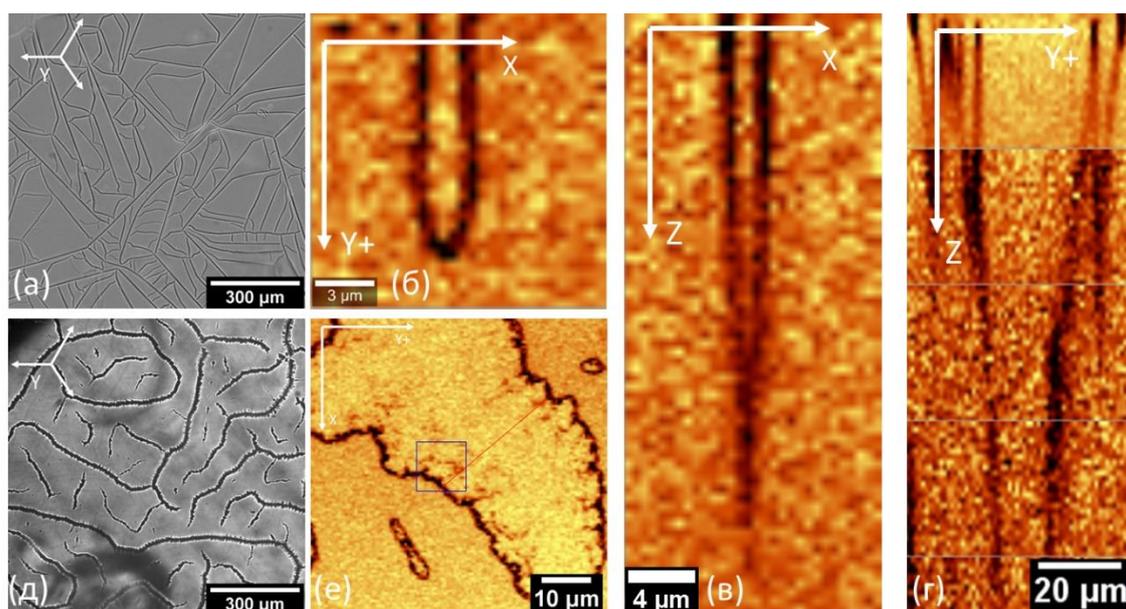


Рисунок 1. Изображения доменной структуры, полученной после частичного переключения поляризации в образцах SPE LN на (а-в) Z+ и (г-е) Z- полярных поверхностях в поле 4 кВ/мм и 20 кВ/мм соответственно. (а), (д) Оптическая визуализация в процессе переключения. (б-г,е) КМКР изображения доменной структуры в (б), (е) XY и (в,г) YZ плоскостях.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные Нанотехнологии» УрФУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90192.

1. L. Chanvillard, P. Aschiéri, P. Baldi, D.B. Ostrowsky, M. de Micheli, L. Huang, D.J. Bamford, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1089 (2000).
2. M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993).
3. V.Ya. Shur, E.V. Pelegova, A.P. Turygin, M.S. Kosobokov, Yu.M. Alikin, *J. Appl. Phys.* **129**, 044103 (2021).
4. V.Ya. Shur, “Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains” in *Nucleation Theory Applications* (WILEY-VCH, Weinheim), 178 (2005).

Создание регулярных доменных структур с субмикронными периодами в тонких пленках ниобата лития на изоляторе

Б.Н. Слаутин¹, Н. Zhu², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: boris.slautin@urfu.ru

²Jinan Jingzheng Electronics Co. Ltd., 250101 Jinan, China

Тонкие монокристаллические пленки ниобата лития на изоляторе SiO₂ (LNOI) являются одним из наиболее перспективных материалов для проектирования устройств интегральной оптики. В настоящее время активно изучаются свойства LNOI с целью создания оптических волноводов, акустических и оптических преобразователей [1].

В работе исследованы возможности создания в LNOI регулярных доменных структур (РДС) с субмикронными периодами, которые позволят, в частности, реализовать параметрическую генерацию света методом обратного рассеяния, теоретически предсказанную в середине XX века [2]. Исследование проведено на LNOI двух типов: (I) с нижним электродом – с металлическим электродом, расположенным непосредственно под пленкой LN; (II) с диэлектрическим слоем – пленка LN отделена от электрода слоем SiO₂ толщиной 1 мкм, играющим роль искусственного диэлектрического зазора. Толщина пленки LN составляла 700 нм. Методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) использовались для создания и визуализации доменных структур.

Исследовано влияние искусственного диэлектрического зазора SiO₂ на формирование и эволюцию доменных структур в LNOI. Продемонстрировано, что в объеме формируются зубчатые заряженные доменные стенки. Показано, что в LNOI (I) домены растут за счет образования иглообразных нанодоменов на наклонной доменной стенке, а основным механизмом роста в LNOI (II) является коррелированное зародышеобразование [3].

В LNOI (I) созданы регулярные доменные структуры с субмикронными периодами сканированием зондом СЗМ с постоянным напряжением при комнатной температуре (Рис. 1а,б) [4]. В LNOI (II) создание PPLNOI при комнатной температуре невозможно из-за обратного переключения, вызванного неэффективным экранированием деполяризующего поля из-за диэлектрического слоя SiO₂ между пленкой и электродом. Показано, что при температуре выше 80°C можно создавать РДС с субмикронными периодами (Рис. 1в). Минимальные периоды структур в LNOI (I) составили 110 нм, в LNOI (II) – 200 нм.

Описана эволюция формы взаимодействующих полосовых доменов в зависимости от расстояния между ними. Экспериментально подтверждена стабильность создаваемых РДС.

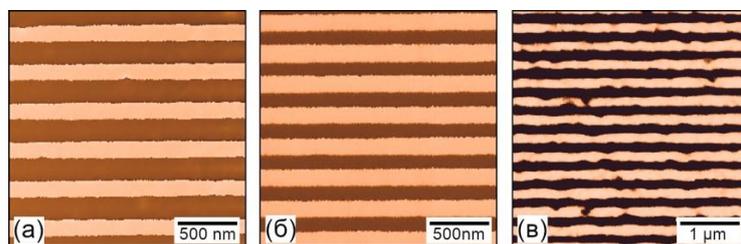


Рисунок 1. Регулярные доменные структуры в LNOI (I) с периодами (а) 300 нм и (б) 250 нм, в LNOI (II) с периодом 300 нм.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при поддержке РФФИ (№19-32-90052), РФФИ и правительства Свердловской области (№20-42-660025).

1. S. Yuan, C. Hu, A. Pan, et al., *J. Semicond.* **42**, 041304 (2021).
2. S. E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 114 (1966).
3. B.N. Slautin, A.P. Turygin, E.D. Greshnyakov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **116**, 152904 (2020).
4. B.N. Slautin, H. Zhu, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **576**, 119 (2021).

Исходная доменная структура в монокристаллах сегнетоэлектрика ортованадата кальция

Е.В. Шишкина¹, В.В. Южаков¹, М.С. Небогатилов¹, Э.А. Линкер¹,
Е.Д. Грешняков¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия

e-mail: ekaterina.shishkina@urfu.ru

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

Ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) является высокотемпературным сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_C = 1110 \pm 10^\circ\text{C}$ и величиной спонтанной поляризации $68 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² [1]. Номинально чистые и легированные редкоземельными элементами монокристаллы CVO обладают нелинейно-оптическими свойствами, что делает их перспективными материалами для генерации второй гармоники [2,3]. Создание периодической доменной структуры может существенно улучшить эффективность преобразователей частоты излучения, однако, до сих пор никому не удалось продемонстрировать переключение поляризации в CVO.

В работе проведено экспериментальное исследование исходной доменной структуры монокристаллов номинально чистого и легированного ионами Mn (0,05 и 0,1 at.%) CVO, выращенных методом Чохральского из расплава в институте общей физики им. Прохорова. Образцы толщиной 0,6 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси, после чего была проведена механохимическая полировка полярных поверхностей. Используемая процедура полировки выявляет неглубокий рельеф, соответствующий рисунку поверхностных доменов с высотой ступеньки около 100 нм, что достаточно для получения оптических изображений. Визуализация исходной доменной структуры на поверхности образцов проводилась с использованием оптической микроскопии (BX-61, Olympus, Япония) и сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (Ntegra Aura, NT-MDT, Россия). Для визуализации доменов в объеме кристалла использовалась сканирующая конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (Alpha 300 AR, WiTec, Германия) и микроскопия генерации второй гармоники, реализованная на базе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия) [4].

Визуализация поверхности образцов методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика позволила утверждать, что наблюдаемые области имеют разное направление спонтанной поляризации и соответствуют доменам разного знака.

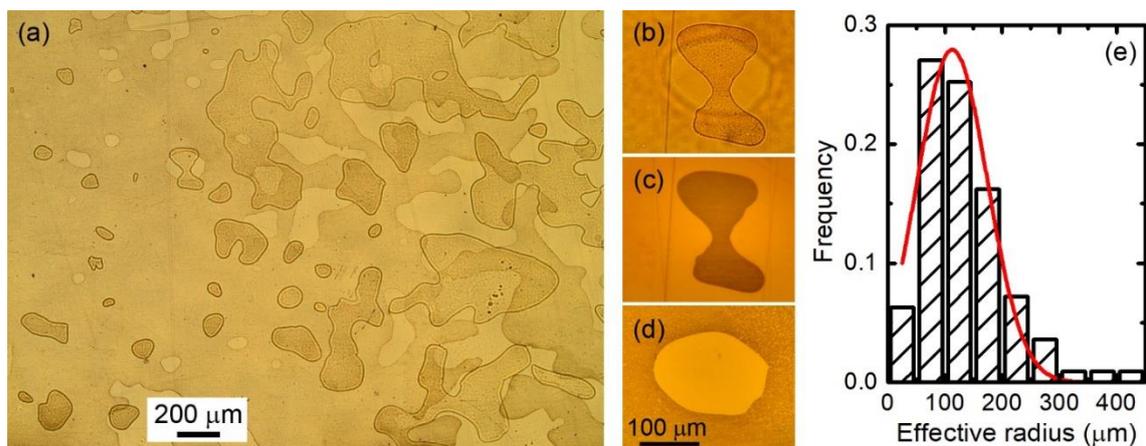


Рисунок 1. (а) Исходная доменная структура на полярных поверхностях номинально чистого монокристалла CVO. (b-d) Домен на противоположных полярных поверхностях. Оптическая микроскопия, светлое поле. (a,b) Проходящий свет, (c,d) отраженный свет. (e) Функция распределения эффективного радиуса изолированных доменов. Аппроксимация функцией Гаусса.

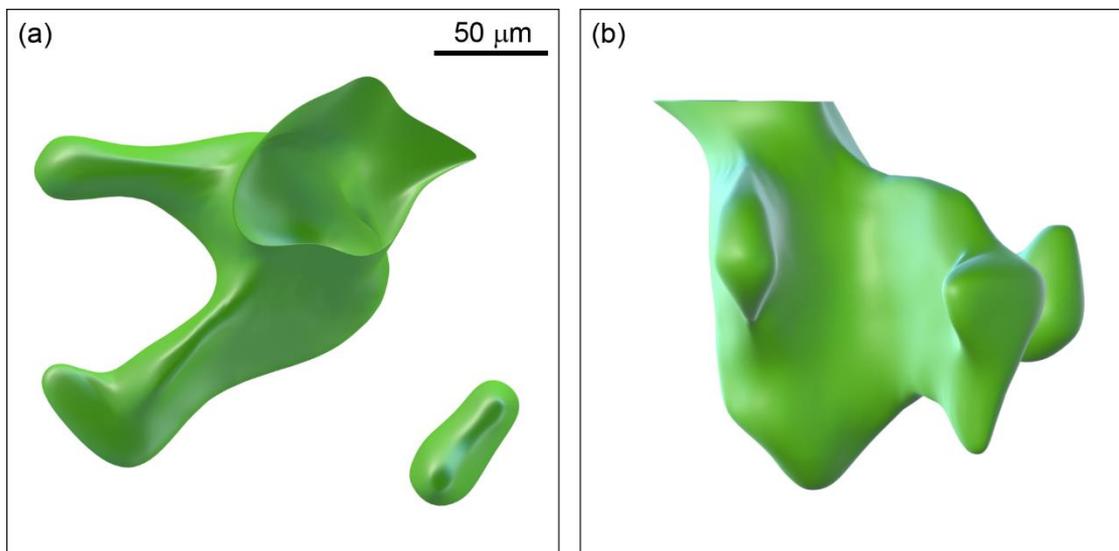


Рисунок 2. Визуализация исходной доменной структуры в объеме монокристалла CVO с помощью микроскопии генерации второй гармоники. (a) Вид сверху (в плоскости x-y), (b) вид сбоку (в плоскости z-x).

Исходная доменная структура на поверхности исследуемых образцов в основном состоит из изолированных округлых бесформенных доменов (Рис. 1). Оптическая микроскопия в проходящем свете позволила одновременно получать изображения контуров доменов на разных полярных поверхностях, существенно различающихся по форме, что свидетельствует о существовании заряженных доменных стенок в объеме кристалла. Проведен статистический анализ оптических изображений и построена функция распределения изолированных доменов по размерам. Средний эффективный радиус изолированного домена, определенный из площади домена, составляет 110 ± 60 мкм (Рис. 1e).

Сканирующая конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния за счет фокусировки лазера на разной глубине от поверхности образца позволяет визуализировать доменную структуру в объеме [5]. Аналогичным образом на разных расстояниях от поверхности проводится визуализация заряженных доменных стенок в объеме образца методом микроскопии генерации второй гармоники. Последующая трехмерная реконструкция доменов в объеме позволяет получить форму заряженных доменных стенок, составляющих исходную доменную структуру монокристаллов ортованадата кальция (Рис. 2). Средняя плотность заряда на заряженной доменной стенке исследуемых доменов составляет $0,4P_s$.

Таким образом, использование взаимодополняющих методов визуализации доменной структуры позволило детально исследовать исходную доменную структуру с заряженными доменными стенками, которая формируется в монокристаллах CVO после выращивания и охлаждения без поля. Была впервые проведена реконструкция заряженной доменной стенки и определена средняя плотность заряда на стенке.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00588).

1. A.M. Glass, et al., *Ferroelectrics* **17**, 579 (1978).
2. P. Bechthold, et al., *Optics Communications* **27**, 393 (1978).
3. I.S. Voronina, et al., *J. Crystal Growth* **555**, 125965 (2021).
4. Y. Sheng, et al., *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).
5. E.V. Shishkina, et al., *Ferroelectrics* **576**, 85 (2021).

Переключение поляризации, кинетика доменной структуры и формирование дендритных доменов в монокристаллах ниобата лития и танталата лития

М.А. Чувакова, А.Р. Ахматханов, Е.Д. Савельев, А.А. Есин, Д.С. Чезганов,
М.С. Небогатилов, М.С. Кособоков, А.И. Лобов, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000
Екатеринбург, Россия
e-mail: M.A.Chuvakova@urfu.ru*

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3 , LN) и танталата лития (LiTaO_3 , LT) с регулярными доменными структурами (ДС) рассматриваются в качестве основных нелинейно-оптических материалов [1, 2] для преобразователей частоты когерентного излучения. Известно, что для эффективного преобразования частоты света необходимо создавать регулярные ДС с воспроизводимостью периода около 20 нм [3]. Необходимость такой высокой точности требует глубоких знаний о кинетике доменов в монокристаллах LN и LT [4]. Объемное экранирование, являющееся единственной возможностью компенсации остаточного деполяризующего поля и стабилизации метастабильных ДС, в значительной степени определяет кинетику ДС [5]. Поэтому изучение особенностей влияния объемного экранирования на эволюцию ДС имеет решающее значение для создания монокристаллов LN и LT с регулярной ДС для нелинейно-оптических применений. Последнее время для увеличения эффективности и мощности преобразования частоты особое внимание уделяется созданию регулярных ДС в LT конгруэнтного состава, легированном 8 мол.% MgO (MgOCLT) и в LT с составом близким к стехиометрическому, легированном 1 мол.% MgO (MgOSLT) [6]. Однако, кинетика ДС и переключение поляризации в этих материалах слабо изучены.

В работе исследовалась кинетика ДС в монокристаллах NCLT, MgOSLT и MgOCLT. Показано, что кинетика ДС при переключении в NCLT и MgOSLT обусловлена движением макроскопических доменных стенок от края электрода и их слиянием с изолированными доменами, а скачкообразное ускорение переключения в MgOSLT обусловлено слиянием шестиугольных доменов большой площади. Увеличение скорости переключения в MgOCLT в результате циклического переключения обусловлено образованием остаточных изолированных доменов. Значительное уменьшение коэрцитивного поля без изменения формы доменов в результате сильного легирования MgO (MgOCLT), как и при приближении состава к стехиометрическому, обусловлено уменьшением концентрации объемных дефектов.

Исследованное формирование квазирегулярных ансамблей полосовых доменов субмикронной ширины в MgOSLT при переключении поляризации с металлическими электродами отнесено за счет образования при нанесении электрода поверхностного слоя с повышенной концентрацией кислородных вакансий. Показано, что определяющая роль поверхностного слоя проявляется при формировании заряженной доменной стенки в NCLT, покрытого слоем фоторезиста.

Впервые в сегнетоэлектриках обнаружено и изучено формирование дендритных доменов при переключении поляризации в CLN и CLT с поверхностным диэлектрическим слоем при повышенной температуре. Показано, что формирование дендритных доменов обусловлено анизотропным ростом и ветвлением полосовых доменов. Качественное изменение формы доменных стенок обусловлено неэффективным экранированием при наличии диэлектрического слоя, которое увеличивает остаточное деполяризующее поле и неоднородно замедляет уширение полосовых доменов.

МГВГ визуализация домена в объеме (Рис. 2) показала, что дендритная ДС существует в приповерхностных слоях, а в глубине растет домен в форме шестигранной призмы с переходом в трехгранную. На глубине более 5 мкм растет единый домен.

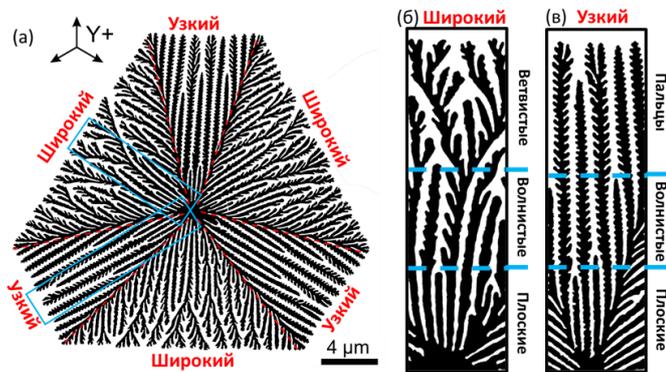


Рисунок 1. (а) СЭМ бинаризованное изображение домена после переключения в поле 8 кВ/мм. (б,в) Увеличенные фрагменты ДС (синий прямоугольник (а)).

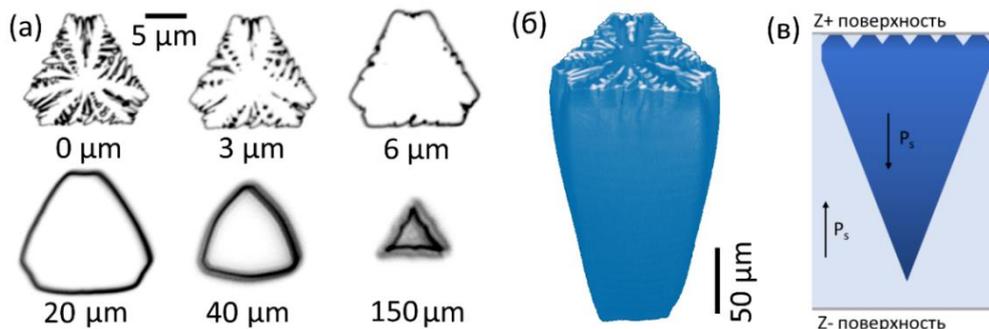


Рисунок 2. МГВГ визуализация дендритной ДС в объеме: (а) срез структуры на разной глубине от Z+ поверхности, (б) трехмерное изображение. (в) Схема домена.

Компьютерное моделирование пространственного распределения поля на поверхности и изменения формы движущейся стенки показало, что существование одиночных выступов или впадин на стенке приводит к формированию чередующихся изменений формы вдоль стенки. При росте параллельных полосовых доменов взаимодействие стенок соседних доменов ограничивает длину выступов на стенках, что позволяет объяснить образование волнистых стенок и квазирегулярных доменных пальцев.

Расчет пространственного распределения полярной компоненты локального поля в объеме показал, что локальное поле увеличивается с глубиной, что приводит к генерации ступеней на стенке и расширению ветвей. Этот факт позволяет объяснить образование дендритной доменной структуры только в приповерхностном слое и слияние ветвей с образованием единого домена на глубине в несколько микрометров.

Выявленные особенности кинетики ДС позволили оптимизировать технологию создания РДС в MgOSLT и MgOCLT для изменения длины волны методом генерации второй гармоники с использованием эффекта фазового квази-синхронизма. При непрерывной генерации без резонатора получена выходная мощность 15 Вт.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные Нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-12-00210).

1. J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
2. D.S. Hum, M.M. Fejer, *Comptes Rendus Phys.* **8**, 180 (2007).
3. M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, R.L. Byer, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2631 (1992).
4. V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **399**, 97 (2010).
5. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).
6. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 1 (2015).

Исследование пористых плёнок PZT томографическими методами электронной микроскопии

А.В. Атанова¹, Д.Н. Хмеленин¹, О.М. Жигалина^{1,2}, В.И. Бондаренко¹, О.В. Серая¹,
Д.С. Серегин³, К.А. Воротилов³

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия
e-mail: atanova.a@crys.ras.ru

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

³РТУ МИРЭА, 119454 Москва, Россия

Создание пористых сегнетоэлектриков привлекает внимание учёных по многим причинам, среди которых возможность создания толстых плёнок без растрескивания за счёт релаксации напряжений [1, 2], управление структурой и сегнетоэлектрическими свойствами материалов [3, 4], получение наноструктур в процессе самосборки [5, 6], изучение фундаментальных основ дефектных сегнетоэлектриков [7, 8] и др. Существует большое количество косвенных методов оценки размера пор, их связности, однако все они построены на приближенных моделях и не позволяют изучать локальные особенности материалов, которые, в свою очередь, оказывают значительное влияние на свойства микро- и наноструктур. Наиболее точно охарактеризовать пористую структуру можно томографическими методами, в частности, с использованием растровой (FIB-SEM томография) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ-томография). Данные методы открывают новые возможности для анализа структур, а, следовательно, позволяют осуществлять более контролируемый синтез материалов. Несмотря на широкое использование данных методов, при исследовании пористых диэлектриков возникает ряд сложностей, требующих отработки индивидуального подхода.

В данной работе в качестве объектов исследования рассмотрены пористые плёнки PZT, полученные методом химического осаждения из растворов с добавлением в растворы прекурсоров различных структурообразующих компонентов – порогинов, таких как, поливинилпирролидон (PVP) и блок-сополимерные поверхностно-активные вещества (@Brij30, @Brij76). Полученные плёнки являются мезопористыми (размер пор до 50 нм), что является вызовом по разрешению для FIB-SEM томографии, но при этом близко к предельно большому характеристическому размеру для ПЭМ-томографии.

В работе показаны возможности и особенности методов FIB-SEM и ПЭМ-томографии в области исследования мезопористых сегнетоэлектриков, особенности реконструирования и анализа 3D моделей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-32-90056 в области структурных исследований и № 19-29-03058 в области синтеза плёнок.

1. H. Kozuka, S. Takenaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2696 (2002).
2. D. Seregin, K. Vorotilov, A. Sigov, N. Kotova, *Ferroelectrics* **484**, 43 (2015).
3. P. Ferreira, R.Z. Hou, A. Wu, M.G. Willinger, P.M. Vilarinho, J. Mosa, C. Laberty-Robert, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Langmuir* **28**, 2944 (2012).
4. A. Castro, P. Ferreira, B.J. Rodriguez, P.M. Vilarinhao, *J. Mater. Chem. C* **3**, 1035 (2015).
5. M. Justin, O. Regan, W. Roger, A. Michael, D. Justin, J. Varghese, T. Ghoshal, N. Deepak, C.O. Regan, R.W. Whatmore, *Chem. Mater.* **25**, 1458 (2013).
6. Y.Y. Kim, H. Han, Y.Y. Kim, W. Lee, M. Alexe, S. Baik, J.K. Kim, *Nano Lett.* **10**, 2141 (2010).
7. A.P. Levanyuk and A.S. Sigov, *Defects and structural phase transitions*, Gordon and Breach Science Publishers, New York (USA) (1988).
8. Y. Zhang, J. Roscow, R. Lewis, H. Khanbareh, V.Y. Topolov, M. Xie, C.R. Bowen, *Acta Mater.* **154**, 100 (2018).

Диссипация инжектированного заряда микроразмерных участков поверхности пленки NaNbO_3

М.А. Бунин¹, В.А. Ёршин^{1,2}, М.Д. Мирущенко^{1,3}, И.А. Донченко¹, А.В. Павленко⁴,
И.П. Раевский¹

¹НИИ Физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: bunin.m.a@gmail.com

²ИВТ и ПТ Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

³Университет ИТМО, 190000 Санкт-Петербург, Россия

⁴Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

Исследование процесса релаксации заряда, инжектированного в поверхность сегнетоэлектрической пленки необходимо для понимания ее практической значимости и областей применения. При этом важно понимать роль разных механизмов утечки: латеральное растекание, утечка в подложку, либо через слой адсорбата, экранирование электрического потенциала заряженных областей, влияние спонтанного заряда.

Пленка ниобата натрия толщиной 500 нм нанесена на проводящий слой SrRuO_3 на поверхности MgO (001). Ее структура, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства измерены в [1]. Заряженные области размером 0.5×0.5 мкм² на ее поверхности создавались проводящим зондом (MESP, $k \approx 3.6$ Н·м⁻¹, частота собственного резонанса 63.69 кГц) сканирующего зондового микроскопа Veeco Multimode VS при разных напряжениях смещения (от -1 В до -3 В). Топография поверхности и ее электрический потенциал измерялись тем же зондом.

Созданный инжектированным зарядом потенциал измерялся неконтактным методом микроскопии зонда Кельвина с амплитудной модуляцией при высоте зонда над поверхностью 40 нм. После завершения инъекции всех участков измерения повторялись через равные промежутки времени в течение ~ 4 час. Форма пятен потенциала соответствовала габитусу поверхности, а их размер значительно больше исходного скана. Причина – быстрое растекание носителей за счет кулоновского отталкивания на начальном этапе (менее $\sim 10^{-2}$ с), после которого диссипацию заряда обеспечивает, в основном, их диффузия, определяющая измеряемый потенциал. Во временных зависимостях можно выделить три области: от начала измерений до ~ 2000 с, затем – до ~ 4000 с (переходная область), после чего заряд изменяется слабо, или почти постоянен, а через ~ 4 час проявляется существовавшая до инъекции морфология потенциала поверхности.

Результаты измерений формы пятна потенциала и его величины использованы для оценки значений коэффициентов диффузии, подвижности носителей, плотности заряда. Рассмотрено взаимное влияние областей с искусственно инжектированным и спонтанным зарядами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-12-00205.

1. А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Н.В. Тер-Оганесян, *Письма в ЖТФ* **46**, 15 (2020).

Определение профиля легирования примесей лантана в многослойных тонкопленочных структурах титаната бария

А.П. Буровихин, М.А. Мишнёв, П.Ю. Белявский, И.А. Старков, И.Л. Мыльников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: antonburovihin@mail.ru

В последнее время проводятся активные исследования сегнетоэлектрических тонких плёнок для электрокалорических применений. Наиболее простым вариантом оптимизации и усиления электрокалорического эффекта (ЭКЭ), с точки зрения технологического процесса, является использование легирующих добавок. При этом немаловажную роль при определении величин охлаждения играет профиль легирования полученной структуры. В данной работе для расчёта пространственного распределения концентрации примеси использовалось классическое уравнение диффузии Фика [1]:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2},$$

где коэффициент диффузии – $D = D_0 \exp(-E_a / kT)$, E_a – энергия активации, D_0 – предэкспоненциальный множитель. Расчёт энергии активации диффузии производится, исходя из первичных пространственно-энергетических характеристик свободных атомов [2]. Ввиду сложного протекания диффузии при полноценном технологическом процессе, численная реализация подхода производилась в программном пакете COMSOL Multiphysics [3].

В качестве примера применения предложенной модели рассматривается трёхслойная плёнка титаната бария BaTiO₃ (ВТО), выращенная на подложке Al₂O₃, с толщиной слоёв 1 мкм и концентрацией примеси 5%, 3% и 1%, соответственно. В качестве легирующей добавки использовался лантан La. Слои наносились поэтапно. На Рисунке 1а схематически показан поперечный срез трёхслойной плёнки ВТО. Время напыления каждого слоя 4 часа, температура подложки – 500°C. После напыления проводился послеростовой отжиг на атмосфере при следующем профиле температуры: подъём до 850°C за 3 часа, отжиг при этой температуре – 4 часа и охлаждение 200°C в час до комнатной температуры. Расчётное значение энергии активации для исследуемого технологического процесса оказалось равным $E_a = 2.6$ эВ. Полученные величины имеют хорошее совпадение с экспериментальными данными, опубликованными в литературе [4-5]. Итоговый профиль концентрации лантана в трёхслойной плёнке после проведения всех этапов роста и послеростового отжига показан на Рисунке 1б.

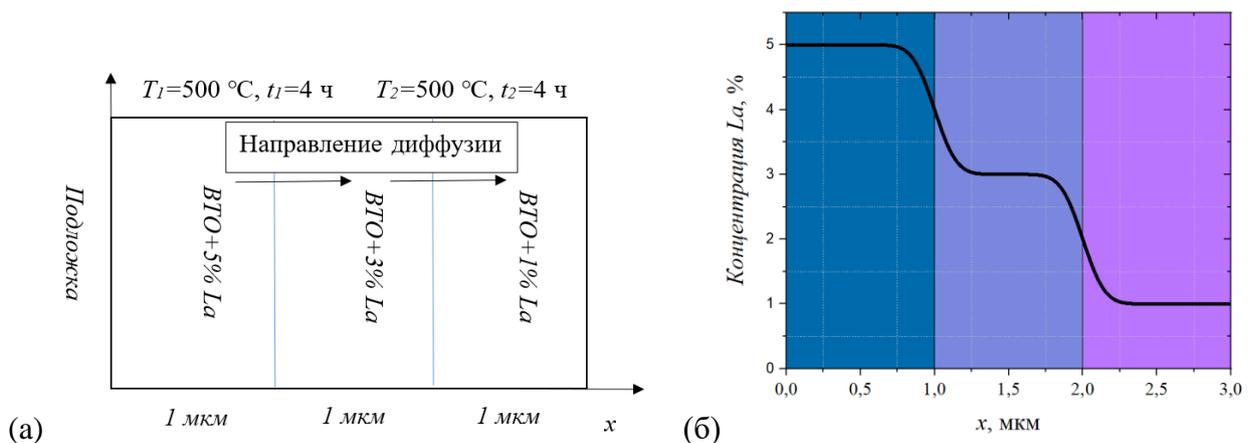


Рисунок 1. (а) Качественная картина трёхслойной плёнки титаната бария. (б) Профиль концентрации лантана в тонкой плёнке титаната бария.

Результаты вычислений показывают отсутствие влияния соседних слоёв на диффузию вблизи границы раздела двух заданных плёнок. В этой области распределение концентрации легирования описывается интегралом вероятности, как в случае границы двух полупространств. Учёт межслойной диффузии в тонких плёнках позволяет определить реальные значения электрокалорического эффекта в плёночных структурах. Согласно проведённым моделированиям, в зависимости от итогового профиля, величина ЭКЭ может отличаться в разы при одинаковом уровне начального легирования.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10074).

1. А.А. Барыбин, В.И. Томилин, В.И. Шаповалов, *Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники* (Litres), 442 (2015).
2. Г.А. Кораблев, С.Д. Соловьев, *Вестник Ижевского государственного технического университета* **4**, 128 (2007).
3. Comsol Multiphysics manual, version 5.3a (2019).
4. J. Nowotny, M. Rekas, *Ceramics International* **20**, 265 (1994).
5. R. Wernicke, *Philips Research Reports* **31**, 526 (1976).

Сегнетоэлектрические свойства и микроструктура тонких поликристаллических градиентных плёнок ЦТС

А.Р. Валеева^{1,2}, С.А. Немов¹, М.В. Старицын³, В.П. Пронин⁴

¹Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 194064 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ravilka834@gmail.com

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³НИЦ «Курчатовский институт» - НИИ Конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина, 191015 Санкт-Петербург, Россия

⁴Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

Одним из базовых материалов для создания разнообразных устройств микроэлектромеханики являются сегнетоэлектрические твердые растворы цирконата-титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (ЦТС) в виде тонких пленок. Пленки, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы (МФГ), разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы, обладают максимальными электромеханическими параметрами. С целью оптимизации структуры и получения тонких слоев ЦТС с заданными физическими параметрами, были сформированы и исследованы слоистые структуры с неоднородным распределением атомов свинца по толщине. Двухслойные структуры были изготовлены на установке ВЧ магнетронного распыления методом варьирования давления рабочего газа (Рис. 1).

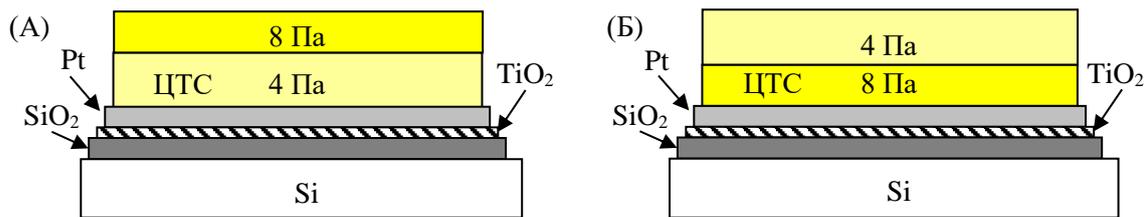


Рисунок 1. Двухслойные структуры ЦТС.

Исследование микроструктуры и состава тонких слоев проводилось с помощью РЭМ (TESCAN LYRA3). Выявлено изменение механизма роста фазы перовскита в тонких слоях. Установлено, что уменьшение элементной неоднородности при кристаллизации фазы перовскита происходит в результате диффузии атомов свинца в область, обедненную свинцом (Рис. 2). Показано, что очередность осаждения слоёв определяет диэлектрические свойства сформированных ЦТС структур. Проведен анализ влияния очередности слоев на микроструктуру, неоднородность состава, величины внутреннего поля и самополяризации (являющихся важными параметрами MEMS-систем).

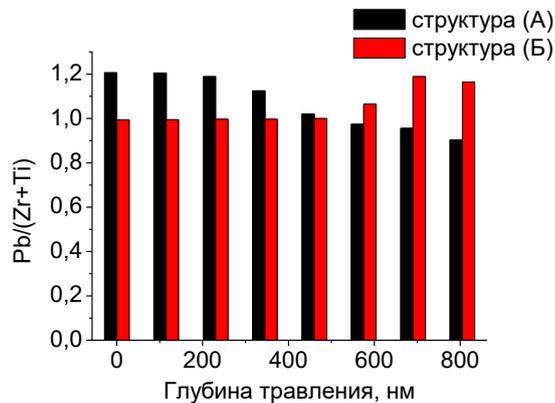


Рисунок 2. Элементное содержание $Pb/(Zr+Ti)$ в зависимости от глубины травления.

Особенности структуры сегнетоэлектрических пленок PVDF, полученных методом 3D-печати

Н.В. Востров¹, А.В. Солнышкин¹, И.М. Морсаков¹, А.Н. Белов²

¹Тверской государственный университет, 170000 Тверь, Россия
e-mail: vostrov.n@yandex.ru

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498 Зеленоград, Москва, Россия

Электроактивные полимеры достаточно интенсивно изучаются в течение последних десятилетий. Полимеры с сегнетоэлектрическими свойствами такие, как поливинилиденфторид (PVDF) и сополимеры на его основе представляют большой интерес ввиду возможности сочетать их технологические свойства с высокими электрофизическими характеристиками. Интерес к PVDF, возникший в шестидесятых годах XX века с момента обнаружения его пьезоэлектрических свойств, и на данный момент остается достаточно высоким. В настоящее время для формирования тонких пленок PVDF и сополимеров на его основе используются различные методы, такие как напыление вакуумными методами, метод Шепера, литье на подложку из раствора или расплава и т.п. Каждый из них имеет свои ограничения и недостатки, к примеру, низкая технологичность, низкая воспроизводимость свойств или малая площадь получаемых плёнок. Данные проблемы в изготовлении может решить использование аддитивных технологий (3D-печати) по методу послойного наплавления нити, что позволит использовать PVDF и его сополимеры не только в микроэлектронике в качестве пиро- и пьезоэлектрических сенсоров, а также создавать динамические элементы памяти, органические солнечные элементы и применяться в робототехнике.

Целью настоящей работы являлось получение пленочных структур с использованием полимерной нити PVDF методом 3D-печати и исследование особенностей морфологии образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Морфологический анализ образцов PVDF выполнен вдоль свободной поверхности исследуемых пленки и вдоль поверхности их сколов, который проводился в жидком азоте. С помощью метода СЭМ в пленочных образцах PVDF обнаруживается существование двух фаз – полярной β -фазы и неполярной α -фазы. Кристаллическая фаза наблюдается в виде ламеллярных кристаллов, хаотично ориентированных в матрице α -фазы. При этом доля кристалличности относительно невелика и достигает ~20%. Необходимо отметить, что формирование пленок на основе PVDF традиционными методами, в частности, методом кристаллизации из раствора или расплава, не приводит к образованию сегнетоэлектрической β -фазы, для этого необходима ориентационная вытяжка.

Вышеприведенные результаты относились к пленочным структурам PVDF, исследуемым непосредственно после 3D-печати. Как правило, для придания сегнетоэлектрическим полимерам макроскопических пиро- и пьезоэлектрических свойств помимо ориентационной вытяжки используется воздействие сильных поляризующих полей, превышающих коэрцитивное. Поскольку коэрцитивное поле для β -фазы PVDF превышает 1 МВ/см, во многих случаях используют метод поляризации полимерных пленок полем коронного разряда. Пленки PVDF, полученные с использованием аддитивных технологий, были поляризованы с использованием указанного выше метода, выполненного в определенном температурном режиме для получения устойчивого униполярного состояния. На основе топографических изображений, полученных методом сканирующей зондовой микроскопии, установлено значительное увеличение кристаллической фракции в пленках PVDF вследствие воздействия значительных электрических полей, создаваемых коронным разрядом. Степень кристалличности поляризованных пленочных образцов полимера достигала ~60%, что свидетельствует об эффективности метода 3D-печати наряду с поляризацией в поле коронного разряда для создания пленочных структур с высокой униполярностью на основе сегнетоэлектрических полимеров.

Влияние pH на формирование кристаллических фаз в наночастицах BaTiO₃ при их пероксидном синтезе

Н.А. Емельянов¹, А.В. Будаев¹, Ф.Р. Перес Азауаче², Л.М. Анжелат Силва^{2,3},
Х.А. Ролдан Лопес^{2,3}

¹Курский государственный университет, 305000 Курск, Россия
e-mail: emelianov@kursksu.ru

²Университет Антенора Оррего, 130101 Трухильо, Перу

³Национальный университет Трухильо, 130101 Трухильо, Перу

Дефекты кристаллической структуры являются одной из основных причин, обуславливающих существенные отличия, наблюдаемые в свойствах наноструктур одинаковых размеров, полученных с помощью различных методов [1]. Широко встречающимися при химическом синтезе наночастиц дефектами являются поверхностные и встроенные в кристаллическую решетку гидроксильные -ОН группы. Их наличие приводит к образованию катионных вакансий, увеличению размеров элементарной ячейки, а также формированию деформаций, способствующих формированию метастабильной кубической фазы для BaTiO₃ при комнатной температуре [2]. Управление концентрацией этих дефектов может быть выполнено путём регулирования pH растворов, а также температуры последующей термической обработки. Результаты рентгеновского фазового анализа свидетельствуют о том, что при pH = 9 в процессе пероксидного синтеза при отжиге с температурами от 700 °С формируются наночастицы BaTiO₃ в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе, в то время как снижение pH до 8 ведет к формированию наночастиц в параэлектрической кубической фазе, при этом рост температуры последующей термической обработки не приводит к формированию других кристаллических фаз. Увеличение значения pH до 10 ведёт к формированию, помимо BaTiO₃, полтитанатов BaTi₂O₅ и BaTi₄O₉ (Рис. 1).

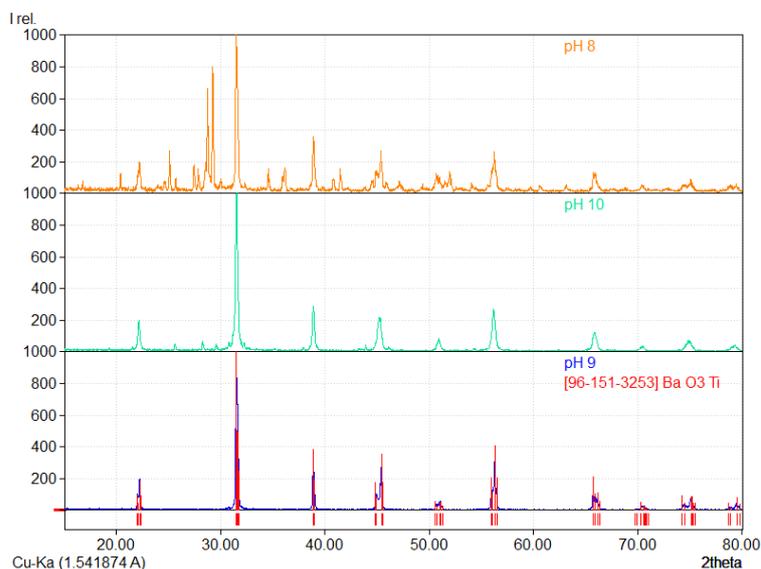


Рисунок 1. Дифрактограммы порошков наночастиц BaTiO₃, полученных методом пероксидного синтеза при различных значениях pH раствора.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК -3916.2021.1.2)

1. J.F. Ihlefeld et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 8 (2016).
2. J. Adam, G. Klein, T. Lehnert, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 9 (2013).

Варьирование состава тонких пленок ЦТС, осажденных методом ВЧ магнетронного распыления, при изменении давления рабочего газа: эксперимент и моделирование

Е.Ю. Каптелов¹, В.А. Вольпяс², Д.М. Долгинцев³, В.П. Пронин³

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kaptelov@mail.ioffe.ru

²Государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376 Санкт-Петербург, Россия

³Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ или ЦТС) являются базовыми материалами для создания энергонезависимой памяти, микроэлектромеханических преобразователей, инфракрасных устройств, и т.д. Экстремальные диэлектрические и электромеханические свойства твердых растворов ЦТС наблюдаются в узкой области концентраций, соответствующей морфотропной фазовой границе (МФГ) (при $x \approx 0,46-0,48$), разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы. Поиск составов с оптимальными электромеханическими параметрами, в значительной степени, связан с тонким варьированием элементного соотношения атомов Zr и Ti в пределах области МФГ.

Одним из способов варьирования состава многокомпонентных тонких пленок является изменение давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного осаждения. Разработанный в [1, 2] подход был успешно использован в [3], при магнетронном осаждении тонких слоев титаната бария-стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ или БСТ) в кислородной плазме. При этом было получено хорошее количественное согласие экспериментальных данных с результатами статистического моделирования по составу тонких слоев БСТ.

Этот подход был применен в настоящей работе для моделирования процессов в ионно-плазменной среде при распылении керамической мишени ЦТС и сравнения полученных результатов с экспериментальными данными.

Тонкие пленки ЦТС осаждались ВЧ магнетронным распылением одной керамической мишени стехиометрического состава, соответствующего области морфотропной фазовой границы. Изменение давления рабочего газа производилось в диапазоне 2-8 Па. Осаждение слоев проводилось на платинированные кремниевые подложки Pt/TiO₂/SiO₂/Si при низкой температуре ($T_{\text{sub}} \approx 150^\circ\text{C}$) при расстоянии от мишени до подложки, равном 50 мм. Толщина осажденных слоев составляла ≈ 800 нм. Для формирования фазы перовскита, пленки затем отжигались на воздухе при $T_{\text{ann}} \approx 600^\circ\text{C}$.

Исследования состава аморфных тонких пленок ЦТС (РЭМ EVO-40, INCA), осажденных при различных давлениях рабочего газа показали, что элементное соотношение $\text{Ti}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ в пленках изменялось в диапазоне $\approx 2.5\%$. Изменение соотношения $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ было значительно больше $\approx 28\%$.

Высокотемпературный отжиг пленок показал, что при высоком давлении рабочего газа (6-8 Па) кристаллизация фазы перовскита происходит практически во всем объеме пленки. При снижении давления содержание фазы перовскита уменьшалось, и при низком давлении (2-3 Па) фаза перовскита представляла собой отдельные островки, расположенные в матрице низкотемпературной фазы пироклора. Высокотемпературный отжиг не приводил к какому-либо заметному изменению, в пределах погрешности измерений, в соотношении атомов Zr и Ti.

В соответствии с алгоритмом, подробно описанным в [2], были рассчитаны пространственные зоны термализации потоков распыленных атомов свинца Pb, Zr и Ti при различных давлениях рабочего газа ($\text{Ar}+\text{O}_2$). Также были определены вероятности доставки из активной зоны распыления мишени на подложку каждой из компонент распыляемой

мишени. На основании этих расчетов были построены модельные зависимости изменения состава осажденных пленок при изменении давления рабочего газа.

На Рисунке 1 приведены экспериментальные результаты по изменению элементного состава пленки при изменении давления рабочего газа (рост пленки на подложке) и соответствующие результаты статистического моделирования (доставка распрыленных атомов мишени на подложку). Видно, что экспериментальная и модельная кривые качественно ведут себя одинаково, и расхождение между ними не превышает 2-3%.

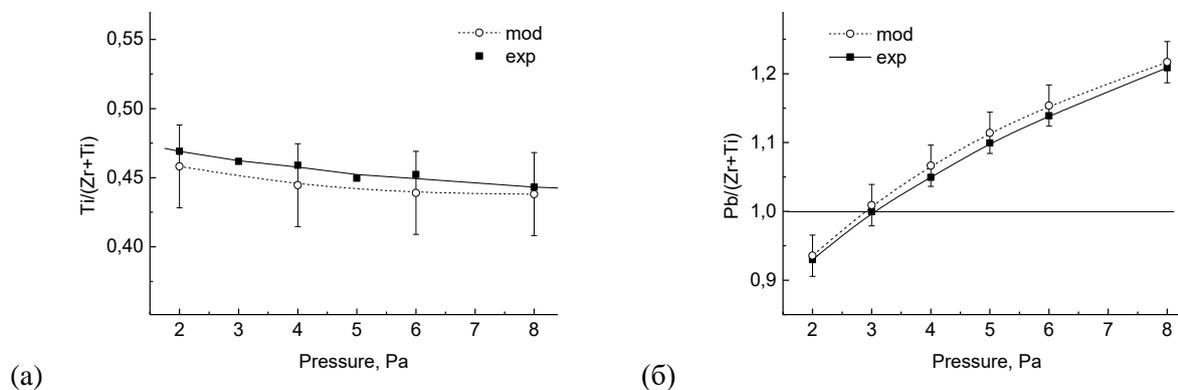


Рисунок 1. Сравнение результатов эксперимента и статистического моделирования по элементному содержанию $Ti/(Ti+Zr)$ (a) и $Pb/(Zr+Ti)$ (b) в тонких пленках ЦТС.

Таким образом, в работе показано, что при использовании одной мишени варьированием рабочей газовой смеси в диапазоне 2 - 8 Па можно синтезировать тонкие пленки ЦТС различного состава в пределах морфотропной фазовой границы, а также в широких пределах изменять содержание атомов свинца. Выявлен диапазон давлений рабочего газа, при котором не удастся сформировать однофазную перовскитовую структуру ЦТС слоя.

Сравнение экспериментальных результатов и результатов статистического моделирования показали адекватность используемых подходов для описания процессов ионно-плазменного осаждения пленок ЦТС. Это позволяет расчетным путем выбирать режимы технологического процесса для получения пленок заданного состава.

1. В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, *ЖЭТФ* **140**, 196 (2011).
2. V.A. Volpyas, A.Y. Komlev, R.A. Platonov, A.B. Kozyrev, *Physics Letters A* **378**, 3182 (2014).
3. В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Б. Козырев, Р.А. Платонов, *Письма в ЖТФ* **42**, 87 (2016).

Влияние потенциала смещения на подложке на структуру тонких пленок ниобата бария-стронция, полученных ВЧ-катодным распылением

Я.Ю. Матяш, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.П. Зинченко, А.В. Назаренко

*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: matyash.ya.yu@gmail.com*

Наноразмерные пленки нелинейных диэлектриков (пиро- и сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и мультиферроики) в связи с развитием методов их синтеза находят все большее применение в устройствах функциональной микроэлектроники различного рода [1, 2]. Газоразрядные способы напыления и ВЧ-катодное напыление в частности успешно зарекомендовали себя при изготовлении наноразмерных пленок сложных оксидов. В таких системах нейтральные и ионизованные продукты распыления от катода-мишени транспортируются к подложке, где и происходит синтез пленочной структуры [3]. В результате на электрически изолированной подложке возникает так называемый потенциал автосмещения, который, зачастую, отрицателен и его величина является результатом установившегося равновесия тока положительно заряженных ионов и тока отрицательно заряженных ионов и электронов и имеет тенденцию следовать изменениям потенциала плазмы около изолированной подложки. Наличие потенциала смещения подложки может влиять на процессы в плазме, и как следствие на результаты напыления. Кроме того, варьирование потенциала подложки не оказывает существенного влияния на технологические параметры разряда, что делает его приемлемым механизмом управления процессами в плазме разряда и, как следствие - результатами напыления. Следует также отметить, что метод ВЧ-катодного реактивного распыления является строго одностадийным, это позволяет сохранять полевое воздействие в ходе всего времени напыления. В данной работе представлены результаты исследования влияния дипольного внешнего электрического полевого воздействия на условия синтеза, фазовый состав, кристаллическую структуру и микроструктуру тонких пленок ниобата бария-стронция состава $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50) в процессе их напыления в ВЧ газоразрядной плазме при катодном распылении мишени.

Газоразрядное ВЧ-напыление пленок SBN50 в течении 60 минут производилось на установке «Плазма-50-СЭ». В ходе напыления смещающая разность потенциалов прикладывалась к корпусу камеры напыления (масса) и к изолированному металлическому электроду, на котором размещалась подложка. В таком варианте прикладываемое электрическое поле локализовалось в зоне отрицательного свечения разряда, где проходит формирование кластерного облака для последующей его кристаллизации на подложке [1]. Синтезированы 3 гетероструктуры: при отсутствии смещающего поля $U = 0$ В (SBN₀), при положительном $U = +150$ В (SBN₊₁₅₀) и отрицательном $U = -150$ В (SBN₋₁₅₀). Для исследования влияния потенциала смещения на скорость роста пленок применялся текущий интерференционный контроль толщины пленок на подложке. В качестве измеряемого использовалась зависимость интенсивности отраженного от объекта лазерного излучения ТН-поляризации от времени напыления. Полученные зависимости (Рис. 1) имеют осциллирующий характер, что обусловлено интерференционными процессами. Анализ этих данных показал, что рост пленок происходит в процессе синтеза непрерывно, при этом скорость их роста, составила 3.9, 5.3 и 6.9 нм/мин, для потенциалов +150, 0 и -150 В соответственно. Анализ спектров оптического пропускания, полученных пленок в диапазоне длин волн 400-1000 нм, подтвердил полученные результаты. Таким образом, наличие смещающего напряжения, в зависимости от его полярности, приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению, и как следствие – изменению скорости роста.

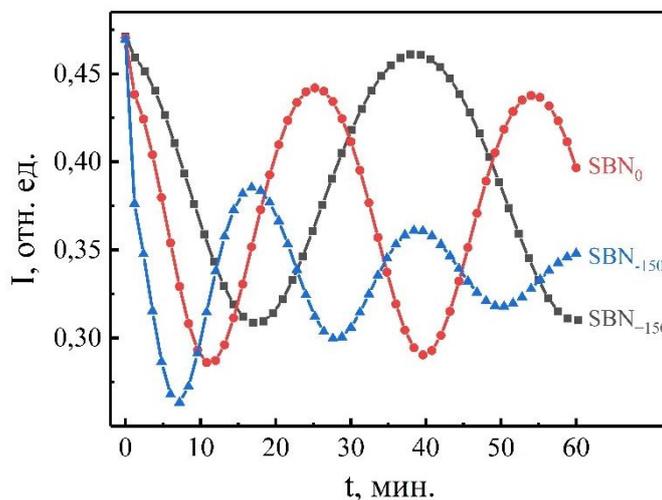


Рисунок 1. Зависимости интенсивностей отраженного зондирующего излучения от времени для пленок SBN50/MgO(001), выращенных при различных значениях потенциала смещения.

Результаты рентгенодифракционного анализа пленок показали эпитаксиальный рост всех пленок с формированием двух типов ориентационных доменов, кристаллографические оси которых повернуты относительно осей подложки на $\pm 18.4^\circ$, аналогично работам [4, 5]. Установлено, что в пленках приложении внешнего полевого воздействия во время напыления приводит к небольшой разнице в параметрах элементарных ячеек (параметры элементарных ячеек $c = 3.962 \text{ \AA}$, $a = 12.44 \text{ \AA}$ для SBN₊₁₅₀; $c = 3.960 \text{ \AA}$, $a = 12.44 \text{ \AA}$ для SBN₀; $c = 3.959 \text{ \AA}$, $a = 12.46 \text{ \AA}$ для SBN₋₁₅₀), что указывает на небольшое изменение деформации элементарной ячейки. При этом деформация элементарной ячейки относительно параметров объемного материала достигает значений 0.56% в направлении нормали к плоскости подложки и -0.26% в плоскости сопряжения. То есть в плоскости сопряжения присутствуют деформации сжатия, а в направлении нормали – растяжения.

По результатам электронно-микроскопических исследований поверхность пленок была достаточно гладкой, включений примесных фаз, макропор и иных дефектных включений не наблюдалось, что коррелирует с данными рентгенодифракционного анализа и свидетельствует о достаточно высоком качестве полученных гетероструктур. Признаков наличия блочной структуры, сформированной выявленными ориентационными доменами, не обнаружено. При приложении отрицательного потенциала рельефность поверхности пленок снижается, в то время как положительного – возрастает. Анализ химического состава пленок по металлическим компонентам показал, что в рамках погрешности эксперимента элементный состав пленок не изменяется, что соответствует [5].

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247), а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

1. В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение*. (ЮНЦ РАН), 224 (2008).
2. D. Sando, Y. Yang, C. Paillard, B. Dkhil, L. Bellaiche, V. Nagarajan, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 041108 (2018).
3. В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Г.Н. Толмачёв, А.И. Мащенко, *ЖТФ* **69**:12, 87 (1999).
4. Г.Н. Толмачев, А.П. Ковтун, И.Н. Захарченко, И.М. Алиев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, *ФТТ* **57**:10, 888 (2015).
5. А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, Ю.А. Кудрявцев, Л.И. Киселева, С.Х. Алихаджиев, *Неорганические материалы*. **56**:11, 1252 (2020).

Электрофизические свойства слоистых наноразмерных структур на основе титаната бария

А.С. Сидоркин¹, Д.П. Нестеренко¹, У. Гагоу², П. Сент-Грегуар³

¹Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

²Universite de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens CEDEX, France

³CA laboratory, 34110 Frontignan, France

В настоящее время в физике твердотельных наноструктур и в физическом материаловедении значительное внимание уделяется искусственно созданным слоистым образованиям, представляющим собой периодические многослойные структуры, состоящие из последовательно нанесенных слоев различных материалов. Особый интерес представляют структуры на основе титаната бария BaTiO_3 благодаря его уникальным электрическим характеристикам, перспективным для практического применения в устройствах функциональной электроники.

В данной работе объектами исследований были трехслойные структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и многослойные структуры, состоящей из 32 чередующихся пар эпитаксиальных слоев $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ на монокристаллической подложке MgO с подслоем из проводящего соединения LSCO ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$), полученные методом импульсного лазерного осаждения. Качество поверхности напыляемых слоев контролировалось с помощью дифракции быстрых электронов, которая показала формирование совершенных эпитаксиальных структур для синтезированных образцов. Для проведения электрических измерений на поверхность указанной трехслойной структуры были нанесены платиновые Pt электроды, также используя импульсное лазерное напыление.

Проведенные с помощью рентгенофазового анализа структурные исследования показали, что параметры элементарных ячеек сформированных структур отличаются от значений исходных компонентов. Так для трехслойной структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ постоянная решетки составила $a = 3,987 \text{ \AA}$, для многослойной $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ – $a = 4.084 \text{ \AA}$.

Температурные измерения основных диэлектрических параметров, таких как поляризация, коэрцитивное поле и диэлектрическая проницаемость, показали существование в синтезированных структурах сегнетоэлектрического фазового перехода при температурах значительно больших, чем для входящего в их состав сегнетоэлектрического BaTiO_3 : 320°C для трехслойной структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и 393°C для сегнетоэлектрической сверхрешетки $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$.

Проведенными исследованиями было установлено, что исследуемые структуры ведут себя подобно материалу с фазовым переходом второго рода в отличие от входящего в их состав BaTiO_3 , в котором реализуется фазовый переход первого рода. Это подтверждается примерным выполнением закона Кюри-Вейсса для зависимостей обратной диэлектрической проницаемости от температуры, плавным уменьшением поляризации и коэрцитивного поля до нуля при приближении к температуре перехода в неполярную фазу и др.

Исследование переключения поляризации, проведенное по петлям диэлектрического гистерезиса и по токам переключения с помощью методики Мерца, позволило определить значения поляризации 24 мкКл/см^2 для трехслойной структуры $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и 22 мкКл/см^2 для многослойных образований $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$.

Метод формирования композитных сегнетоэлектрических пленок PZT/TiO₂

Г.А. Орлов¹, А.В. Атанова², В.А. Сторонкин¹, Д.С. Серегин¹, А.С. Вишневский¹,
О.В. Серазя³, Д.Н. Хмеленин², О.М. Жигалина^{2,3}, К.А. Воротилов¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия
e-mail: georgiiorlov@mail.ru

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия

³МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

В работе предложен и экспериментально реализован метод создания тонкопленочных двухфазных композитных сегнетоэлектрических структур. Идея метода состоит в формировании сегнетоэлектрической тонкой пленки PZT с открытой пористой структурой методом химического осаждения из растворов с использованием органических структурообразующих агентов (темплатов). После удаления органического темплата и кристаллизации формируется пленка PZT со структурой перовскита и открытой пористостью. Следующим этапом является заполнение пор пленки диоксидом титана методом атомно-слоевого осаждения (ALD). В данном методе осаждение происходит из газовой фазы с использованием самолимитированной химической реакции, что обеспечивает послойный рост мономолекулярных слоев с проникновением в пористую структуру пленки. Сформированный композит представляет собой двухфазную систему, состоящую из сегнетоэлектрика PZT и TiO₂.

Для формирования пористых пленок PZT использовали растворы, синтезированные золь-гель методом, с последующим добавлением структурообразующих агентов: поливинилпирролидона (PVP) с молекулярным весом 360 000 [1] и неионогенного поверхностно-активного вещества Brij[®] 76 [2]. Пленки PZT формировали послойно (от 1 до 6 слоев) на платинированных Si подложках. После формирования каждого слоя пленки подвергали поэтапной термической обработке при 200°C (сушка и удаление растворителя), затем при 400°C (удаление органического темплата), после нанесения последнего слоя проводили кристаллизацию при 650°C, 15 мин. В результате были сформированы пленки со структурой перовскита и размером пор ~15 нм для Brij[®] 76 и 50-100 нм для PVP.

Осаждение TiO₂ проводили ALD методом с использованием установки Veeco TFS 200. В качестве прекурсоров использовали реакцию изопропилата титана (TIP) с водой, газом-носителем служил азот. Образцы пористых пленок PZT загружали в реакционную камеру, в которой откачивали воздух до ~3 мбар. Температура подложки составляла 250°C для обеспечения химической реакции на поверхности. Цикл нанесения одного слоя осуществляли по схеме: подача TIP – 1 с; продувка камеры N₂ – 2 с; подача H₂O – 0.25 с; продувка камеры – 2 с. Толщина слоя TiO₂, определенная на пластинах-спутниках, составляла 93 нм (1800 циклов) и 55 нм (1000 циклов). После осаждения TiO₂ дополнительный отжиг не производили.

Оценка пористой структуры, толщины, а также микроструктурные исследования полученных образцов выполнены с помощью методов эллипсометрической порометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В результате сформированы образцы двухфазных пленок с равномерно распределенным по всей толщине оксидом титана.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-03058. Исследование микроструктуры методом ПЭМ поддержано грантом РФФИ № 20-32-90056.

1. D. Seregina, K. Vorotilov, A. Sigov, N. Kotova, *Ferroelectrics* **484**, 43 (2015).
2. A.V. Atanova, et al, *J. Amer. Ceram. Soc.* (to be published).

Получение, структура и диэлектрические свойства тонких пленок антисегнетоэлектрика $0.91\text{NaNbO}_3\text{-}0.09\text{SrZrO}_3$

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, В.Г. Смотрakov², И.П. Раевский², Н.В. Тер-Оганесян²

¹Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: tolik_260686@mail.ru

²НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Тонкие пленки антисегнетоэлектриков со структурой типа перовскита в настоящее время активно исследуются, что обусловлено перспективами их использования в устройствах хранения и накопления энергии [1]. Данная работа посвящена получению методом RF-катодного распыления гетероэпитаксиальных тонких пленок $0.91\text{NaNbO}_3\text{-}0.09\text{SrZrO}_3$ и исследованию их свойств.

Напыление пленок $0.91\text{NaNbO}_3\text{-}0.09\text{SrZrO}_3$ (NNSZ) и SrRuO_3 (SRO), используемого в качестве нижнего электрода при диэлектрических измерениях, осуществлялось на установке «Плазма 50 СЭ». В качестве подложки использовался монокристаллический MgO среза (001) толщиной 0.5 мм. Керамическая мишень $0.91\text{NaNbO}_3\text{-}0.09\text{SrZrO}_3$ диаметром 50 мм и толщиной 3 мм была получена с применением обычной керамической технологии из соответствующих оксидов ниобия и циркония, карбонатов стронция и натрия. Рентгенодифракционные исследования осуществлялись на дифрактометре «ДРОН-4-07». Петли диэлектрического гистерезиса получали на TF Analyzer 2000.

На рисунке представлены результаты рентгенодифракционного анализа двухслойной гетероструктуры NNSZ/SRO/MgO(001). Примесных фаз в гетероструктуре не выявлено. Эпитаксиальный рост слоёв был доказан ф-сканированием отражений (103) слоев NNSZ и SRO (слои гетероструктуры получены в соотношении полной параллельной ориентации с подложкой).

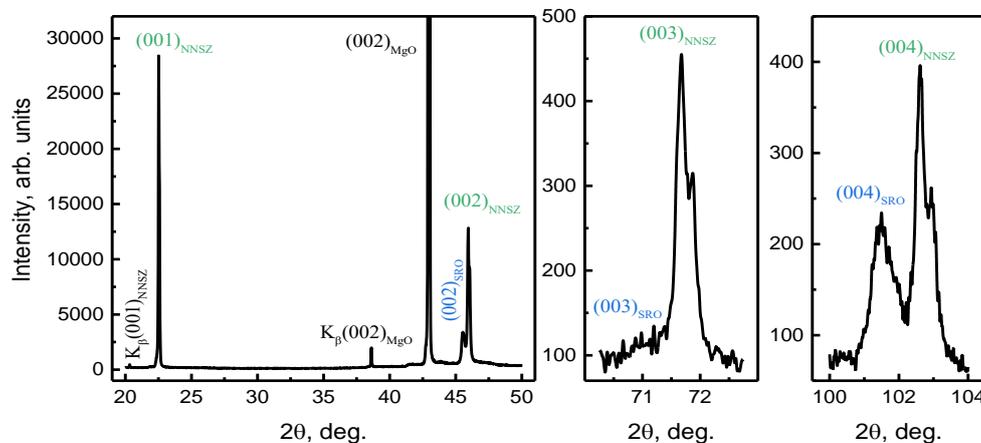


Рисунок 1. θ - 2θ рентгенограмма пленки $0.91\text{NaNbO}_3\text{-}0.09\text{SrZrO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$.

Параметры элементарной ячейки в направлении нормали к поверхности подложки, $c_{\text{NNSZ}} = 3.948 \text{ \AA}$, $c_{\text{SRO}} = 3.980 \text{ \AA}$ с точностью до $\pm 0.001 \text{ \AA}$. В плоскости сопряжения параметры элементарной ячейки слоев NNSZ и SRO, не отличаются при повороте на угол $\varphi = 90^\circ$ и составляют $a_{\text{NNSZ}} = 3.93 \text{ \AA}$, $a_{\text{SRO}} = 3.95 \text{ \AA}$ с точностью до $\pm 0.01 \text{ \AA}$. При анализе диэлектрических характеристик установлено, что в твёрдом растворе NNSZ, в отличие от NaNbO_3 , антисегнетоэлектрическое состояние сохраняется, однако наблюдается существенное изменение температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-12-00205.

1. Z. Lui, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu, *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800111 (2018).

Влияние подслоя $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ на структуру и электрофизические характеристики пленок цирконата-титаната свинца на подложке $\text{Si}(001)$

С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.В. Павленко, В.М. Мухортов

*Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tolik_260686@mail.ru*

На сегодняшний день актуальной задачей является интеграция сегнетоэлектрических (СЭ) плёнок в кремниевую технологию. Одним из таких материалов, нашедших применение при создании нового поколения микроэлектромеханических устройств и ячеек памяти, являются тонкие пленки поликристаллического цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) [1-2]. Одна из основных проблем, возникающих при синтезе наноразмерных пленок PZT вакуумными методами, заключается в том, что на первом этапе при осаждении тонких слоев материала непосредственно на кремниевую подложку в результате взаимной диффузии компонентов или недостатка свинца формируется полностью или частично аморфный слой в виде фазы пирохлора. Одним из наиболее успешных вариантов решения этой проблемы является формирование в гетероструктуре сегнетоэлектрик-полупроводник промежуточного подслоя, который бы, с одной стороны, препятствовал взаимной диффузии компонент и по своим структурным характеристикам способствовал кристаллизации СЭ в фазе перовскита. В настоящей работе представлены результаты исследования гетероструктур металл-сегнетоэлектрик-полупроводник (МСЭП) $\text{Al/PZT/Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Si}$, осажденных на кремниевую подложку $\text{Si}(001)$.

Гетероструктуры PZT/BST02/Si создавались на двух установках высокочастотного распыления [3] керамических мишеней соответствующего состава при высоких давлениях кислорода (> 0.5 Торр). В качестве подложки использовался монокристаллический кремний р-типа КДБ12 среза (001) толщиной 0.35 мм (MTI Corporation, USA). Процесс подготовки кремниевых подложек состоял из удаления оксидного слоя в плавиковой кислоте (2 минуты) с предварительной очисткой в горячем (75-80 °С) ацетоне на водяной бане, промывания в бидистиллированной воде и травления в 2% растворе фтористоводородной кислоты HF. Напыление подслоя длилось от 2 до 15 минут. Затем подложка охлаждалась до температуры < 100 °С и помещалась в камеру для напыления PZT толщиной ~ 200 нм при тех же температурных условиях, что и напыление BST02.

По результатам рентгендифракционных исследований установлено, что использование в качестве подслоя BST02 позволило полностью исключить возникновение в пленках PZT примесной фазы пирохлора, при этом сами пленки PZT являлись поликристаллическими текстурированными с преобладающими ориентациями (110) и/или (001). При толщинах подслоя до (30-40) нм имеет место преобладание фазы (110) над фазой (001). Параметры элементарной ячейки слоя PZT в псевдокубическом приближении равны $a = 0.405 \pm 0.001$ нм, которые не зависят от толщины подслоя BST02, параметры элементарной ячейки слоя BST равны $a = 0.399 \pm 0.001$ нм.

При исследовании вольт-фарадных характеристик (ВФХ) (смещающее напряжение $0 \rightarrow (+V) \rightarrow 0 \rightarrow (-V) \rightarrow 0$) для исключения вклада предистории и эффектов памяти перед диэлектрическими измерениями образцы нагревались до $T = 400$ °С (выше ожидаемой температуры Кюри), выдерживались при этой T в течении 30 минут и далее охлаждались до комнатной температуры. Вид ВФХ для всех гетероструктур PZT/BST02/Si идентичен высокочастотным ВФХ, свойственным для МСЭП структур при использовании полупроводника р-типа проводимости. До полевого воздействия все гетероструктуры характеризовались низкой емкостью ($C_{\text{до воздействия}} < 10$ пФ), величина которой практически не зависела от толщины BST02. Это свидетельствует о нахождении поверхности кремниевой подложки в режиме обеднения или инверсии, т. е. после осаждения в таких гетероструктурах наблюдается устойчивый эффект поля без внешнего полевого воздействия, обусловленный униполярностью СЭ пленки. Униполярность в нашем случае определяется не столько условиями экранирования поляризации, сколько

деформационными полями в пленке. После воздействия полного периода внешнего поля для всех образцов фиксировался гистерезис, ширина которого уменьшалась по мере увеличения толщины слоя BST02, однако при этом фиксировалось существенное изменение емкости структуры в нулевом поле $\Delta C = C_{\text{после воздействия}} - C_{\text{до воздействия}}$. Наибольшее значение ΔC достигает при толщине подслоя в области 20-30 нм, при этом в кристаллической структуре присутствует обе ориентации текстуры (110) и (001), а при дальнейшем росте толщины подслоя BST02 имеет место преобладание ориентации (001) над (110) и ΔC стремится к нулю. Таким образом, можно сделать вывод, что окно памяти отсутствует при с-ориентированной кристаллической структуре, а его наличие мы связываем с обязательным присутствием в кристаллической структуре ориентации (110).

На Рисунке 1 приведены ВФХ при различных амплитудах двуполярного внешнего полевого воздействия для гетероструктуры PZT(200 нм)/BST02(25 нм)/Si (001). Величина амплитуды положительной полярности практически не влияет на состояние емкости до воздействия, однако при этом существенно меняется ширина гистерезиса C-V зависимости (с 0.25 В до 1.5 В) и емкость после воздействия (с 5 пФ до 60 пФ). Учитывая, что во всех случаях фиксируется гистерезис поляризационного типа, с нашей точки зрения наблюдаемое поведение ВФХ главным образом обусловлено спецификой переключения поляризации в двухслойной структуре PZT/BST02.

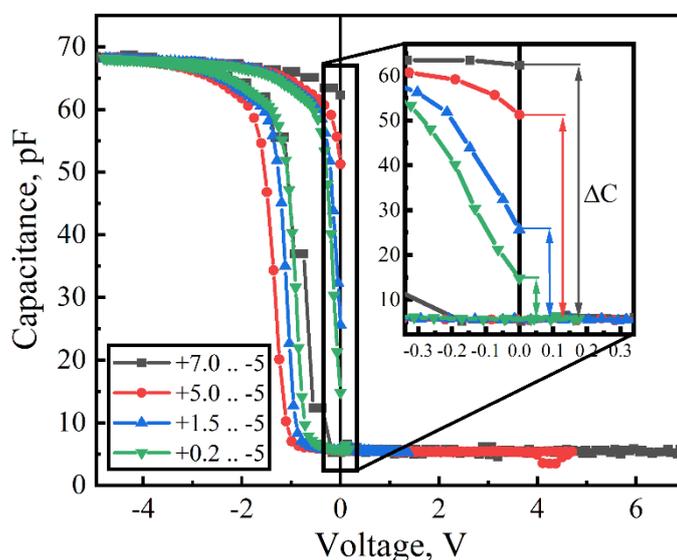


Рисунок 1. C-V зависимости гетероструктуры PZT/BST02(25 нм)/Si с различной амплитудой положительного внешнего воздействия.

В подобных гетероструктурах за счет вариации толщины подслоя или амплитуды одного периода внешнего двуполярного полевого воздействия возможно создание различных электрофизических состояний структуры, что может служить основой для создания многобитовой ячейки памяти.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 0120-1354-247.

1. L. Yan, J.-F. Li, H. Cao, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262905 (2006).
2. Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, Е.Н. Зубкова, Д.А. Абдуллаев, Н.М. Котова, А.С. Вишнеvский, *ФТТ* **57**(3), 487 (2015).
3. В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение*, (ЮНЦ РАН), 224 (2008).

Влияние магнитного поля на сопротивление интерфейса гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$

Д.П. Павлов¹, Н.Н. Гарифьянов¹, М.И. Банников¹, В.М. Мухортов^{1,2}, Р.Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия

e-mail: dmitry.p.pavlov@gmail.com

²ФИЦ Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

Впервые электронный газ высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 был обнаружен в 2004 году [1]. Позже было показано, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3]. Мы исследуем гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических и диэлектриков оксидов со структурой типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$. Нами были получены образцы гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, и на этих образцах экспериментально измерены температурные зависимости сопротивления образцов без поля, а также при неоднократном приложении магнитного поля и после него.

В гетероструктурах $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, которые мы исследовали, электрическое сопротивление значительно уменьшается с понижением температуры при температурах ниже определенной температуры в районе 160-230 К. Таким образом, ниже такой температуры максимума в температурной зависимости сопротивление увеличивается с повышением температуры, что указывает на квазиметаллический характер поведения сопротивления интерфейса этих гетероструктур. А выше температуры максимума сопротивление уменьшается с повышением температуры. При этом наблюдается явно активационный закон и это указывает на полупроводниковый характер поведения сопротивления. Мы полагаем, что в этом случае основной ток идет через толщу подложки LaMnO_3 , и, по сути, мы измеряем сопротивление подложки. Температура максимума температурной зависимости сопротивления меняется при многократном приложении внешнего магнитного поля, и она увеличивается от 160 до 230 К при последовательном процессе термоциклирования во внешнем магнитном поле. При выключении поля вновь-приобретенные свойства остаются. Сильное влияние внешнего магнитного поля на сопротивление гетероструктуры свидетельствует о вероятности существования магнитного порядка в области интерфейса с повышенной концентрацией носителей заряда.

Основные исследования выполнены в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179. В ФИЦ Южного научного центра РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия выполнена рентгеноструктурная характеристика сегнетоэлектрических пленок.

1. A. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
2. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, et al., *Science* **313**, 5759 (2006).
3. N. Reyren, S. Thiel, A.D. Caviglia, et al., *Science* **317**, 1196 (2007).

Низкочастотная релаксация заряда в тонких сегнетоэлектрических пленках PZT

Ю.В. Подгорный, В.А. Сторонкин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов

МИРЭА- Российский технологический университет, 117454, Москва, Российская Федерация
e-mail: podgsom_2004@mail.ru

Процессы релаксации оказывают существенное влияние на физические явления в структурах на основе тонких сегнетоэлектрических пленок [1]. Одним из источников релаксационных явлений являются процессы, определяемые химией дефектов, в частности подвижными кислородными вакансиями, образующимися в пленках PZT при отжиге вследствие летучести паров оксида свинца. В данной работе рассмотрены результаты сравнительных количественных исследований релаксационных процессов в конденсаторных структурах с сегнетоэлектрическими пленками PZT и электродами, обладающими различными свойствами по отношению к миграции кислородных вакансий. Границы раздела PZT/Au и PZT/никелат лантана (LNO) являются «прозрачными» для миграции кислородных вакансий, в то время как граница раздела PZT/Pt является непроницаемой для кислородных вакансий, что приводит к их избыточной концентрации на границе раздела при приложении электрического поля соответствующей полярности.

Исследованы зависимости тока разряда в короткозамкнутых сегнетоэлектрических структурах Si/SiO₂/LNO/PZT/Au и Si/SiO₂/TiO₂/Pt/PZT/Pt с пленкой PZT толщиной 420 нм, осажденной методом химического осаждения из растворов. Нижний электрод LNO был также сформирован методом химического осаждения из растворов. Перед измерениями тока релаксации сегнетоэлектрическая поляризация приводилась в состояние насыщения путем подачи напряжения в три раза превышающего коэрцитивное значение. Ток низкочастотной релаксации моделировали суммой двух экспоненциальных функций с временами релаксации τ_1 и τ_2 [1, 2].

Структуры LNO/PZT/Au демонстрировали на 20-40 % меньшие значения коэрцитивного поля, чем структуры Pt/PZT/Pt. Остаточная поляризация структур LNO/PZT/Au через 1 с составляла лишь 58-63 % от своего начального значения, в то время как у структур Pt/PZT/Pt ее значение составляло 66-89 %, что связано с влиянием блокирующего кислородные вакансии интерфейса Pt/PZT. Заряд медленной (низкочастотной) релаксации структуры с блокирующими электродами Pt/PZT/Pt оказывался в 1.5 – 2 раза ниже, чем у структур LNO/PZT/Au с прозрачным интерфейсом. Значения времени низкочастотной релаксации τ_1 и τ_2 у структур с блокирующими электродами более чем в 2 раза превосходили соответствующие значения для структур Pt/PZT/Pt с прозрачными электродами. Таким образом, проницаемость границ раздела сегнетоэлектрик/электрод по отношению к кислородным вакансиям оказывает решающее влияние на процессы низкочастотной релаксации конденсаторных структур на основе тонких сегнетоэлектрических пленок PZT, что является важным аргументом при выборе конструкции сегнетоэлектрического конденсатора для различных применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-03058, а также Министерства науки и высшего образования РФ (0706-2020-0022).

1. Yu. V. Podgorny, et al, *Ferroelectrics* **544**, 82 (2019).
2. Yu.V. Podgorny, et al, *AIP Advances* **6** (9), 095025 (2016).

Особенности микроструктуры и пьезоэлектрического отклика униполярных перовскитовых островков в тонких пленках PZT

С.В. Сенкевич¹, Д.А. Киселев², Е.Ю. Каптелов¹, И.П. Пронин¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: SenkevichSV@mail.ioffe.ru

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119991 Москва, Россия

Интерес к исследованию особенностей твердотельной кристаллизации пленок PZT, ранее полученные результаты об их униполярной радиальной неоднородности [1], новые возможности формирования различных перовскитовых конфигураций в матрице пироклорной (или аморфной) фазы, посредством лазерного терагерцового воздействия [2] инициировали исследование особенностей микроструктуры и пьезоэлектрического отклика перовскитовых островков в тонких пленках PZT, осажденных на различные подложки (кремния и ситалла), отличающиеся температурными коэффициентами линейного расширения. Пленки осаждались методом ВЧ магнетронного распыления на платинированные пластины с последующим отжигом при $T_{отж} = 530-570^{\circ}\text{C}$. Методами атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima NT-MDT, MFP-3D Asylum Research) изучалась микроструктура, поверхностный потенциал, вертикальный и ламинарный пьезоотклик сформированных перовскитовых островков пленок. Полученные результаты выявили различие в кристаллизации и пьезоэлектрическом отклике униполярных островков, вызванных различием механических напряжений, действующих со стороны ситалловой и кремниевой подложек.

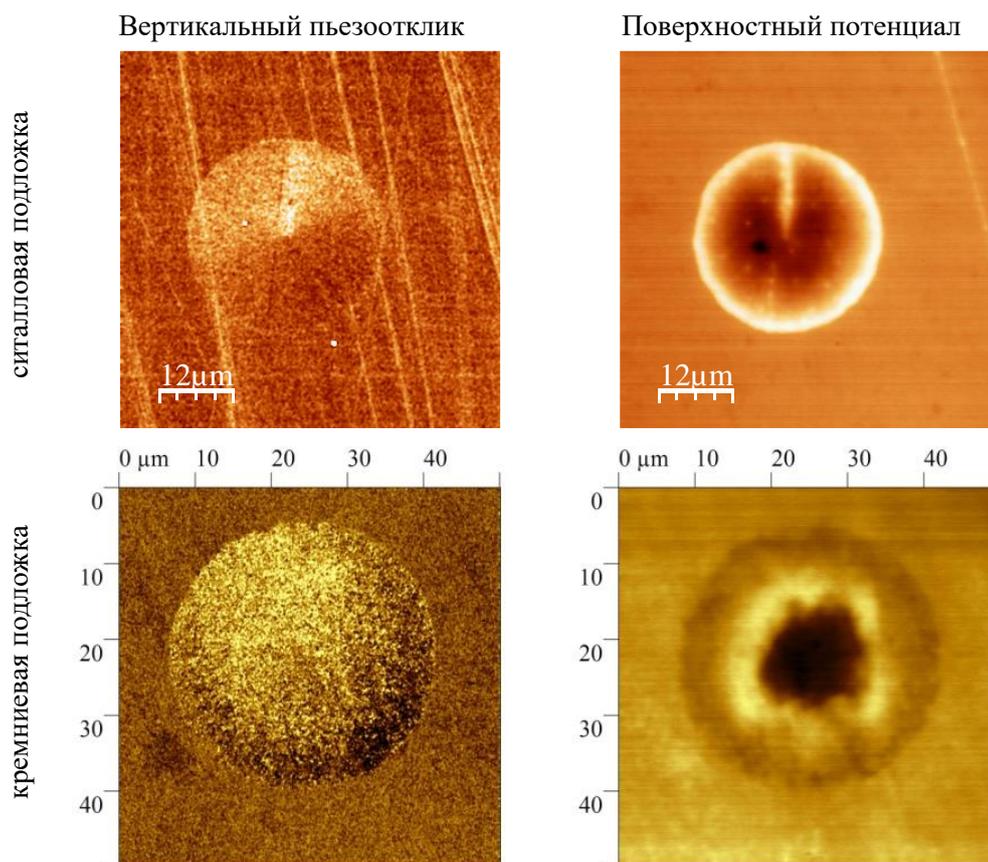


Рисунок 1. Вертикальный пьезоотклик и поверхностный потенциал перовскитовых островков в тонких пленках PZT, сформированных на ситалловой (верхний ряд) и кремниевой (нижний ряд) подложках

1. И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич и др., *ФТТ* **61**(12), 2369 (2019).
2. А.С. Елшин, Е.Д. Мишина, *ПЖТФ* **44**(12), 74 (2018).

Анализ качества пленок SBN на оксиде индия-олова

А.А. Соколов

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: SokolovAA@iae.nsk.su*

Анализ качества сегнетоэлектрических пленок важен как для исследования их свойств, так и для создания устройств на их основе [1]. Мы исследовали пленки ниобата бария-стронция (Strontium-Barium Niobate – $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ – SBN), выращенные плазменным напылением на слое оксида индия-олова (indium–tin–oxide – ИТО), который был термическим напылением нанесен на кремниевую подложку. Эти структуры используются в пьезоэлектрических электронно-оптических преобразователях нового поколения.

В данной работе мы по спектрам поглощения и пропускания в области 2-20 мкм определяем толщину пленки SBN, выращенной на прозрачном электроде ИТО. В процессе роста может уменьшаться толщина слоя ИТО, на котором происходит рост SBN и изменяться его структура вплоть до получения неоднородной пленки. При этом проводимость слоя может оставаться высокой.

Нами была создана программа для определения толщины пленки по спектрам поглощения и пропускания. Действительная и мнимая части показателей преломления ИТО взяты из [2], SBN – из [3] и экстраполированы в ИК область. Алгоритм определения характеристик пленок следующий: сначала подбирается толщина пленки SBN так, чтобы положение интерференционных максимумов и минимумов совпало с измеренными спектрами пропускания и отражения структуры SBN–ИТО–подложка; с учетом полученной толщины SBN вычисляется поглощение ИТО как разность измеренной и вычисленной оптической плотности и, соответственно, определяется толщина слоя ИТО. Если пленка достаточно тонкая, и получившаяся оптическая плотность отличается по виду от спектра поглощения ИТО. Вид спектра поглощения изменяется оттого, что при напылении SBN на ИТО, ввиду высокой температуры, из-за поверхностной диффузии могут возникнуть неоднородности в слое ИТО. В этом случае мы используем модель, в которой поглощение ИТО вычисляется уже как поглощение ансамбля эллипсоидальных частиц, подобно тому, как это делалось в работе [4] для фотохромных стекол.

Предложенный способ определения параметров пленок позволяет определить их толщину и выявить особенности роста.

1. V.D. Antsigin, V.M. Egorov, E.G. Kostsov, V.K. Malinovsky, L.N. Sterelyukhina, *Ferroelectrics* **63** (1), 235 (1985).
2. A. Kondilis, E. Aperathitis, M. Modreanu, *Thin Solid Films* **516**, 8073 (2008).
3. В.Б. Широков, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Ю.В. Ревинский, *Физика твердого тела*, **60**(5), 993 (2018).
4. А.А. Аникин, В.К. Малиновский, *Автометрия* **1**, 61 (1978).

Структурный фазовый переход в тонких пленках NaNbO_3

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков², М.В. Владимиров³, А. Joseph⁴, S. Janaky⁴, С. Narayana⁴,
Р.Г. Бурковский³, И.П. Раевский¹, Н.В. Тер-Оганесян¹

¹НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: teroganesyan@sfnu.ru

²Южный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

⁴Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, 560064 Bangalore, India

Ниобат натрия, NaNbO_3 (NNO), с изменением температуры испытывает сложную последовательность фаз, включая сегнетоэлектрическую и антисегнетоэлектрическую структуру, что делает этот перовскит и материалы на его основе интересными как в объёмном, так и в тонкопленочном исполнении [1]. Нами методом RF-катодного распыления получены эпитаксиальные тонкие пленки ниобата натрия в гетероструктуре NNO/SRO/MgO(001) с различными толщинами NNO и SrRuO_3 (SRO), который использовался в качестве нижнего электрода. Согласно данным диэлектрических измерений, полученные пленки NNO находятся в сегнетоэлектрическом состоянии. На Рисунке 1 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости, показывающая наличие размытого максимума с большим гистерезисом, который не зависит от частоты измерительного электрического поля.

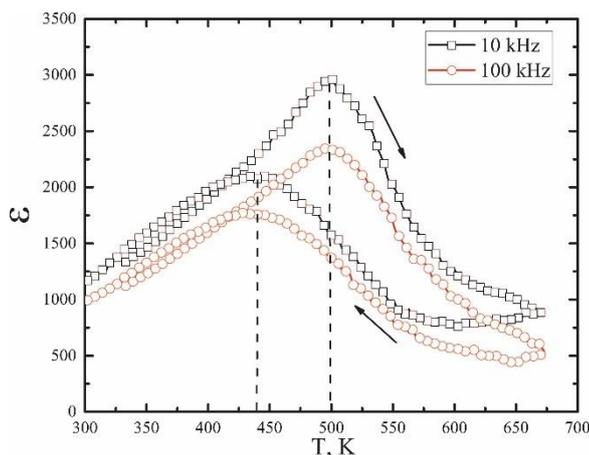


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости NNO/SRO/MgO(001).

Рентгендифракционные данные показывают, что при комнатной температуре присутствуют отражения в R [$\mathbf{k}=(1/2,1/2,1/2)$] и M [$\mathbf{k}=(1/2,0,1/2)$] и ($\mathbf{k}=(0,1/2,1/2)$] точках зоны Бриллюэна. С повышением температуры указанные M точки теряют интенсивность, тогда как растет интенсивность в точке с $\mathbf{k}=(1/2,1/2,0)$. Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния также указывает на исчезновение некоторых линий с повышением температуры.

Таким образом, диэлектрические, рентгеноструктурные и спектроскопические данные свидетельствуют о том, что NNO в гетероструктуре NNO/SRO/MgO(001) испытывает структурный фазовый переход. При комнатной температуре NNO находится в Q-фазе с сегнетоэлектрической поляризацией под углом к подложке. При повышении температуры происходит размытый фазовый переход, при котором Q-фаза переориентируется таким образом, что поляризация становится параллельной подложке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00205).

1. H.D. Megaw, *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).

Исследование магнитных свойств гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$

Т.С. Шапошникова¹, И.И. Гумарова^{1,2}, Д.П. Павлов¹, Р.Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия
e-mail: vixsup@mail.ru

Интенсивное исследование многослойных систем обусловлено обилием физических явлений и эффектов, возникающих на интерфейсе между составляющими гетероструктуры, которые в то же время невозможно наблюдать в ее компонентах. Более того, чувствительность возникающих фаз к внешним воздействиям и параметрам роста и дефектам делает подобные оксидные гетероструктуры идеальными кандидатами для создания мультифункциональных устройств с заранее заданными свойствами.

Первым и ключевым открытием в этой области стало наблюдение квази-двумерного электронного газа на границе раздела двух неполярных и немагнитных широкозонных диэлектриков LaAlO_3 (LAO) и SrTiO_3 (STO) в 2004 [1]. Самой популярной причиной возникновения проводящей фазы считается модель поляризационной катастрофы, а точнее электронные перестройки, возникающие вследствие структурных искажений в разнозаряженных слоях $(\text{AlO}_2)^-$ and $(\text{LaO})^+$. Структурные искажения призваны компенсировать поляризующее поле, возникающее от интерфейса к поверхности в результате чередования слоёв. Очевидно, одним из условий возникновения проводящей системы является идеальная высококачественная граница между оксидами, составляющими гетероструктуру.

После этого открытия двумерные проводящие системы были обнаружены на интерфейсах между многими другими диэлектриками. Так, возникновение проводимости возможно либо из-за полярной природы одного из компонентов, либо из-за дефектов или примесей, а также на границе раздела неполярных оксидов, один из которых является сегнетоэлектриком [2, 3].

Прежде, нами был теоретически предсказано [4] и экспериментально обнаружено образование высокопроводящего слоя между сегнетоэлектриком $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и антиферромагнетиком LaMnO_3 [5]. В рамках настоящего доклада будут представлены результаты экспериментального исследования проводящих и магнитных свойств гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, влияние магнитного поля на проводящие свойства, а также результаты измерений магнитной восприимчивости.

Основные исследования выполнены в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179. В КФУ выполнено предварительное моделирование компонент гетероструктур.

1. A. Ohtomo, and H. Hwang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
2. M.K. Niranjana, Y. Wang, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymlal, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016804 (2009).
3. K.D. Fredrickson, A. Demkov, *Phys. Rev. B* **91**, 115126 (2015).
4. D.P. Pavlov, I.I. Piyanzina, V.M. Mukhortov, A.M. Balbashov, D.A. Tayurskiy, I.A. Garifullin, R.F. Mamin, *JETP Lett.* **106**, 7 (2017).
5. V.V. Kabanov, I.I. Piyanzina, Yu.V. Lysogorskiy, D.A. Tayurskii, R.F. Mamin, *Mater. Res. Express* **7**, 5 (2020).

ЭПР и ДЭЯР в кристаллах SrTiO₃ легированных марганцем: электрическое квадрупольное взаимодействие и локальный беспорядок

Д.В. Азамат¹, А.Г. Бадалян¹, В.А. Трепаков¹, М. Грабовский², Л. Ястрабик³,
А. Дейнека³

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dv.azamat@gmail.com

²Университет Палацкого, Объединенная лаборатория оптики, 771 46 Оломоуц, Чешская Республика

³Институт физики Чешской академии наук, 182 21 Прага 8, Чешская Республика

Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) проводились на кристаллах SrTiO₃ легированных марганцем. При низких температурах ($T \sim 6$ К) измерения ДЭЯР на Mn⁴⁺_{Ti} показывают наличие градиента электрического поля, связанного с электрической поляризацией. Обсуждается наблюдение сигналов ЭПР ромбических комплексов Mn²⁺ в решетке SrTiO₃ в связи с локальным беспорядком, в котором Mn²⁺ возникает в результате процесса восстановления.

Тетрагональное искажение, возникающее в кристаллах SrTiO₃ при температуре ниже $T_c \sim 105$ К, характеризуется не нулевым градиентом электрического поля в позиции Ti⁴⁺. Мы использовали чувствительную технику импульсного ДЭЯР с целью измерить параметр электрического квадрупольного взаимодействия для центров Mn⁴⁺ в SrTiO₃. Это даёт возможность сопоставить результаты эксперимента с данными локальных структурных изменений, поскольку квадрупольное взаимодействие пропорционально градиенту электрического поля на ядрах ⁵⁵Mn.

Модель спектра ионной проводимости конденсированной среды

А.А. Волков, С.П. Лебедев, С.В. Чучупал

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
e-mail: MirrorMan@yandex.ru

Важным фактором, определяющим свойства веществ в конденсированном состоянии (жидкостях и твёрдых телах), является диффузия составляющих частиц [1]. Движение частиц носит колебательно-диффузионный характер; часть времени частица совершает колебательное движение в локализованном состоянии в окружении соседей и иногда меняет равновесную колебательную позицию. Одновременно происходит перераспределение зарядов и конфигурации полей. Отношение частот колебаний и переходов в твёрдых телах и жидкостях изменяется в широких пределах.

Колебательно-диффузионный процесс с необходимостью отражается в спектрах диэлектрического отклика среды. Частыми переходами частиц в новое положение узкая колебательно линия поглощения уширяется и превращается в широкую бесструктурную полосу. При сильных размытиях частоты линий ω_0 и затухания γ , как принято считать, теряют физический смысл [2].

В работе [3] в приложении к кристаллам с высокой ионной проводимостью (суперионным проводникам) нами было предложено представить потерявший физический смысл переторможенный осциллятор разностью двух друдевских форм с физически понятными параметрами:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{1 - i\omega\tau_1} - \frac{\sigma_2}{1 - i\omega\tau_2},$$

где σ и $1/\tau$ – проводимость и частота столкновений друдевских частиц, индексы 1 и 2 – обозначения прямого и обратного (экранирующего) перемещений частиц. Модель иллюстрирует Рисунок 1.

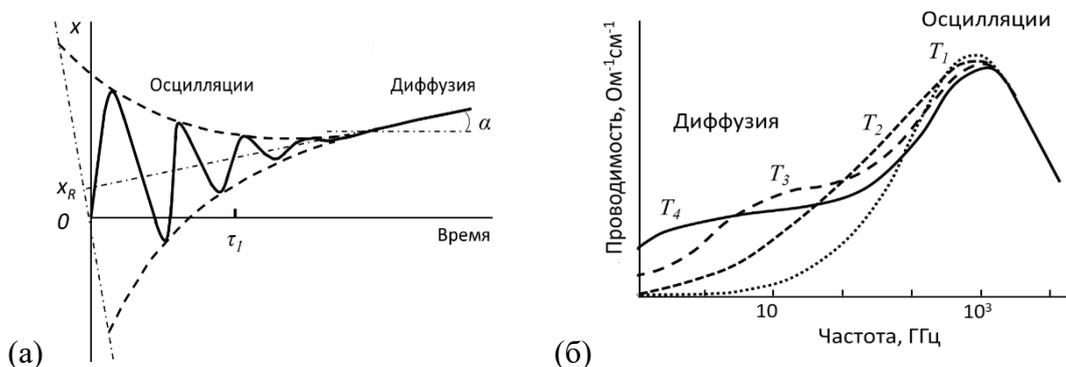


Рисунок 1. (а) Траектория x движения частицы в режиме делокализации [3]. (б) Спектр диэлектрических потерь среды с делокализующимися ионами в процессе повышения температуры $T_1 - T_4$ [3].

В настоящем докладе мы представляем развитие модели и приводим примеры её новых актуальных применений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-02-00446 (А).

1. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука), 592 (1975).
2. Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 567 (1979).
3. А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, А.С. Ракитин, *ФТТ* **32**, 329 (1990).

Динамика решетки керамики SBN-50 по данным спектроскопии комбинационного рассеяния

Я.Ю. Матяш¹, А.С. Анохин¹, Л.И. Киселева², А.В. Павленко^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: matyash.ya.yu@gmail.com

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Не смотря на большое количество работ, посвященных изучению сегнетоэлектриков-релаксоров со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз (ТВБ), интерес исследователей к таким объектам не иссякает. Особое место среди объектов со структурой ТВБ занимает $Sr_xBa_{1-x}NbO_3$ (SBN). Чрезвычайно высокие нелинейные оптические, линейные электрооптические коэффициенты, сильный фоторефракционный эффект [1], значительные пьезоэлектрические и диэлектрическими свойства [2-4] делают SBN перспективным материалом для применения в микроэлектромеханике, СВЧ-технике, а также при создании различных оптоэлектронных устройств [5]. Помимо прикладного использования SBN также интересен с точки зрения фундаментальных исследований, так как на данный момент остается много вопросов, касающихся понимания релаксорных свойств в таких структурах [6].

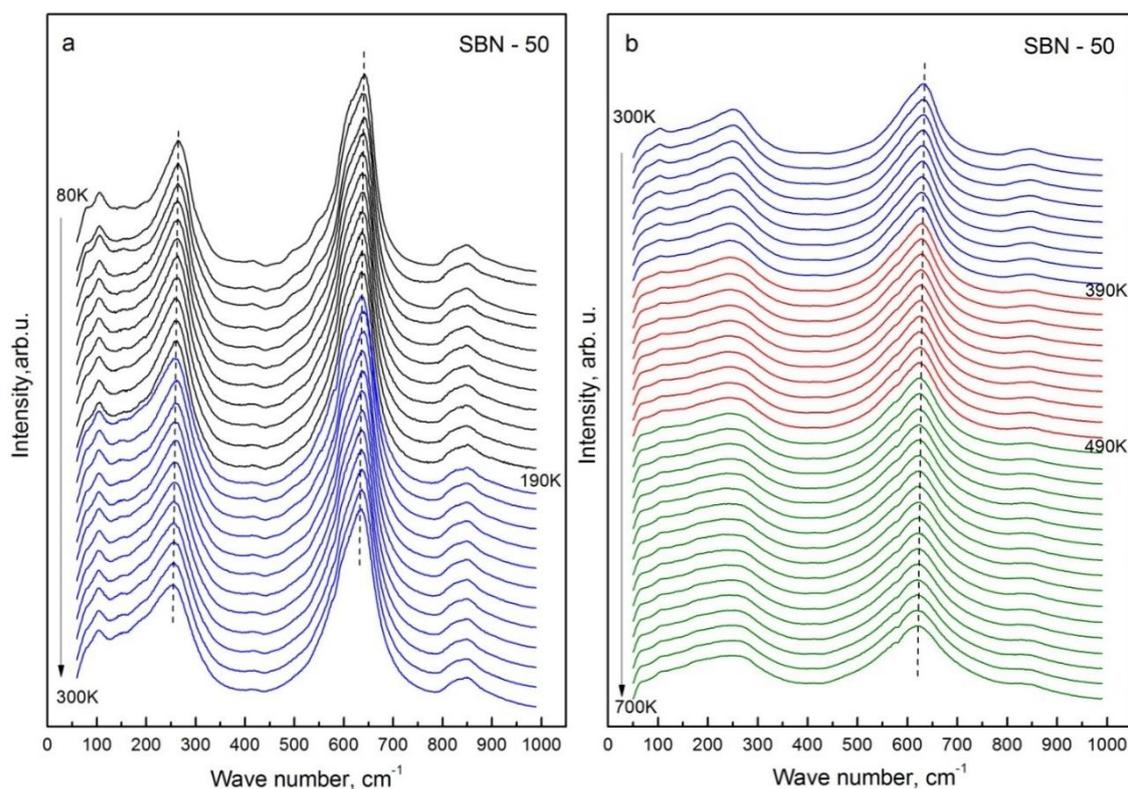


Рисунок 1. Температурные зависимости спектров КРС керамики SBN-50, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б).

Динамика решетки керамических образцов состава $Sr_{0.5}Ba_{0.5}NbO_3$ исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне температур 80 – 700 К. В частности, большой интерес представляют оптические моды, связанные с фазовым переходом из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое.

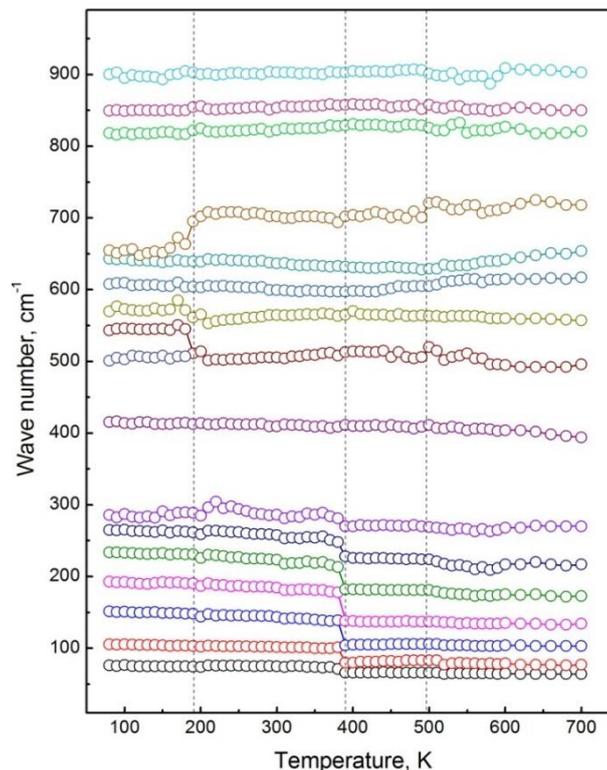


Рисунок 2. Зависимости частот оптических мод керамики SBN-50 по температуре.

Деполаризованные спектры КРС, а также температурная зависимость частот оптических мод керамики SBN-50, представленные на Рисунках 1 и 2, соответственно, показали несколько явных особенностей. В отличие от большинства классических сегнетоэлектриков в релаксорных структурах ТВБ мягкая мода не регистрируется. Форма температурной зависимости частоты в спектрах КРС для линии $\sim 636 \text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям октаэдра NbO_6 в направлении оси Z, меняется при достижении $\sim 498 \text{ K}$, что может указывать на структурный переход в параэлектрической фазе. Частоты линий в диапазоне $70 - 300 \text{ см}^{-1}$ резко понижаются при нагреве образца выше 380 K . Такой резкий сдвиг частот 7 линий в спектрах КРС указывает на переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Еще одну особенность можно отметить при температуре $\sim 190 \text{ K}$. Полоса на 505 см^{-1} расщепляется на две линии (507 и 545 см^{-1}) при дальнейшем охлаждении SBN-50; частота линии на 563 см^{-1} увеличивается, в то время как для линии на 702 см^{-1} наблюдается понижение частоты. Такие изменения в динамике решетки образца говорят о еще одном низкотемпературном структурном переходе в сегнетоэлектрической фазе.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 0120-1354-247.

1. M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J. Feinberg, *J. Appl. Phys.* **62**, 374 (1987).
2. A.M. Glass, *J. Appl. Phys.* **40**, 4699 (1969).
3. J. Dec, W. Kleemann, T. Woike, R. Pankrath, *Eur. Phys. J. B* **14**, 627 (2000).
4. А.В. Павленко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко, И.М. Алиев, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов, *Журнал технической физики* **85**, 80 (2015).
5. M.C. Gupta, *The Handbook of Photonics* (CRC Press, Boca Raton), 768 (1997).
6. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru, *J. Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).

Фотолюминесценция кристаллов ниобата лития, легированных магнием в широком диапазоне концентраций

М.В. Смирнов¹, Н.В. Сидоров¹, М.Н. Палатников¹, В.Б. Пикулев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: m.smirnov@ksc.ru

²Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозаводск, Россия

Создание на основе монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) принципиально новых и модифицирование уже имеющихся функциональных материалов для телекоммуникационного оборудования, для электрооптических элементов интегральной оптики (модуляторов, переключателей, оптических затворов), для преобразования лазерного и широкополосного излучения является актуальной задачей современного оптического материаловедения. Роль дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек, а также дефектов, изменяющих поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} - \text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$, легирующий катион) и тонких особенностей упорядочения структурных единиц кристалла LiNbO_3 , является определяющей в формировании практически значимых физических характеристик, в частности, люминесцентных свойств, эффекта фоторефракции, величины напряженности коэрцитивного поля [1].

Одним из способов изменения многих физических характеристик кристалла LiNbO_3 является легирование катионами металлов. В частности, при легировании катионами $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ кристаллов LiNbO_3 происходит увеличение его оптической стойкости и уменьшение величины коэрцитивного поля относительно кристаллов конгруэнтного состава [1, 2]. При этом изменяется состояние дефектности кристалла, что должно приводить к различным электронным релаксациям с излучательными и безызлучательными переходами. В связи с этим нами проведены сравнительные исследования фотолюминесцентных свойств кристаллов ниобата лития ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$), легированных магнием в широком концентрационном диапазоне (0.03-0.89 вес. %). Ниобат лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$) выступал в качестве объекта сравнения.

Исследуемые кристаллы LiNbO_3 были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского из гранулированной шихты. Легирование Mg^{2+} кристаллов LiNbO_3 осуществлялось с помощью прямого легирования расплава (0.03, 0.08, 0.35, 0.5 вес. %) и с использованием твердофазной лигатуры (0.89 вес. %), подробное описание которых можно найти в работах [3].

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в видимой области спектра (380-750 нм) в нормальных условиях. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер (325 нм, 15 мВт).

На Рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.03-0.89 вес. %) в сравнении со спектрами кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Все спектры состоят из широкого максимума около 610 нм. При легировании магнием кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ происходит уменьшение интенсивности свечения во всем исследуемом диапазоне длин волн вне зависимости от концентрации легирующей примеси. Так интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ уменьшается на 34 % при легировании $\text{Mg} = 0.03$ вес. %. Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси вплоть до 0.50 вес. % приводит к немонотонному изменению интенсивности свечения. Кроме того, для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.5 вес. %) наблюдается преобладание интенсивности свечения при 580 нм. При концентрации $\text{Mg} = 0.89$ вес. % в спектре наблюдается дальнейшее смещение люминесцентного гало на ~100 нм в «синюю» область спектра и снижению интенсивности фотолюминесценции (Рис. 1).

Известно, что в структуре кристалла LiNbO_3 конг присутствует доля избыточных атомов ниобия в позициях лития (Nb_{Li}) и компенсационных дефектов в виде вакансий по литию и ниобию (V_{Li} , V_{Nb}) [1]. При этом в двуцентровой модели переноса заряда наблюдается захват свободного электрона на электронной ловушке с образованием либо полярона малого радиуса Nb_{Li} (с энергией захвата $E_t = -1.4$ эВ), либо стабильной биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$, излучение которых наблюдается в видимой области спектра [4].

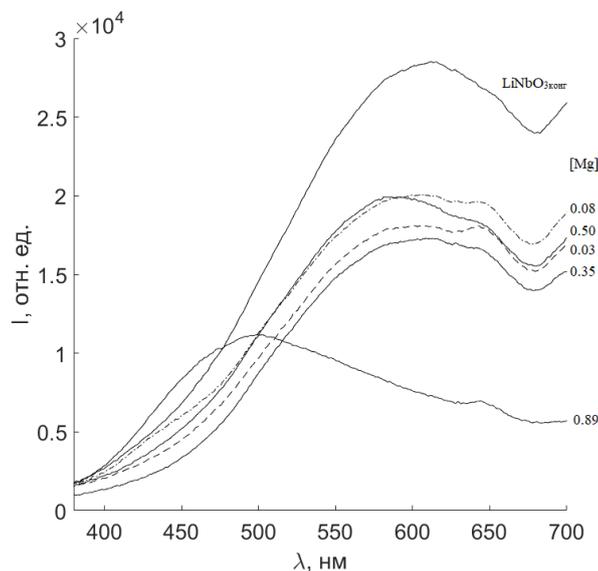


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0.03-0.89 вес.%) относительно спектра кристалла LiNbO_3 конг.

Увеличение концентрации Mg в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к изменению количества собственных дефектов: при малых концентрациях ($\text{Mg} < 3$ мол. %) происходит замещение Nb_{Li} , при высоких концентрациях ($3 < \text{Mg} < 8$ мол. %) – замещение лития в основных позициях [1]. В сильно легированных полупроводниках n-типа может происходить заполнение уровней энергии вблизи дна зоны проводимости, что приводит к смещению края фундаментального поглощения в «синюю» область спектра. В сегнетополупроводниках такая особенность должна приводить к сдвигу температуры Кюри в сторону низких температур [5]. Уменьшение центров свечения за счёт уменьшения количества дефектов вследствие внедрения в кристаллическую решётку LiNbO_3 атомов Mg приводит к уменьшению фотолюминесценции (Рис. 1). С одной стороны, при концентрации $\text{Mg} = 0.89$ вес. % смещение гало можно объяснить за счёт заполнения энергетических зон. С другой стороны, смещение можно объяснить изменением структуры энергетических уровней с образованием новых каналов рекомбинации с участием «центр свечения-Me» за счёт изменения кристаллического поля вблизи места внедрения катиона металла (эффект Яна-Тейлора).

1. Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин, *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука), 255 (2003).
2. S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura, S. Ganesamoorthy, K. Terabe, K. Kitamura, *Conf. on Lasers & Electro-Optics*, 393 (2005).
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (КНЦ РАН), 241 (2017).
4. И.Ш. Ахмадулин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, *ФТТ* **40**(6), 1109 (1998).
5. В.М. Фридкин, *Сегнетозлектрики-полупроводники* (Наука), 408 (1976).

Исследование сегнетоэлектрических нанокompозитов на основе P(VDF-TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии

Ю.С. Терехова¹, Д.А. Киселев¹, А.В. Солнышкин², М.В. Силибин³

¹НИТУ «МИСЦ», 119049 Москва, Россия
e-mail: terehovajulia1@gmail.com

²Тверской государственной университет, 170100 Тверь, Россия

³НИУ «МИЭТ», 124498 Зеленоград, Россия

Сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (PVDF) и сополимеры на его основе нашли широкое применение в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике ввиду своих высоких пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств [1]. Полимерные материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с остальными веществами: малая плотность, стабильность электрофизических свойств, простота и относительно низкая стоимость получения. Также стоит отметить, что полимерной пленке можно придать практически любую форму без потери механической прочности и ударостойкости [2], что позволяет применять полимерные пленки во всех отраслях промышленности.

Образцы исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика и в режиме Кельвин моды на сканирующей зондовой нанолaborатории NtegraPrima (NT-MDT, Россия). Для исследования структуры поверхности и локальных пьезоэлектрических свойств пленочных образцов были взяты: чистый полимер P(VDF-TrFE) и композиты на его основе P(VDF-TrFE) + 20VA500+Fe, P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃, а также P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS и P(VDF-TrFE) + 10% DTGS.

Все исследуемые образцы были подвергнуты поляризации [3] постоянным напряжением ± 55 В при помощи проводящего кантилевера CSG 30/Pt. Эффект «обратного» переключения (при подаче «+» получаем сигнал «-») заметен только в сегнетоэлектриках с отрицательными значениям d_{33} , к которым относятся полимеры. В режиме Кельвин моды получены распределения поверхностного потенциала по исследуемой площади для образцов P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃, P(VDF-TrFE) + 10% DTGS.

Полученные результаты указывают на то, что композитные материалы на основе сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом являются перспективными материалами современной электроники. Основными ожидаемыми направлениями применения композитов П(ВДФ-ТрФЭ)/Сегнетоэлектрик являются устройства с энергонезависимой памятью, МЭМС, пиро- и пьезоэлектрические устройства, солнечная энергетика, робототехника и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 20-32-90115).

1. В.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов, С.М. Лебедева, М.В. Штенберг, А.А. Осипов, Л.А. Песин, *Физика твердого тела* **59**(2), 394 (2017).
2. А.В. Солнышкин, И.Л. Кислова, А.Н. Белов, А.В. Сыса, А.А. Строганов, В.И. Шемяков, М.В. Силибин, А.А. Михалчан, А.А. Лысенко, *Известия вузов. Электроника* **21**(6), 520 (2016).
3. В.В. Кочервинский, Д.А. Киселев, М.Д. Малинкович, А.А. Корлюков, Б.В. Локшин, В.В. Волков, Г.А. Киракосян, А.С. Павлов, *Кристаллография* **62**(2), 317 (2017).

Оптимизация условий формирования сегнетоэлектрических нанобластей в тонкой диэлектрической HfO_2 пленке

Е.А. Губерна, А.А. Чуприк, Р.В. Киртаев, Д.В. Негров

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Россия
e-mail: shapovalova.ea@phystech.edu

Одними из базовых элементов инновационных переключаемых устройств фотоники и микроэлектронной энергонезависимой памяти являются гибридные гетероструктуры двумерный (2D) материал/сегнетоэлектрик. Физический принцип их работы заключается в модуляции оптических и электронных свойств 2D материала путем переключения поляризации в смежном сегнетоэлектрическом (СЭ) материале, то есть путем изменения распределения поляризационных зарядов на границе раздела с 2D материалом. Новые перспективы в интеграции такого рода гетероструктур появились с открытием СЭ свойств в тонких плёнках HfO_2 , который идеально совместим с современной кремниевой технологией [1]. Изначально HfO_2 является аморфной плёнкой, и кристаллизуется в СЭ (или не СЭ) структурную фазу при последующем отжиге. Непременным условием стабилизации СЭ фазы является легирование плёнки. Поэтому следующим шагом на пути разработки устройств на основе гетероструктур стало открытие возможности локального легирования оксида гафния путём локальной имплантации Ga ионов сфокусированным ионным пучком для формирования локальных нанобластей СЭ фазы по заданному рисунку [2]. В работе [2] локальное легирование осуществлялось сквозь верхний электрод конденсатора на основе HfO_2 , то есть легирующая примесь внедрялась не только в функциональный слой, но и в объём верхнего электрода. Это не влияет на функциональность СЭ конденсаторов, однако для изготовления гетероструктур 2D материал/сегнетоэлектрик и демонстрации эффекта локальной модуляции электронных и оптических свойств 2D материала технология локального легирования должна быть доработана таким образом, чтобы не допускать модификации свойств 2D материала при легировании.

В данной работе представлен сравнительный анализ различных условий легирования и кристаллизации на СЭ и диэлектрические свойства $\text{HfO}_2:\text{Ga}$. С этой целью исследовано влияние таких факторов, как материал нижнего электрода, способ легирования и тип отжига на СЭ и диэлектрические свойства HfO_2 . Плёнки HfO_2 толщиной 10 нм выращены методом атомно-слоевого осаждения. Дозы для имплантации Ga рассчитывались методом Монте-Карло. Локальная кристаллизация $\text{HfO}_2:\text{Ga}$ в СЭ фазу выполнялась методом быстрого термического отжига (500 °C, 30 с, Ar). Локальные СЭ, транспортные и структурные свойства были изучены с помощью микроскопии пьезоотклика, микроскопии сопротивления растекания и просвечивающей электронной микроскопии, соответственно. Наибольшая остаточная поляризация составила 5 мкКл/см² при оптимальных условиях, что позволяет применять представленный метод для изготовления и исследования гетероструктур 2D материал/сегнетоэлектрик.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00370).

1. T.S. Boseke, J. Muller, D. Brauhaus, U Schröder, U Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. A. Chouprik, R. Kirtaev, M. Spiridonov, A.M. Markeev, D. Negrov, *ACS Appl. Mat. Interf.* **12**(50), 56195 (2020).

Быстродействующий неохлаждаемый приемник ИК излучения на основе тонких пленок ниобата бария-стронция

С.Д. Иванов, Э.Г. Косцов

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
e-mail: ivanov@iae.nsk.su

Неохлаждаемые тепловизионные устройства получили широкое распространение благодаря надежности и простоте в эксплуатации. Так, можно отметить их применение в промышленной термографии для контроля состояния энергетического оборудования, в медицине – как дополнительное средство диагностики ряда воспалительных, сосудистых, опухолевых заболеваний, а также в военной отрасли в качестве средств наблюдения в условиях низкой видимости. Фактически во всех приведенных областях имеется запрос на увеличение временного разрешения тепловизионных устройств.

Настоящая работа посвящена исследованию нового подхода к построению теплового быстродействующего неохлаждаемого приемника ИК излучения. Физическим явлением, лежащим в основе работы устройства, является пирозлектрический эффект в тонких сегнетоэлектрических пленках, а быстродействие обеспечивается отсутствием теплоизоляции между элементом и подложкой и определяется временем распространения тепловой волны в структуре.

Чувствительным слоем в предложенной конструкции служат тонкие пленки ниобата бария-стронция, допированного лантаном, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$: ($x = 50\% + 1.3\% La$) (SBN), синтезированные методом высокочастотного плазмохимического напыления на поверхности оксида индия-олова (ИТО) [1]. Структура элемента сформирована на подложках сапфира или кремния. В рамках работы были исследованы пирозлектрические свойства тонких пленок SBN в зависимости от температуры подложки при росте, от толщины получаемой пленки и от температуры окружающей среды. Проведено математическое моделирование для определения режимов функционирования элемента. Полученные экспериментальные прототипы показали возможность создания как элементов неохлаждаемых тепловизионных матриц [2], в пределе способных достигать чувствительность современных болометрических приемников, так и быстродействующих приемников, работающих в наносекундном диапазоне [3].

1. V.D. Antsigin, V.M. Egorov, E.G. Kostsov, V.K. Malinovsky, L.N. Sterelyukhina, *Ferroelectrics* **63**, 235 (1985).
2. S.D. Ivanov, E.G. Kostsov, *IEEE Sensors J.* **20**(16), 9011 (2020).
3. С.Д. Иванов, Э.Г. Косцов, В.С. Соболев, *Успехи прикладной физики* **4**(3), 289 (2016).

Пленки титаната-станната и титаната-цирконата бария для сверхвысокочастотных применений

А.В. Тумаркин, А.Г. Гагарин, Е.Н. Сапего

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: avtumarkin@yandex.ru*

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы обладают зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля, что делает их привлекательными для использования в сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике. Наиболее исследованными материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

Вместе с тем, существует ряд материалов, потенциально перспективных для использования на СВЧ по сравнению с BST, но мало исследованных с этой точки зрения. К ним относятся твердые растворы титаната-цирконата бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и титаната-станната бария $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BSnT). Интерес к этим соединениям определяется высокими значениями диэлектрической проницаемости при комнатной температуре; высокой диэлектрической нелинейностью и низкими диэлектрическими потерями, что перспективно для СВЧ применений.

В данной работе исследуются структурные и диэлектрические свойства пленок BZT и BSnT. Пленки осаждались методом ионно-плазменного распыления керамических мишеней на подложки оксида алюминия в газовой смеси аргона и кислорода. Температура подложек менялась в диапазоне 650–850°C. После осаждения проводился отжиг пленок при температуре 1100°C на воздухе в течение 2 часов. Толщина слоев составила ≈ 500 нм.

Фазовый анализ сформированных BZT и BSnT пленок, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6, показал, что выше 650°C кристаллизуются поликристаллические слои со структурой перовскита, по компонентному составу весьма существенно отличающиеся от состава мишени. Обнаружено, что с ростом температуры подложки изменяется ростовая текстура пленок, а в результате отжига на воздухе происходит перераспределение титана между вторичными фазами простых оксидов и СЭ твердыми растворами, в результате чего состав твердого раствора после отжига повторяет состав мишени. Исследование микроструктуры (REM EVO-40 и Ntegra NT-MDT) показало, что поперечный размер зерен варьируется в диапазоне 100–300 нм, а шероховатость слоев не превышает величину 20–30 нм.

Для электрических исследований сформированы планарные конденсаторы. Измерения емкости C и добротности $Q = 1/\tan \delta$ конденсаторов проведены на частоте 2 ГГц. Образцы, подвергнутые высокотемпературному отжигу, проявляют высокую диэлектрическую нелинейность: управляемость конденсаторов, рассчитываемая как отношение максимальной и минимальной емкостей, достигает 4 (75% tunability) при напряженности управляющего поля в зазоре 60 В/мкм и добротности порядка 30. Для исследуемых твердых растворов в планарном исполнении данные значения получены впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-37-90055.

Биорезорбируемые 3D скэффолды на основе поли-3-оксибутирата с увеличенным пьезооткликом для регенеративной медицины

Р.В. Чернозем¹, М.А. Сурменева¹, К.Н. Романюк², А.Л. Холкин², Р.А. Сурменев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034 Томск, Россия
e-mail: rsurmenev@mail.ru

²Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

Количество травматических случаев и повреждений опорно-двигательной системы уступает только сердечно-сосудистым и онкологическим патологиям для людей трудоспособного возраста [1]. Костная ткань обладает пьезоэлектрическими свойствами. В связи с этим, разработка и внедрение пьезоэлектрических материалов, способных оказывать электростимуляцию для ускорения костной регенерации, имеет важное практическое значение. Кроме того, пьезоэлектрические биоматериалы в ряде случаев должны быть биорезорбируемыми, чтобы исключить риски (инфекция и воспаление) повторного хирургического вмешательства для удаления имплантата. Многообещающий биорезорбируемый пьезоэлектрический полимер, как поли-3-оксибутират (ПОБ) удовлетворяет данным требованиям [2]. Однако, ПОБ обладает более низким пьезооткликом по сравнению с не биорезорбируемым поливинилиден фторидом [3], который продемонстрировал свою эффективность для восстановления костных дефектов *in vivo* [4]. Для улучшения пьезосвойств полимеров могут быть успешно использованы нанонаполнители, такие как восстановленный оксид графена (ВОГ) [5]. ВОГ является биосовместимым 2D материалом, который широко исследован для тераностики и тканевой инженерии. При этом, влияние ВОГ на структуру и пьезосвойства 3D ПОБ скэффолдов, пористая структура которых имитируют внеклеточный матрикс [2], не изучено. Таким образом, цель данной работы заключается в разработке новых гибридных биорезорбируемых 3D ВОГ-ПОБ скэффолдов с улучшенными пьезооткликом и изучении влияния ВОГ на морфологию, структуру и молекулярный состав ПОБ.

Полимерные волокнистые скэффолды были получены методом электроспиннинга при напряжении 5-6 кВ. В 5 мас.% ПОБ растворе с хлороформом концентрация ВОГ варьировалась от 0 до 1 мас.%. Морфология, кристаллическая и молекулярная структура гибридных 3D скэффолдов были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), Раман-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для исследования пьезоотклика с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) единичные полимерные волокна были сформированы на подложках полиэтилентерефталата с проводящим покрытием оксида индия-олова. Для *in vitro* изучения биорезорбции и ее влияния на морфологию и механические свойства гибридных микроволокон 3D скэффолды были погружены в физиологический раствор с фосфатным буфером, содержащим липазу.

Анализ РЭМ-изображений гибридных скэффолдов (Рис. 1а-б) позволил выявить снижение среднего диаметра микроволокон с $2,1 \pm 0,4$ мкм до $1,5 \pm 0,3$ мкм при добавлении ВОГ до 1 мас.%. В свою очередь, максимальный эффективный вертикальный и латеральный пьезоотклик микроволокон, который был соответственно в 2,5 и 1,7 раза больше по сравнению с чистым ПОБ, достигнут при содержании 0,7 мас.% ВОГ. На поверхности микроволокон наблюдается множество пьезо-активных доменов (Рис. 1в-г). РФА анализ выявил наличие нескольких фаз в структуре микроволокон, как α - (ламелии) и β -фазы (зигзагообразная конформация) [6].

Наблюдаемое увеличение пьезоотклика гибридных микроволокон обусловлено уменьшением размеров α -ламелей и формированием между ними зигзагообразных цепочек, которые могут иметь тригональную симметрию $P3_221$ [6]. Дальнейшее увеличение содержания ВОГ до 1 мас.% продолжает влиять на снижение размеров α -кристаллов, однако, препятствует формированию зигзагообразных цепочек, что приводит к снижению кристалличности и пьезоотклика ПОБ. ДСК анализ подтвердил снижение кристалличности

3D ПОБ скэффолдов с 62% до 59% при добавлении ВОГ до 1 мас.%. Также следует отметить, что добавление 0,7 мас.% ВОГ в ПОБ микроволокон не приводит к ухудшению механических свойств и скорости биорезорбции 3D скэффолдов.

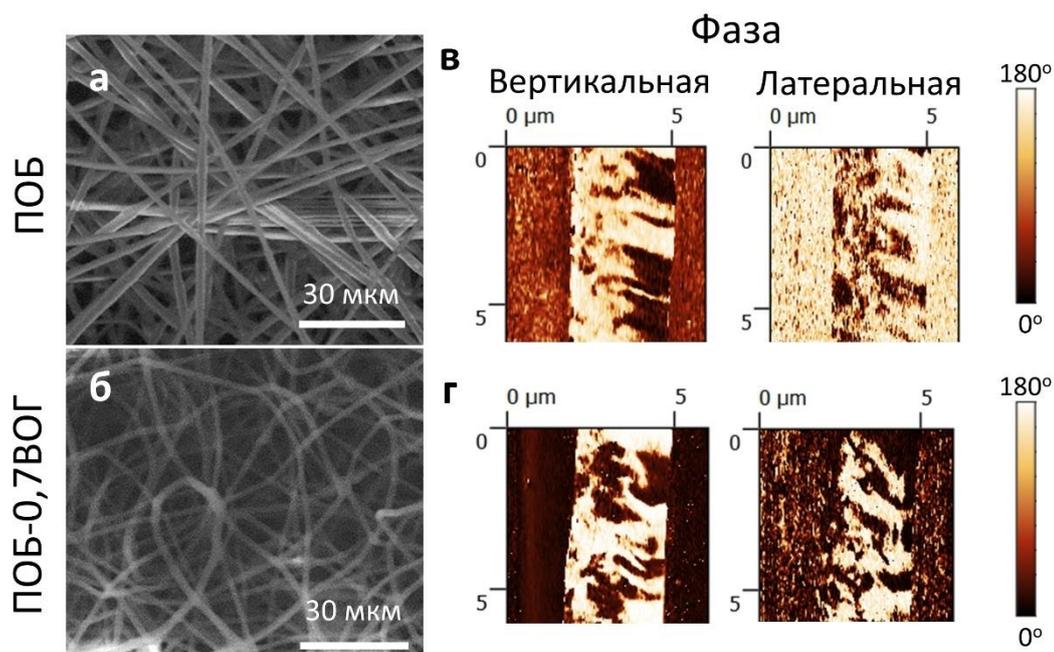


Рисунок 1. РЭМ-изображения (а) ПОБ и (б) гибридных ВОГ-ПОБ микроволокон с 0,7 мас.% (ПОБ-0,7ВОГ). СЗМ-изображения вертикальной и латеральной фазы (в) ПОБ и (г) ПОБ-0,7ВОГ микроволокон.

В рамках выполненных исследований установлено отсутствие влияния ВОГ на морфологию, биорезорбируемость и механические свойства ПОБ скэффолдов. Однако, установлено небольшое снижение диаметра волокон и степени кристалличности, а также изменение кристаллической структуры и молекулярного состава ПОБ скэффолдов. Кроме того, выявлено, что добавление ВОГ приводит к увеличению эффективного пьезоотклика ПОБ микроволокон. Впервые выявлена пьезоактивность ПОБ микроволокон на наноуровне. Таким образом, полученные результаты и разработанные гибридные ВОГ-ПОБ скэффолды являются многообещающими для различных приложений в регенеративной медицине.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№18-73-10050), стипендии президента РФ для молодых ученых (№СП-509.2021.4) и для обучения за рубежом, а также мегагранта (номер заявки 2020-220-08-9781).

1. *Бюллетень ВОЗ* 310 (2014).
2. R.V. Chernozem et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (21) (2019).
3. C. Ribeiro et al., *Mater. Lett.* **209** (2017).
4. R.V. Chernozem et al., *Mater. Lett.* **220** (2018).
5. R.A. Surmenev et al., *Nano Energy* **62** (2019).
6. S. Phongtamrug, K. Tashiro, *Macromolecules* **52** (2019).

Влияние условий фазообразования на термочастотную нелинейность диэлектрических свойств керамик $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ модифицированных магнитоактивными элементами

Д.В. Волков

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: dvvolkov@sfnu.ru*

Соединение LaMnO_3 со структурой перовскита — это вещество, которое проявляет потенциально перспективные для практических применений магнитные и электрические свойства. Стехиометрический LaMnO_3 является антиферромагнетиком, структура ромбическая, пространственная группа - $R3c$. Оно термодинамически стабильно в широком температурном интервале, хотя и обладает высокой электропроводностью — $3,6 \cdot 10^2$ $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при комнатной температуре [1, 2, 13], что, вероятно, связано с присутствием катионов переменной валентностью и, как следствие, высокой концентрацией кислородных вакансий. При определенном соотношении $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ в твердых растворах на основе LaMnO_3 происходит формирование ферромагнитной фазы [3-8]. Пятидесятипроцентное замещение La^{3+} на сегнетоактивный катион Bi^{3+} с близким ионным радиусом, позволяет получить мультиферроик со структурой типа перовскита, с сосуществующими ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями [9, 10]. Использование $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ перспективно для датчиков магнитного поля, переменного/постоянного тока, микроволновых резонаторов и новых носителей данных [11, 12]. Интерес к подобным материалам усиливается не только со стороны физики конденсированного состояния, но и со стороны разработчиков электронной техники. Тем не менее, несмотря на значительный объем исследований, посвященных вышеописанным объектам, ряд практически важных аспектов поведения их свойств остается за пределами, как теоретических предсказаний, так и экспериментальных работ.

Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязи между нелинейным поведением диэлектрических свойств объектов, в том числе, в условиях воздействия магнитного поля, и их термодинамической предыстории.

Объектами стали твердые растворы $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, модифицированные магнитоактивными оксидами Fe^{3+} и Co^{2+} . Указанные катионы существенно отличаются от Mn^{3+} энергетической структурой и геометрией 3d-орбиталей. Это, очевидно, приведет к нарушениям характерного для магнитной подсистемы Mn^{3+} сверхобменного взаимодействия посредством р-орбиталей кислорода, может стать источником новых магнитных фаз и состояний, и приведет к качественной трансформации магнитоэлектрических свойств в широком температурно-частотном интервале.

Все объекты получены двухстадийным твердофазным синтезом и спекались по обычной керамической технологии, с последовательной оптимизацией каждой стадии процесса получения. В работе изучены: структура (методом рентгеноструктурного анализа, на дифрактометре ДРОН-3), микроструктура (сканирующий электронный микроскоп), диэлектрические характеристики в диапазоне температур от 11 К до 300 К и широком диапазоне частот от 86 Гц до 1 МГц, в том числе, в магнитном поле, напряженностью до 0,86 Тл.

Предварительные результаты исследований свидетельствуют о значительной роли Максвелл-Вагнеровской поляризации в формировании диэлектрических свойств объектов исследования. На Рисунке 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца состава $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, на них наблюдаются сильно размытые максимумы, сдвигающиеся в область высоких температур при увеличении частоты измерительного поля.

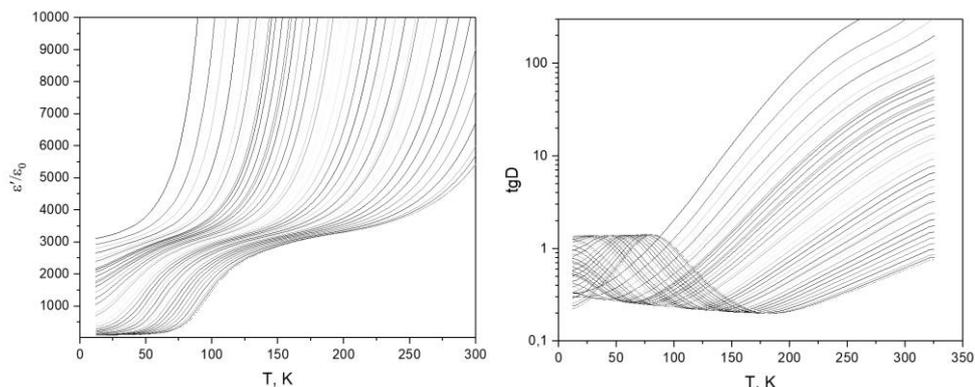


Рисунок 1. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}D$ от температуры в отсутствии внешнего магнитного поля.

Экспериментальные значения тангенса диэлектрической проницаемости, измеренные параллельно, и позволяют связать полученные результаты с эффектами, вызванными ростом электропроводности многослойной структуры, образованной зернами и границами между ними. Подобное поведение также было обнаружено в ряде других работ [14-16].

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032), (БАЗ0110/20-3-07ИФ)» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

1. M.N. Iliev, A.P. Litvinchuk, M.V. Abrashev, V.G. Ivanov, H.G. Lee, W.H. McCarroll, M. Greenblatt, R.L. Meng, C.W. Chu. *Physics C*, 341:2257–2258. (2000).
2. S.A. Hosseini, B. Mehri, A. Niaei, B. Izadkhah, C. Alvarez-Galvan, J.G.L. Fierro. *J. Sol-Gel Sci Technol* 85 3:647–656. (2018).
3. J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen, *J. Solid State Chem.* 110, 100 (1994).
4. J. Töpfer, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 130, 117 (1997).
5. Y.K. Liu, H.F. Wong, K.K. Lam, C.L. Mak, C.W. Leung *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 481:85–92. (2019)
6. R. Das, A. Midya, M. Kumari, A. Chaudhuri, X.J. Yu, A. Rusydi, R. Mahendiran, *J. Phys. Chem. C* 123 (6):3750–3757. (2019).
7. M. Iqbal, M.N. Khan, A.A. Khan *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 465:670–677. (2018)
8. F. Chiabrera, I. Garbayo, D. Pla, M. Burriel, F. Wilhelm, A. Rogalev, M. Nunez, A. Morata, A. Tarancon, *APL Mater* 7(1):8. (2019).
9. C.C. Chou, C.L. Huang, S. Mukherjee, Q.Y. Chen, H. Sakurai, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, H.D. Yang, *Phys. Rev. B* 80(18):6. (2009).
10. B.W. Lee, P.S. Yoo, V.B. Nam, C.U. Jung, *Nanoscale Res. Lett.* 10:5. (2015).
11. M.M. Vopson, *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 40 (4):223–250. (2015).
12. T. Wang, S-H. Song, X-L. Wang, J-J. Chen, M-L. Tan, *J. Sol-Gel Sci. Technology* 85(2):356–368 (2018).
13. C. I. Covaliu, T. Mălăeru, G. Georgescu, O. Oprea, L. Alexandrescu, I. Jitaru, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(4): 1491-1497. (2011).
14. A.V. Turik, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, *FTT T.58.* 4 (2016)
15. S.P. Keerthana, M. Muneeswaran, P. Jegatheesan, *AIP Conference Proceedings* t. 1333, 1 (2012).
16. G. Anjum, S. Mollah, D.K. Shukla, Kumar Ravi, *Materials Letters* T.64 2003, 3 (2010).

Роль нанопористой матрицы при формировании сегнетоэлектрических свойств внедренных в поры материалов

А.А. Набережнов¹, О.А. Алексеева², П.Ю. Ванина²

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

В работе рассматриваются эффекты, связанные со свойствами некоторых нанопористых матриц, которые приводят к значительной модификации макроскопических физических свойств сегнетоэлектриков, введенных в поровое пространство. В качестве матриц мы использовали пористые магнитные щелочно-боросиликатные стекла (MMPG – magnetic macroporous glasses) со средним диаметром пор 54(5) нм, аналогичные (по среднему диаметру пор) немагнитные макропористые стекла (PG-MAP) и мезопористые матрицы 2D-SBA-15 (средний диаметр пор 69(4) Å) и 3D-SBA-15 (средний диаметр пор 94(5) Å). На основе матриц MMPG были изготовлены нанокompозитные материалы (НКМ), содержащие в порах внедренные твердые растворы $(1-x)\text{KH}_2\text{PO}_4+(x)(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (KADP) с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.15 , а также с введенным в поры сегнетоэлектриком NaNO_2 . На основе матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15 были изготовлены НКМ, содержащие в порах нитрит натрия. Заполнение матриц проводилось из водных растворов. Для исследования температурной эволюции свойств данных НКМ использовались следующие методы: дифракция нейтронов и рентгеновского излучения, диэлектрическая спектроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия. Из анализа дифракционных спектров были определены характерные размеры наночастиц, которые составляли при комнатной температуре:

- для НКМ MMPG+KADP с $x=0$ – 53(5) нм, с $x = 0.05$ – 49(2) нм, с $x=0.15$ – 53(5) нм,
- для НКМ MMPG+ NaNO_2 50(4) нм,
- для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 65-70 нм.

Из анализа температурных зависимостей диэлектрического отклика НКМ MMPG+KADP и при нагреве и охлаждении в интервале температур 5-200 К и в интервале приложенных магнитных полей $B = 0-10$ Т были получены оценки температур сегнетоэлектрического фазового перехода в этих нанокompозитах, которые приведены в Таблице 1. Для сравнения там же приведены результаты, полученные для аналогичных НКМ на основе немагнитных макропористых стекол (PG-MAP). Из приведенной таблицы хорошо видно, что приложение внешнего магнитного поля приводит к сдвигу T_C в сторону более высоких температур для всех НКМ, содержащих внедренные в MMPG твердые растворы KADP, при нагреве и охлаждении. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых эффектов является появление дополнительной деформации растяжения из-за положительного коэффициента магнитострикции самой магнитной матрицы [4].

Для НКМ для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 из анализа нейтрон-дифракционных спектров были получены температурные зависимости параметра порядка $\eta(T)$ и размера наночастиц нитрита натрия при нагреве и охлаждении. Следует отметить, что при нагреве выше 400 К дифракционный размер наночастиц NaNO_2 резко уменьшается до 40-50 нм, и эта тенденция продолжается при дальнейшем нагреве. Зависимость $\eta(T)$ для этих НКМ демонстрирует значительный температурный гистерезис: при нагреве фазовый переход происходит при 433 (1) К, в то время как при охлаждении появление сегнетоэлектрической фазы в НКМ 3D-SBA-15 + NaNO_2 происходит в температурном интервале 415–425 К, а в НКМ 2D-SBA-15 + NaNO_2 – в интервале 400–415 К. Особенностью матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15 является то, что в диапазоне температур 298–1573 К они имеют большой отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР): $\alpha_a = -4.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]. Естественно, что это может приводить не только к появлению

больших упругих деформаций на границе «матрица-внедренный материал», но и к модификации свойств самих наночастиц. С целью проверки этой гипотезы мы провели дополнительные исследования температурной эволюции структуры нитрита натрия в этих НКМ ниже и выше температуры фазового перехода с помощью дифракции высокого разрешения на дифрактометре HRFD в ЛНФ (ОИЯИ, Дубна). Анализ температурной зависимости уширения упругих отражений при больших переданных импульсах показал, что при нагреве происходит значительное уширение брэгговских пиков, связанное с наличием упругих напряжений [6].

Таблица 1. Зависимости T_C для НКМ MMPG+KADP и MAP+KADP при нагреве и охлаждении в магнитных полях.

ADP концентрация, мол. %		0	5	15				
Массивные составы [1, 2]		T_C , К	~ 122	104.2	~73			
KDP-ADP	Немагнитные стекла [3]		$T_{C(\text{cooling})}$, К	120.2±0.1	116.7±0.1	112.7±0.1		
			$T_{C(\text{heating})}$, К	126.2±0.1	119.8±0.1	114.8±0.1		
			$\Delta T_C = T_{C(\text{cooling})} - T_{C(\text{heating})}$, К	6	3.1	2.1		
	Магнитные стекла		B = 0 Т		$T_{C(\text{cooling})}$, К	120.4±0.1	117.3±0.1	113.8±0.1
					$T_{C(\text{heating})}$, К	126.2±0.1	118.9±0.1	116.2±0.1
					$\Delta T_C = T_{C(\text{cooling})} - T_{C(\text{heating})}$, К	5.8	1.6	2.4
			B = 10 Т		$T_{C(\text{cooling})}$, К	126.7±0.1	117.4±0.1	114.0±0.1
					$T_{C(\text{heating})}$, К	130.9±0.1	120.4±0.1	117.5±0.1
					$\Delta T_C = T_{C(\text{cooling})} - T_{C(\text{heating})}$, К	4.2	3.0	3.5

Основные результаты:

- Получены фазовые диаграммы для наноструктурированных твердых растворов $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 + (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (KADP) с $x=0, 0.05, 0.1$ и 0.15 , полученных при введении их в матрицы на основе немагнитных и магнитных макропористых стекол. Установлено, что для наночастиц KADP температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние существенно выше, чем в случае массивных материалов.

- Показано, что приложение магнитного поля к НКМ MMPG+KADP приводит к повышению T_C для всех составов. Этот эффект может быть объяснен наличием растягивающих напряжений, возникающих в матрице при приложении магнитного поля.

- Для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 необычные температурные зависимости размера частиц и параметра порядка в нитрите натрия при нагреве и охлаждении связаны с отрицательным КТР самих матриц.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-02-00760).

1. Y. Ono, T. Hikita, T. Ikeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 577 (1987).
2. L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov. *Crystallography reports*, **49**, 832 (2004).
3. P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov et al. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **8**, 535 (2017).
4. Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* **2**(170), 144 (2013)
5. P. Shah, V. Ramaswamy *Micropor. Mesopor. Mat.* **114**, 270 (2008)
6. O.A. Alekseeva, A.A. Naberezhnov et al. *Ferroelectrics* **567**(1), 61 (2020).

Разности температур сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов перовскитных мультиферроиков

Г.А. Гегузина¹, И.Г. Попова²

¹НИИ физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: geguzina@sfnu.ru

²Донской государственный технический университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Рассматриваются известные двойные (ABO_3) и тройные ($AB_{0.5}B''_{0.5}O_3$) оксиды со структурой перовскита, обладающие сегнето- (СЭ) или антисегнетоэлектрическими (АСЭ) свойствами при температурах Кюри, T_C , и ферро- (ФМ), антиферро- (АФМ) или ферримагнитными (ФИМ) фазовыми переходами (ФП) при температурах Нееля, T_N , - мультиферроики. Для них построены различные корреляции между разностью $T_C - T_N$ и напряжениями межатомных связей А-О и В-О в их перовскитной ячейке. СЭ и АСЭ ФП сопровождаются понижением симметрии, а магнитные ФП, считается, не так явно связаны с изменениями в структуре перовскита. Температуры T_C и T_N являются важными характеристиками мультиферроика: чем они выше, тем более функциональным будет мультиферроик, но не менее важна величина разности $T_C - T_N$. Чем она меньше, тем лучше. Попыткам сближения этих температур посвящены многие работы, но вопросам систематизации и анализа их свойств, в том числе температур ФП, особенно методами кристаллохимии, пока не уделялось достаточного внимания. Цель исследования: совместно систематизировать температуры T_C СЭ или АСЭ, а также T_N магнитных ФП известных мультиферроиков и их разности $T_C - T_N$ на оси напряженностей их межатомных связей А-О, δ_{AO} , и В-О, δ_{BO} . Для этого мы и построили корреляции между этими величинами. В результате получены зависимости температур ФП и их разностей от величин δ_{AO} и / или δ_{BO} . Мы предполагали выявить, зависят ли температуры T_C , T_N и их разности $T_C - T_N$ этих соединений от их структурных особенностей и если зависят, то как.

Напряженные (реальные) длины межатомных связей L_{AO} и L_{BO} определяются в квазиупругой модели структуры перовскита [1-3] из расчетного среднего параметра \bar{a}_{calc} псевдокубической перовскитной ячейки с использованием простых формул: $L_{AO} = \bar{a}_{calc} / \sqrt{2}$, и $L_{BO} = \bar{a}_{calc} / 2$. Формулы для определения \bar{a}_{calc} опубликованы в работах [1-3]. Напряженности межатомных связей δ_{AO} и δ_{BO} определяются по следующим формулам: $\delta_{AO} = \frac{L_{AO} - L_{AO}^0}{L_{AO}^0}$ и $\delta_{BO} = \frac{L_{BO} - L_{BO}^0}{L_{BO}^0}$, где L_{AO}^0 and L_{BO}^0 – ненапряженные длины межатомных связей А-О и В-О, соответственно. Они постоянные и табулированы в [1-3].

Ранее нами уже были построены подобные корреляции [4-6] для двойных и тройных перовскитов и не только мультиферроиков. Во-первых, корреляции между напряжениями межатомных связей А-О и температурами ФП двойных и тройных перовскитов с СЭ и АСЭ ФП [4]. Было выявлено, что в случае двойных перовскитов без магнитных переходов наблюдалась максимальная T_C у $PbTiO_3$ и для двойных АСЭ перовскитов – у $CdTiO_3$. Для тройных перовскитов выделенного особого максимума не было, но и максимальное ее значение и в среднем значения T_C были меньше, чем у двойных СЭ перовскитов. Можно сказать, что для них наблюдается выраженный минимум T_C у $PbNb_{2/3}Ni_{1/3}O_3$. Во-вторых, мы рассмотрели [5], какие тенденции (тренды) наблюдаются в изменении T_C и T_N , а также их разницы $T_C - T_N$ от изменения δ_{AO} в двойных и тройных мультиферроиках со структурой перовскита в целом и в сравнении друг с другом. Результатом стало новые общие и частные диаграммы соотношений между напряжениями межатомных расстояний -О и В-О, с одной стороны, и температурами СЭ, АСЭ и магнитных фазовых переходов - с другой. В-третьих, что наиболее важно для нас, показана "мощность" для подобных рассмотрений общих взаимосвязей "состав - структура - свойство" предлагаемого структурного параметра, а именно, напряженности самой слабой (изменяемой, деформируемой) в структуре перовскита (и не только в ней, но и в других перовскито-подобных структурах) межатомной связи А-О [6].

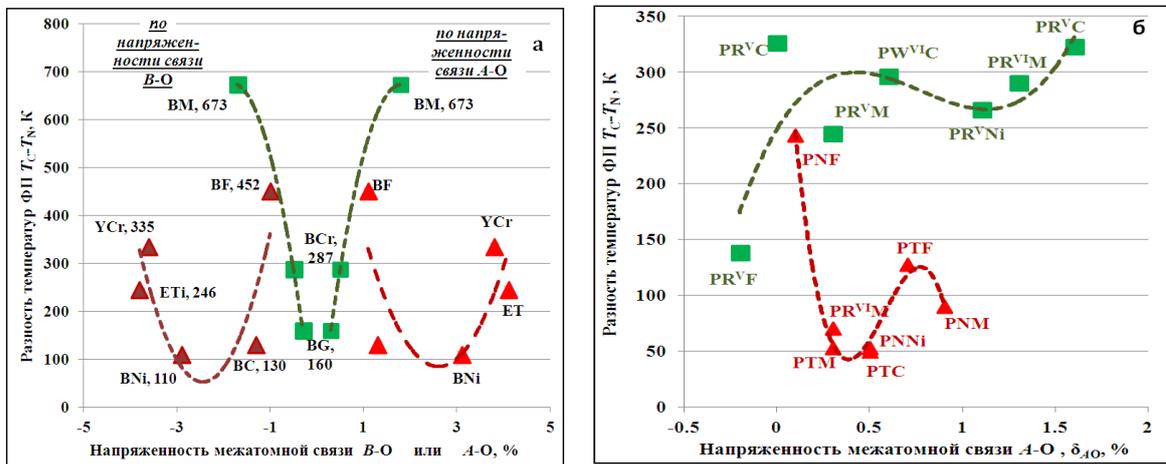


Рисунок 1. Зависимости разностей $T_C - T_N$ для двойных перовскитов от δ_{AO} и δ_{BO} (а) и от δ_{AO} - для тройных (б) перовскитов, у которых первым фазовым переходом является СЭ (треугольники) или АСЭ ФП (квадраты).

Рассматриваемыми объектами, химические формулы которых в сокращенном виде представлены на рисунке, являются, во-первых, двойные СЭ оксиды: $YCrO_3$ (YCr); $YFeO_3$ (YF); YVO_3 (YV); $EuTiO_3$ (ET); $BiCoO_3$ (BC); $BiFeO_3$ (BF); $BiNiO_3$ (BNi); $DyFeO_3$ (DF) и также АСЭ: $BiGaO_3$ (BG); $BiMnO_3$ (BM); $BiCrO_3$ (BCr); во-вторых, тройные СЭ оксиды: $PbNb_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (PNF); $PbNb_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (PNC); $PbNb_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (PNM); $PbNb_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ (PNNi); $PbTa_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (PTF); $PbTa_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (PTC); $PbTa_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (PTM); $PbRe_{0.5}^{VI}Mn_{0.5}^{III}O_3$ ($PR^{VI}M$), и АСЭ оксиды: $PbRe_{0.5}^{V}Fe_{0.5}^{III}O_3$ (PR^{VF}); $PbRe_{0.5}^{V}Co_{0.5}^{III}O_3$ (PR^{VC}); $PbRe_{0.5}^{V}Mn_{0.5}^{III}O_3$ (PR^{VM}); $PbRe_{0.5}^{VI}Ni_{0.5}^{III}O_3$ (PR^{VNi}); $PbW_{0.5}^{VI}Co_{0.5}^{III}O_3$ (PW^{VIC}); $PbW_{0.5}^{VI}Mn_{0.5}^{III}O_3$ (PW^{VIM}), каждый из которых имеет магнитный фазовый переход [5]. Для этих объектов построены различные корреляции, например, приведенные на рисунке зависимости разностей $T_C - T_N$ от δ_{AO} and δ_{BO} для перовскитов на общих диаграммах.

Построенные корреляции показывают, что температуры T_C и T_N , а также их разности $T_C - T_N$ определенным образом зависят для большинства рассмотренных перовскитов (тренды - полиномы 3, 4 или 5 степени) от δ_{AO} и / или δ_{BO} для двойных и тройных перовскитов. На общих диаграммах они распределяются следующим образом: тройные мультиферроики имеют свою собственную нишу в терминах δ_{AO} и достаточно точно отделяются от двойных мультиферроиков некоторые из которых имеют очень высокие T_C и T_N и "выпадают" из общей картины, например, $BiFeO_3$ среди сегнетоэлектриков или $BiMnO_3$ среди антисегнетоэлектриков. Таким образом мы систематизировали T_C , T_N и $T_C - T_N$ по значениям δ_{AO} и δ_{BO} .

Исследование финансово поддерживалось Министерством науки и высшего образования РФ [Государственное задание в области научной активности, научный проект No. 0852-2020-0032 (BAS0110/20-3-08IF)].

1. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. *Кристаллография* **17**, 316 (1972).
2. Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.: Атомиздат, 1972.
3. Г.А. Гегузина, Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Спец. выпуск "Научная мысль Кавказа", *Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы* **13** (2002).
4. G.A. Geguzina. *Ferroelectrics* **559**, 77 (2020).
5. G.A. Geguzina, *Ferroelectrics* **568**, 85 (2020).
6. G.A. Geguzina, *J. Adv. Diel.* **10**, 2060013 (2020).