

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

СИБИРСКИЙ ВЕНЧУРНЫЙ ФОНД

XX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

**18 — 22 августа 2014 г.
Красноярск**

УДК 537.226
ББК: В 379.331.7

Сборник трудов XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX), 18 — 22 августа 2014 года, Красноярск, ИФ СО РАН, 2014. - 400 с.

В сборнике представлены материалы XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, проходившей в г. Красноярске с 18 по 22 августа 2014 г.

Сборник предназначен для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей и студентов, интересующихся проблемами физики сегнетоэлектриков.

Подготовка и проведение конференции осуществлены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

Печатаются по решению Оргкомитета конференции ВКС-XX в авторской редакции.

© Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской Академии Наук -
ИФ СО РАН

ISBN: 978-5-90460-304-5



**СБОРНИК
ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Сопредседатели:

Сигов А.С.
Шабанов В. Ф.

Заместители председателя:

Вахрушев С.Б.
Волков Н.В.

Ученый секретарь:

Чугуева И.Н.

Члены оргкомитета:

Волков А.А., Втюрин А.Н.,
Гриднев С.А., Зайцев А.И.,
Зиненко В.И., Иванова Е.С.,
Лушников С.Г., Малиновский В.К.,
Патрин Г.С., Печерская Р.М.,
Сахненко В.П., Флёров И.Н., Шур В.Я.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель:

Зиненко В.И.

Заместитель Председателя:

Волк Т.Р.

Члены программного комитета:

Вахрушев С.Б., Воротилов К.А.,
Квятковский О.Е., Раевский И.П.,
Сахненко В.П., Струков Б.А.,
Политова Е.Д., Шнайдштейн И.В.



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBIRIAN FEDERAL UNIVERSITY

Содержание

	ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	7
СЕКЦИЯ 1	ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	
	<i>Устные доклады</i>	39
	<i>Стеновые доклады</i>	69
СЕКЦИЯ 2	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ	
	<i>Устные доклады</i>	133
	<i>Стеновые доклады</i>	143
СЕКЦИЯ 3	СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	
	<i>Устные доклады</i>	151
	<i>Стеновые доклады</i>	161
СЕКЦИЯ 4	ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ (МОНОКРИСТАЛЛЫ, КЕРАМИКА, КОМПОЗИТЫ, ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ)	
	<i>Устные доклады</i>	175
	<i>Стеновые доклады</i>	195
СЕКЦИЯ 5	СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ – РЕЛАКСОРЫ	
	<i>Устные доклады</i>	241
	<i>Стеновые доклады</i>	249
СЕКЦИЯ 6	МУЛЬТИФЕРРОИКИ	
	<i>Устные доклады</i>	265
	<i>Стеновые доклады</i>	275
СЕКЦИЯ 7	ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ	
	<i>Устные доклады</i>	295
	<i>Стеновые доклады</i>	315
СЕКЦИЯ 8	СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ, СВЕРХРЕШЕТКИ И НАНОСТРУКТУРЫ. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ	
	<i>Устные доклады</i>	335
	<i>Стеновые доклады</i>	349
СЕКЦИЯ 9	ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПИРО – И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИ- ЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО – ОПТИЧЕСКИЕ, СВЧ)	
	<i>Устные доклады</i>	367
	<i>Стеновые доклады</i>	381
	СПОНСОРЫ	393
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	395

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КАЛОРИЧЕСКИЕ И МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КИСЛОРОДНЫХ ФЕРРОИКАХ И МУЛЬТИФЕРРОИКАХ

Флёров И.Н.^{1,2}, Михалёва Е.А.¹, Горев М.В.^{1,2}, Карташев А.В.¹

¹ *Институт физики им. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия*

² *ИИФиРЭ СФУ,
ул. Киренского, 28, Красноярск, 660074, Россия (flerov@iph.krasn.ru)*

Среди широкого круга замечательных свойств материалов ферроидной природы особое место занимают калорические эффекты, проявляющиеся в изменении температуры или энтропии системы под влиянием внешних полей соответственно в адиабатных и изотермических условиях. Интенсивность изменения термодинамических параметров определяется температурной производной параметра порядка и именно поэтому очевидно, что максимальные величины калорических эффектов будут наблюдаться в области фазовых переходов. Интерес к изучению особенностей проявления калорических эффектов разной физической природы обусловлен, во-первых, возможностью установления более глубоких связей между макро- и микроскопическими свойствами ферроиков, и, во-вторых, перспективами их использования в активно развивающихся альтернативных способах охлаждения.

Удивительно, но вплоть до последнего времени в кислородных моноферроиках активно исследуются в основном электро(ЭКЭ)- или магнето(МКЭ)- калорический эффекты [1,2]. При этом основные направления связаны с поиском новых эффективных материалов и/или возможностей реализации высоких напряженностей электрического и магнитного полей. В первом случае успех сопутствует в большей мере в области МКЭ, а во втором – проблему электрического пробоя, весьма серьезную в объемных диэлектриках, пытаются решить путем реализации значительных ЭКЭ с помощью многослойных тонкопленочных структур.

В значительно меньшей степени внимание уделяется не менее интересному и, безусловно, перспективному барокалорическому эффекту (БКЭ) [3]. Этот эффект является универсальным в силу его связи с тепловым расширением материала, которое характеризуется аномальным поведением при фазовых переходах любой природы – ферромагнитной, сегнетоэлектрической, сегнетоэластической.

Материалы, в которых изначально сосуществуют или искусственно создаются хотя бы два из трех ферроидных явлений, так называемые мультиферроики, представляют существенный интерес и с калорической точки зрения. Такие системы могут обладать ярко выраженными магнитоупругими, магнитоэлектрическими и электроупругими взаимодействиями, что

открывает возможность активного воздействия внешними полями одной природы на калорические свойства другой природы. Возникающий при этом в материале суммарный калорический эффект – *мультикалорический эффект* - обусловлен несколькими видами непосредственно или косвенно взаимосвязанных упорядочений в разных ферроидных подсистемах.

В работе рассматриваются основные моменты современного состояния исследований калорических эффектов и возможные пути увеличения калорической эффективности кислородных моно- и мультиферроидных материалов [4-6]. Во-первых, это использование парных калорических эффектов - БКЭ+ЭКЭ, БКЭ+МКЭ – в моноферроиках. Во-вторых, искусственный сдвиг фазового перехода к трикритической точке, ведущий к увеличению температурной производной параметра порядка и соответственно к росту калорического эффекта. В-третьих, создание композиционных магнитоэлектрических материалов, в которых под влиянием одного поля индуцируются калорические эффекты разной физической природы за счет комбинации стрикционных и пьезо-эффектов, возникающих вследствие механической связи между компонентами.

1. Valant M. Progress Mater. Sci., **57**, 980 (2012).
2. Smith A., Bahl C. R. H. et al., Adv. Energy Mater., **2**, 1288 (2012).
3. Флёров И.Н., Горев М.В. и др., Кристаллография, **56**, 13 (2011).
4. Михалева Е.А., Флёров И.Н. и др. ФТТ, **54**, 1726 (2012).
5. Kartashev A.V., Mikhaleva E.A. et al., J. Appl. Phys., **113**, 073901 (2013).
6. Mikhaleva E., Flerov I. et al., J. Mater. Res., **28**, 3322 (2013)

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: СИММЕТРИЙНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И МИКРОМЕХАНИЗМЫ

Пятаков А.П.^{1,2}

¹ Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 199991, Россия (E-mail: pyatakov@physics.msu.ru)

²Институт Общей физики РАН,
Москва, 199991, Россия

Мультиферроики – среды с магнитным и электрическим упорядочением, начальный этап изучения которых пришелся на вторую половину двадцатого века [1,2], в последнее десятилетие вызывали повышенный интерес исследователей, что связано как с открытием новых механизмов магнитоэлектрических взаимодействий, так и созданием практически значимых для магнитной электроники материалов [3].

В данном докладе рассмотрены различные случаи понижения симметрии кристалла с возникновением полярного направления: магнитные сегнетоэлектрики, спиновые спирали, тороидное упорядочение, микромагнитные структуры, магнитоэлектрические эффекты на поверхностях и интерфейсах [3], а также в композитных материалах [4].

Микроскопические механизмы магнитоэлектрического взаимодействия можно разделить на нерелятивистский, обусловленный симметричным обменом Гейзенберга, описываемым скалярным произведением спинов взаимодействующих ионов ($S_1 \cdot S_2$) и релятивистский, связанный с антисимметричным обменом Дзялошинского-Мории [$S_1 \times S_2$]. В обоих механизмах, электрическая поляризация может быть вызвана как смещением ионов кристаллической решетки, так и перераспределением электронной плотности. О заметном электронном вкладе в электрическую поляризацию свидетельствует генерация второй оптической гармоники, позволяющая наблюдать сегнетоэлектрические домены, образованными спиновыми циклоидами с противоположными киральностями.

Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики, УФН, **137**, 415 (1982).

1. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики, М.: Наука (1982) – С. 224
2. Пятаков А.П., Звездин А.К., УФН, **182**, 593 (2012).
3. Бичурин М.И., Петров В.М., Филиппов Д.А., Сринивасан Г., Нан С.В. Магнитоэлектрические материалы, «Академия Естествознания», 2006
4. Meier D., Maringer M., Lottermoser Th., Becker P., Bohaty' L., Fiebig M., PRL, **102**, 107202 (2009)

Работа поддержана грантами РФФИ 13-02-12443 офи_м2, 14-02-91374 СТ_а.

ЛИНЕЙНАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Писарев Р. В.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт Петербург, Россия (E-mail: pisarev@mail.ioffe.ru)

Оптические явления занимают особое положение в исследованиях твердых тел и позволяют получать физически значимую информацию о спектрах элементарных возбуждений, фазовых переходах и многих других явлениях. Роль оптики сильно возросла после открытия лазерных источников излучения, и многие сегнетоэлектрические материалы, получили важнейшие практические применения в приборах нелинейной оптики. В докладе мы рассмотрим несколько примеров изучения мультиферроиков с использованием методов линейной и нелинейной оптической спектроскопии.

1. Гексагональные редкоземельные манганиты RMnO_3 ($R=\text{Y, Ho, \dots Yb}$). Эта группа материалов является сегнетоэлектриками (СЭ) (напр., $T_C = 913 \text{ K}$ в YMnO_3), которые при комнатной температуре характеризуются пространственной группой $\text{R}\bar{6}_3\text{cm}$. Магнитные ионы трехвалентного марганца Mn^{3+} с электронной оболочкой $3d^4$ обладают спином $S=2$ и ниже температуры Нееля $T_N = 70 \text{ K}$ (для YMnO_3) возникает антиферромагнитный (АФМ) порядок треугольного типа в базисной плоскости. В этом случае симметрию кристалла следует описывать магнитной группой $\text{R}\bar{6}_3\text{cm}$. Симметричный анализ показывает, что вторая оптическая гармоника (ВОГ) $P_i(2\omega) = \chi_{ijk}(2\omega)E_j(\omega)E_k(\omega)$ за счет зарядового (сегнетоэлектрического) упорядочения должна характеризоваться нелинейной восприимчивостью типа $\chi_{zyy}(2\omega)$, а за счет спинового (антиферромагнитного) упорядочения воспри-

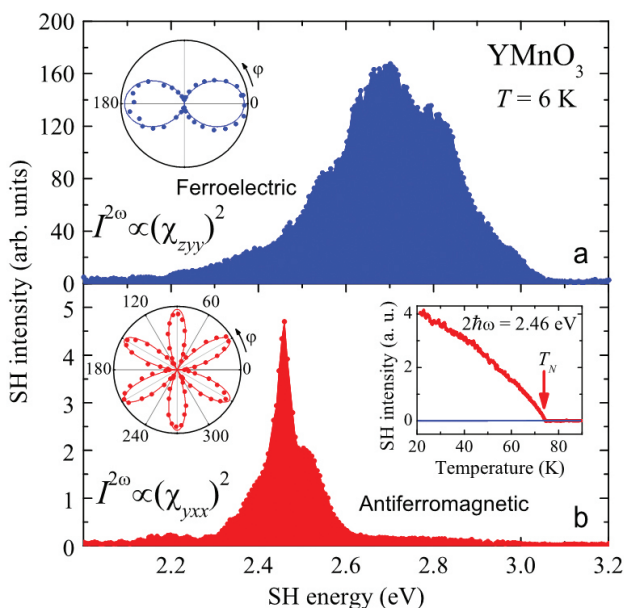


Рис. 1. СЭ и АФМ спектры ВОГ.

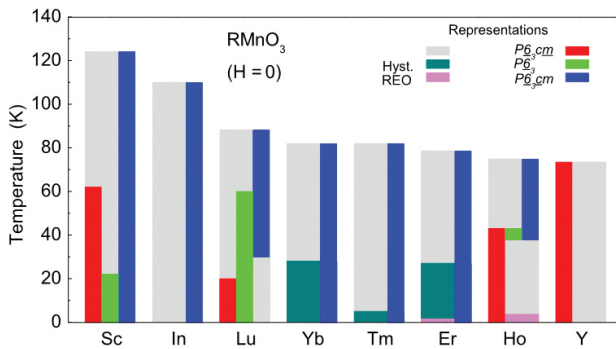


Рис. 2. Фазовые диаграммы манганитов.

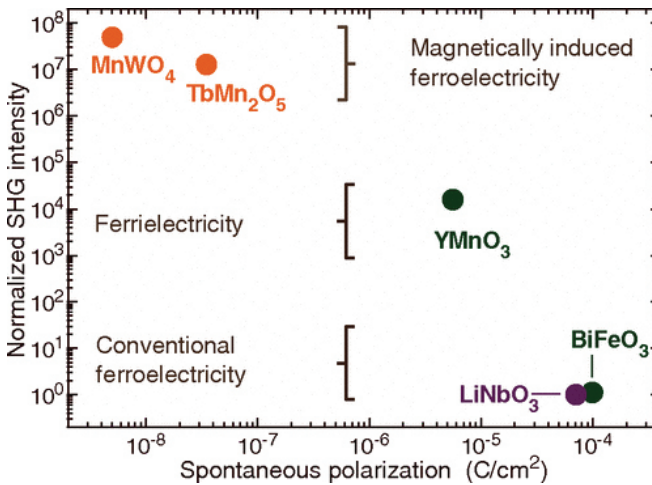


Рис. 3. Сравнение ВОГ и поляризации.

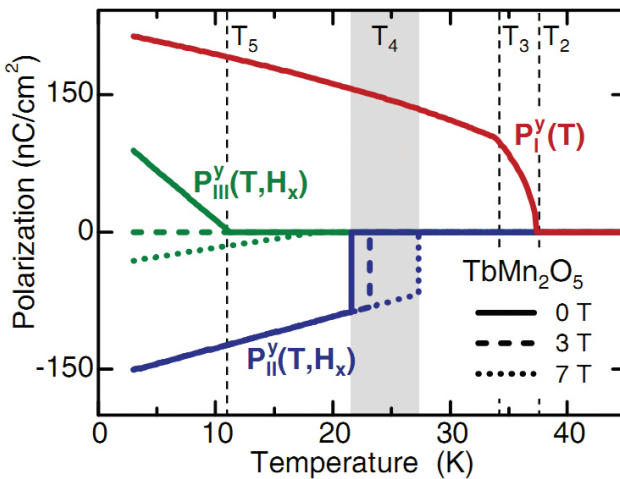


Рис. 4. Вклады в поляризацию в TbMn_2O_5 .

имчивостью типа $\chi_{yx}(2\omega)$. Мы провели спектроскопическое исследование генерации второй оптической гармоники в нескольких редкоземельных манганитах. На Рис. 1 показаны результаты для YMnO_3 [1]. Однозначно видно, что СЭ и АФМ гармоники различаются по спектральному проявлению, поляризационным и температурным зависимостям. Рис. 2 показывает магнитные фазовые диаграммы, полученные методом ВОГ.

1. Магнитоэлектрик Cr_2O_3 . Оксид хрома Cr_2O_3 кристаллизуется в центросимметричной структуре D_{3d} , но, тем не менее, именно в нем впервые экспериментально был обнаружен магнитоэлектрический эффект. Магнитоэлектрическая восприимчивость возникает в Cr_2O_3 ниже температуры Нееля $T_N=308$ К за счет того, что 4 спина иона Cr^{3+} в элементарной ячейке упорядочиваются антиферромагнитно таким образом, что пространственная инверсия нарушается, и имеет место операция инверсии, сопряженная с обращением времени. На этом материале мы впервые показали, что только спиновое упорядочение, без нарушения центросимметричной кристаллической (зарядовой) структуры создает, в кристалле ВОГ электродипольного типа [2]. Это наблюдение позволило разработать новый эффективный метод визуализации 180° антиферромагнитных доменов, который был применен для изучения взаимодействия СЭ и АФМ доменных стенок [3].

2. Мультиферроики типа RMn_2O_5 . Исследования электронной структуры и ВОГ были проведены на мультиферроиках типа RMn_2O_5 [4-6]. В отличие от гексагональных манганитов RMnO_3 , рассмотренных выше, в этой группе сегнетоэлектричество возникает как следствие антиферромагнитного упорядочения специфического неколлинеарного типа. В работе [6] мы показали, что метод ВОГ позволяет зарегистрировать спонтанную поляризацию с очень высокой чувствительностью. Мы также показали, что в этом классе мультиферроиков спонтанная поляризации имеет скорее электронную природу, а не ионную, как в модельных сегнетоэлектриках типа LiNbO_3 . Рис. 3 показывает, что отношение величины сигнала ВОГ к спонтанной поляризации в мультиферроиках типа RMn_2O_5 на несколько порядков величины больше, чем в модельных сегнетоэлектриках [5]. Рис. 4 показывает несколько вкладов в спонтанную поляризацию TbMn_2O_5 , которые были рассчитаны на основе результатов по температурной зависимости различных восприимчивостей второй оптической гармоники [6].

1. M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, Th. Lottermoser, et al. Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000).
2. M. Fiebig, D. Fröhlich, B.B. Krichevstov, R.V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **72**, 2127 (1994).
3. M. Fiebig, D. Fröhlich, T. Lottermoser, A.V. Goltsev, and R.V. Pisarev, Nature **419** (2002).
4. A. S. Moskvin and R. V. Pisarev, Phys. Rev. B **77**, 060102 (2008).
5. Th. Lottermoser, D. Meier, R.V. Pisarev and M. Fiebig, Phys. Rev. B **80**, 100101 (2009).
6. N. Leo, D. Meier, R. V. Pisarev et al., Phys. Rev. B **85**, 094408 (2012).

СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ ДОМЕННЫЕ СТЕНКИ В СОБСТВЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Таганцев А.К.

Физико-технический Институт им А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

*Swiss Federal Institute of Technology (EPFL),
Switzerland (E-mail: alexander.tagantsev@epfl.ch)*

Важнейшей чертой ферроиков (ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и т.п.) является наличие доменов и доменных границ. В течение долгого времени многие экспериментальные и теоретические исследования посвящались этим объектам в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках. Так что свойства «типичных» доменных границ в ферроиках могут считаться в основном изученными и понятыми.

Настоящая доклад посвящен разновидности «нетипичных» доменных границ, так называемым заряженным доменным границам в сегнетоэлектриках. В отличие от типичных нейтральных доменных границ, такие границы несут связанный заряд. Когда угол между поляризацией и доменной границей достаточно велик (случай сильно заряженной границы), то поле этого заряда оказывается настолько сильным, что сегнетоэлектричество в объеме оказывается дестабилизированным, делая невозможным существование такой доменной структуры без экранировки связанного заряда свободным. В «формально изолирующий» материалах, какими являются типичные сегнетоэлектрики такая экранировка типично является энергетически не выгодной. До последнего времени, только единичные исследования были посвящены этим объектам, хотя уже 40 лет назад Вул с соавторами[1] указали, что сильно заряженные доменные границы могут нести 2D электронный газ.

Недавние экспериментальные [2, 3] и теоретические [4-6] исследования установили ряд необычных свойств заряженных доменных границ в сегнетоэлектриках и систем их содержащих. В частности было экспериментально продемонстрировано существование вырожденного электронного газа на заряженных двойниковых границах в классическом сегнетоэлектрике титанате бария. Было также теоретически показано, что наличие сильно заряженных доменных стенок может приводить к существенному изменению свойств самих доменов.

В настоящем докладе обсуждается создание искусственное доменных структур, содержащих сильно заряженные доменные границы, экспериментально наблюдаемые физические свойства таких структур и современное понимание физики явлений связанных с такими границами.

1. Vul BM, Guro GM, Ivanchik II. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics.*,6,29-31 (1973).

2. Sluka T, Tagantsev AK, Bednyakov P, Setter N. Nature Communications., **4** (2013).
3. Meier D, Seidel J, Cano A, Delaney K, Kumagai Y, Mostovoy M, et al. Nat Mater.,**11**, 284-8 (2012).
4. Sluka T, Tagantsev AK, Damjanovic D, Gureev M, Setter N. Nature Communications, **3**,748 (2012).
5. Gureev MY, Mokry P, Tagantsev AK, Setter N. Physical Review B., **86**, 104104 (2012).
6. Gureev MY, Tagantsev AK, Setter N. Physical Review B., **83**,:184104 (2011).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦИРКОНАТЕ СВИНЦА И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

*Вахрушев С.Б.^{1,2}, Андроникова Д.А.², Бронвальд Ю.А.²,
Бурковский Р.Г.^{2,3}, Босак А.А.³, Чернышов Д.Ю.⁴, Таганцев А.К.⁵*

¹ФТИ им.А.Ф. Иоффе Санкт-Петербург 194021 Политехническая 26, Россия
(s.vakhrushev@mail.ioffe.ru)

²СПбГПУ Санкт-Петербург 1952511 Политехническая 29, Россия

³European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁴SNBL European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁵EPFL Lausanne, Switzerland

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к изучению антисегнетоэлектриков и их твердых растворов. Этот интерес связан как с тем фактом, что до настоящего времени отсутствуют адекватные микроскопические модели фазовых переходов в антисегнетоэлектриках типа смещения, так и с растущими перспективами их практического применения [1]. Твердые растворы цирконата-титаната свинца (PbZrO_3)_{1-x}(PbTiO_3)_x (PZT) привлекают особое внимание, поскольку PZT керамики с составами вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) занимают более 50% рынка пьезоматериалов. Еще одним фактором ускоряющим развитие исследований указанных материалов является появление монокристаллов этих соединений, что существенно расширяет экспериментальные возможности.

В настоящей работе будут представлены результаты исследований монокристаллов PZT с $x=0$ (чистый цирконат свинца), 0.007, 0.015, 0.033 0.2, 0.4 и 0.48 (область МФГ), методами рентгеновского и нейтронного рассеяния. В кристаллах с содержанием титаната свинца до 3.3% происходят последовательные переходы из кубической в промежуточную ромбоэдрическую а затем в антисегнетоэлектрическую фазы. Промежуточная фаза обычно интерпретируется как сегнетоэлектрическая, хотя вопрос об однозначности такой интерпретации вызывает сомнения, что будет рассмотрено в отдельном докладе нашего коллектива. В PZT 20% также наблюдаются 2 перехода. Переход в низкотемпературную фазу связан с разворотами кислородных октаэдров что следует из появления сверхструктурных отражений типа $(h+\frac{1}{2} \ k+\frac{1}{2} \ l+\frac{1}{2})$, погасающих при $h=k$. Вопрос о природе промежуточной фазы остается открытым. В PZT 40% наблюдается единственный фазовый переход в ромбоэдрическую сегнетофазу, а в PZT 48% последовательность переходов из кубической в тетрагональную а затем в пространственно неоднородную [2] моноклинную фазу.

Проведенные нами измерения неупругого и диффузного рассеяния рентгеновского излучения продемонстрировали, что фазовый переход в антисегнетоэлектрическую фазу индуцируется смягчением ТО моды

в центре зоны Бриллюэна, приводящим, за счет флексоэлектрического взаимодействия к значительному понижению частоты поперечных акустических фононов, распространяющихся в направлении [110] и поляризованных вдоль направления [-110] [3]. В результате мягкой оказывается ГА мода во всей зоне Бриллюэна. Смягчение этой моды приводит, в свою очередь, к возникновению антисегнетоэлектрического параметра порядка. В диффузном рассеянии указанный эффект приводит к возникновению сильно анизотропной «бабочкообразной» картины, которая ранее наблюдалась только в релаксорах. Такое «бабочкообразное» диффузное рассеяние наблюдалось во всех исследованных соединениях, кроме PZT 48% (область МФГ). Проведенный анализ и сравнение с данными, полученными для релаксоров, позволяет сделать вывод, что основной вклад в собственные вектора релевантной критической моды дают смещения ионов свинца.

Принципиально иная картина наблюдается в PZT 48%. В этом случае наблюдается слабо анизотропная картина диффузного рассеяния, с понижением интенсивности при радиальном (вдоль вектора обратной решетки) сканировании, напоминающая картину, наблюдаемую в титанате свинца. При этом интенсивность критического рассеяния в PZT 48% оказывается значительно слабее, чем в PZT 40%, хотя значения диэлектрической проницаемости в этих соединениях близки. Указанное наблюдение указывает на принципиальное различие структурных факторов для диффузного рассеяния и, соответственно, собственных векторов для составов, демонстрирующих переход в ромбоэдрическую и тетрагональную фазы. Проведенный нами анализ позволяет предположить, что этот эффект не является специфическим для PZT, а наблюдается и в твердых растворах релаксор - нормальный сегнетоэлектрик (PMNPT) в области МФГ.

1. K. M. Rabe, “Antiferroelectricity in oxides: A reexamination,” in *Functional Metal Oxides: New Science and Applications*, eds. S. Ogale and V. Venkateshan, Wiley (2013).
2. R. G. Burkovsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 097603 (2012)
3. A.K. Tagantsev et al., *Nature Communications* **4**, 2229 (2013)

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И СВЕРХРЕШЕТКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Юзюк Ю.И.

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: yuzuuk@rambler.ru)*

Последовательности и температуры фазовых переходов в эпитаксиальных пленках и сверхрешетках сегнетоэлектрических перовскитов определяются величинами остаточных деформаций несоответствия, которые в существенной степени обусловлены взаимодействием пленки с подложкой и механизмом роста гетероструктуры. Кроме того, в эпитаксиальных пленках могут возникать новые фазовые состояния, не реализующиеся в объемных аналогах. Использование спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет исследовать эффекты воздействия подложки и буферных слоёв, структурные изменения в пленках и сверхрешетках при изменении состава, толщины или температуры.

В докладе представлены результаты исследования спектров микро-КРС поликристаллических и эпитаксиальных пленок перовскитов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ на подложках MgO . Обсуждается различие структурных искажений наблюдаемых в эпитаксиальных пленках и объемных материалах. Анализируются размерные эффекты и особенности фазовых превращений в пленках. Интерпретация экспериментальных результатов основана на результатах феноменологической теории. Исследованы поляризованные спектры микро-КРС сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ в зависимости от толщины чередующихся слоёв и сверхрешеток с градиентным составом $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. Определены особенности колебательных спектров, вызванные несоответствием параметров решетки слоев образующих сверхрешетки. Показано, что варьируя соотношение толщин составных слоев сверхрешеток, можно контролировать величину напряжения между слоями и тем самым управлять сегнетоэлектрическими свойствами такого типа гетероструктур. Использование твердых растворов в качестве одного из слоёв сверхрешетки позволяет даже при больших толщинах слоёв существенно варьировать сегнетоэлектрические свойства. Анализируются поведение мягких мод и особенности фазовых переходов в этих сверхрешетках.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОВ-МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ (B-Nb, Ta, Sb) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Раевский И.П.

*НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: igorraevsky@gmail.com)*

В работе представлен обзор результатов проведенных в последние годы в лаборатории полупроводниковых свойств сегнетоэлектриков НИИ физики Южного федерального университета, в сотрудничестве с другими российскими и зарубежными лабораториями, исследований тройных железосодержащих перовскитов-мультиферроиков $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ (B-Nb, Ta, Sb) и ряда твердых растворов на их основе [1-10]. С помощью диэлектрических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и магнитных измерений, а также мессбауэровской и рамановской спектроскопии исследованы сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы и построены фазовые х,Т-диаграммы твердых растворов на основе $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$. Обсуждается сосуществование антиферромагнитного, спин-стекольного и суперпарамагнитного состояний в исследуемых системах, аномалии структурных и электрофизических параметров в области магнитных фазовых переходов, а также возможность изменять температуру магнитного фазового перехода технологическими методами.

1. Raevski I. P., Kubrin S. P., Raevskaya S. I., Sarychev D. A., Prosandeev S. A., Malitskaya M. A. Phys. Rev. B, **85**, 224412 (2012).
2. Raevski I. P., Kubrin S. P., Raevskaya S. I., Prosandeev S. A., Malitskaya M. A., Titov V. V., Sarychev D. A., Blazhevich A. V., and Zakharchenko I. N. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. **59**, № 9, 1872 (2012).
3. Druzhinina N. S., Yuzyuk Yu. I., Raevski I. P., El Marssi M., Laguta V.V., Raevskaya S.I. Ferroelectrics, **438**, № 1, 107 (2012).
4. Laguta V. V., Glinchuk M. D., Maryško M., Kuzian R. O., Prosandeev S. A., Raevskaya S. I., Smotrakov V. G., Eremkin V. V., Raevski I. P. Phys.Rev. B, **87**, 064403 (2013).
5. Raevski I. P., Olekhovich N. M., Pushkarev A. V., Radyush Y. V., Kubrin S. P., Raevskaya S. I., Malitskaya M. A., Titov V. V., Stashenko V. V. Ferroelectrics, **444**, №. 1, 47 (2013).
6. А.А.Гусев, И.П. Раевский, Е.Г. Аввакумов, В.П. Исупов. Химия в интересах устойчивого развития, **21**, вып. 6, 623 (2013).
7. Kozakov A. T., Polozhentsev O. E., Soldatov A. V., Googlev K. A., Nikolsky A. V., Raevski I. P. J. Alloys Compd., **579**, 401(2013).
8. Misjul S. V., Molokeyev M. S., Olekhovich N. M., Pushkarev A. V., Radyush Y. V., Raevski I. P., Safonov I. N. Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. **6**, № 2, 227 (2013).

9. Raevski I. P., Kubrin S. P., Blazhevich A. V., Molokeev M. S., Misjul S. V., Eremin E. V., Chen H., Chou C.-C., Sitalo E. I., Raevskaya S. I., Titov V. V., Sarychev D. A., Malitskaya M. A., Zakharchenko I. N. In Springer Proceedings in Physics. Vol. 152. Advanced Materials - Physics, Mechanics and Applications, Eds. Shun Hsyung Chang, IvanParinov, VitalyTopolov. (2014) – P.109.
10. Gusev A. A., Raevski I. P., Avvakumov E. G., Isupov V. P., Kubrin S. P., Chen H., Chou C.-C., Sarychev D. A., Titov V. V., Pugachev A. M., Raevskaya S. I., Stashenko V. V. In Springer Proceedings in Physics. Vol. 152. Advanced Materials - Physics, Mechanics and Applications, Eds. Shun Hsyung Chang, IvanParinov, VitalyTopolov. (2014) – P.15.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 13-03-00869_а, 12-08-00887_а, 12-02-90019 Бел_а, 11-02-90428_Укр_ф_а).

ОПТИКА И ЭЛЕКТРООПТИКА ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА И КРАСИТЕЛЯ

Палто С.П., Драгинда Ю.А., Лазарев В.В., Юдин С.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук.
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59, (E-mail: palto@hotmail.ru)

В последнее время особый интерес вызывают фотонные кристаллы, свойства которых можно модулировать с помощью различных внешних воздействий. Среди таких систем известны, например, фотонные структуры на основе жидких кристаллов [1-4]. Активно изучаются и фотонные кристаллы с сегнетоэлектрическими свойствами, где оптические характеристики фотонной зоны можно модулировать электрическим полем, благодаря изменению показателя преломления или толщины в системе слоев сегнетоэлектрика [5-7].

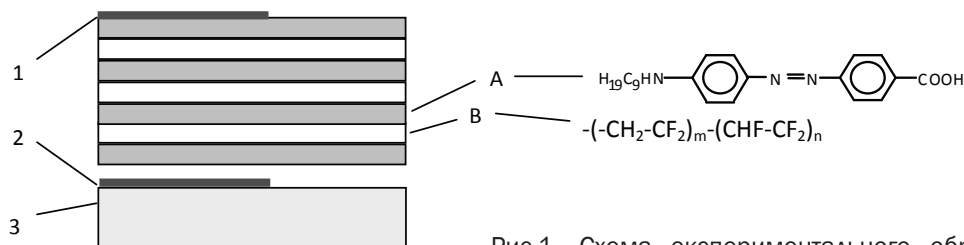


Рис.1. Схема экспериментального образца. 1 – Al электрод, 2 – ITO электрод, 3 – стеклянная подложка, А – слои азокрасителя, В – слои сополимера

В этой работе представлены оригинальные результаты изучения оптических и электрооптических свойств одномерных фотонных кристаллов на основе чередующихся тонких слоев двух органических соединений: сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторид-трифторэтилен (70:30) и азокрасителя, рис.1. При этом, особенностью анизотропных молекул красителя является то, что они могут быть ориентированы линейно поляризованным светом, что позволяет управлять оптическими поляризационными свойствами фотонной зоны.

Показано, что в такой гетероструктуре сегнетоэлектрическая подсистема молекулярных слоев может быть поляризована внешним электрическим полем. Это приводит к линейному электрооптическому эффекту и бистабильности электрооптического отклика в спектральной области фотонной стоп-зоны. Исследования квадратичного эффекта Штарка показали наличие встроенного статического пространственно-периодического электрического поля, которое и определяет особенности электрооптики в таких системах, рис.2.

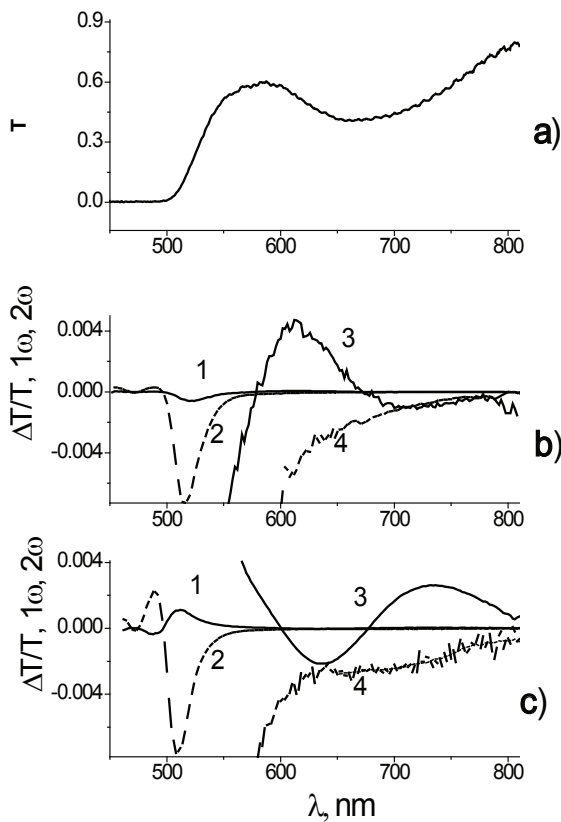


Рис.2 Спектр оптического пропускания (а) с фотонной зоной в области 600-800 нм. Спектры электрооптического отклика в свежеприготовленном образце (b) и образца после поляризации электрическим напряжением $U=-110\text{В}$ (c) на первой (1) и второй (2) гармониках приложенного электрического поля. Также показаны спектры электрооптического отклика в области (600-800 нм) в увеличении в 70 раз (кривые 3, 4).

Возникновение встроенного поля объясняется в терминах непрерывности вектора электрической индукции в пространственно-периодической диэлектрической гетероструктуре с макроскопически поляризованной подсистемой сегнетоэлектрических слоев.

1. a. Zyryanov V.Y., Gunyakov V.A., Myslivets S.A. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **488**, 118 (2008).
2. Палто С.П., Барник М.И., Гейвандов А.Р. и др. Письма в ЖЭТФ **98**, 3 (2013).
3. Palto S.P., Shtykov N.M., Umanskii B.A. et al. J. Appl. Phys. **112**, 013105 (2012).
4. Tolmachev V. A., Perova T.S., Grudinkin S.A. et al. Appl. Phys. Lett. **90**, 011908 (2007).
5. Murzina T.V., Sychev F.Yu., Kolmychek I.A et al. Appl. Phys. Lett. **90**, 161120 (2007)
6. Jim K.L., Wang D.Y., Leung C.W. et al. J. Appl. Phys. **103**, 083107 (2008).
7. Драгинда Ю. А., Палто С. П., Лазарев В. В. и др. ЖЭТФ (2014)(в печати).

Работа поддержана в рамках гранта РФФИ № 12-02-00214а.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ-РЕЛАКСОРАХ $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Квятковский О.Е.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

Санкт-Петербург, 194021, Россия (E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru)

Особенностью сегнетоэлектриков-релаксоров $PbB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ является наличие химического беспорядка в заполнении позиции В двумя сортами катионов B' и B'' вплоть до 4°К. При 1:2 упорядочении возникает «стехиометрический запрет» на формирование структур с кубической симметрией, откуда следует, что наблюдаемая средняя кубическая структура $Pm\bar{3}m$ соответствует химически неупорядоченному состоянию. В то же время, наличие полярных микро-областей и ряд других признаков указывает, что материал является частично упорядоченным, хотя характер этого упорядочения остается неясным.

Можно предположить, что аномальные диэлектрические свойства (и индуцированные полем сегнетоэлектрические свойства) PMN, PZN и PMT являются следствием того, что при полном упорядочении основное состояние является полярным. В то же время релаксорное поведение является следствием неполной химической упорядоченности из-за незавершенности процесса кристаллизации за доступные времена приготовления материала. Последнее можно объяснить, предположив наличие близких по энергии конкурирующих упорядоченных структур, отделенных от основного состояния небольшими барьерами. Таким образом, изучение кристаллической структуры близких по энергии к основному состоянию упорядоченных фаз сегнетоэлектриков-релаксоров $PbB'_{1/3}B''_{2/3}O_3$ представляет значительный интерес для выяснения природы беспорядка (химического и структурного [1]) и структуры полярных микрообластей.

В докладе представлены результаты расчетов из первых принципов электронной структуры и равновесной геометрии нескольких кристаллических структур, описываемых формулой $(AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3)_n$ с $n=3,6,9$ и соответствующих упорядоченным заполнениям В-подрешетки атомами В' и В'' для ряда смешанных соединений PMN, PZN и BMN. Наряду со структурами, рассмотренными ранее для PZT, BZN [2], PZN [2,3] и PMN [4-6], представлены результаты для нескольких новых моноклинных $P12_1/m1$, $P12_1/m1$, $C12/m1$ и тригональных $R\bar{3}_212$ структур, а также для возникающих из них вследствие неустойчивости оптических фононных мод полярных структур. Результаты показывают, что основным состоянием для PMN, PZN является полярная моноклинная $C2$ структура, найденная ранее для PMN в [5]. Найдено, что для PMN и PZN имеется значительное число упорядоченных структур, лишь незначительно отличающихся энергетически от основного состояния (менее чем на 0.1 eV на одну формульную единицу, для PMN

моноклинная $P12_1/m1$ структура лежит выше лишь на 0.038 eV). Расчеты для VMN показали также, что основное состояние имеет неполярную тригональную $P-3 2/m1$ структуру в соответствии с экспериментом [7], а другие рассмотренные упорядоченные кристаллические структуры лежат выше основного состояния более чем на 0.2 eV на формульную единицу.

1. Квятковский О.Е. ФТТ, **56**, ...(2014).
2. Bellaiche L., Padilla J., Vanderbilt D. Phys. Rev. B, **59**, 1834 (1999).
3. Wensell M., Krakauer H. J. Phys. Chem. Solids, **61**, 309 (2000).
4. Prosandeev S.A., Cockayne E., Burton B.P., Kamba S., Petzelt J., Yuzyuk Yu., Katiyar R.S., Vakhrushev S.B. Phys. Rev. B, **70**, 134110 (2004).
5. Choudhury N., Wu Z., Walter E.J., Cohen R.E. Phys. Rev. B, **71**, 125134 (2005).
6. Choudhury N., Cohen R.E., Walter E.J. Computational Materials Science, **37**, 152 (2006).
7. Akbas M.A., Davies P.K. J. Am. Ceram. Soc., **81**, 670 (1998).
8. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 12-02-00879-а).

ВОЗМОЖНОСТИ НИЗКОЧАСТОТНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА

Суровцев Н.В.

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: lab21@iae.nsk.su)*

Возможности современной оптической спектроскопии позволяют изучать спектры неупругого рассеяния света от 0.1 ГГц и выше (разница частот для возбуждающего и рассеянного света). Диапазон от 0.1 ГГц и до ~ 10 ТГц (150 см^{-1}) перекрывается за счет использования спектральных приборов, ориентированных на исследование рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) и низкочастотного комбинационного рассеяния света (КРС). В случае сегнетоэлектрических кристаллов в этом диапазоне проявляются линии низкочастотных оптических фононов, акустических фононов, определяемых правилами отбора для РМБ, и центральный пик, соответствующий релаксационному отклику параметра порядка.

Приближаясь к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, кристаллическая решетка постепенно теряет свою устойчивость относительно перехода в другую фазу. Это отражается на частотах и/или времени релаксации мод, связанных с переходом между фазами. Соответственно в динамическом отклике сегнетоэлектрика происходят изменения при приближении к фазовому переходу. Так для сегнетоэлектриков типа смещения ожидается смягчение частоты соответствующих оптических фононов (мягкие моды), а для сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок увеличение времени релаксации флуктуаций параметра порядка. Эти изменения отражаются в изменении спектров в ГГц-ТГц диапазоне и могут быть изучены с помощью спектроскопии неупругого рассеяния света.

В предлагаемом докладе будет представлен обзор недавних работ в области спектроскопии неупругого рассеяния света в сегнетоэлектриках. Из представленных результатов следует, что во многих случаях эволюция динамического отклика оказывается «богаче», чем это ожидается из упрощенных схем сегнетоэлектрического перехода, особенно для таких сложных объектов, как сегнетоэлектрические релаксоры и субмикронные порошки сегнетоэлектрических кристаллов. Делается вывод, что информация, получаемая из спектров неупругого рассеяния света со спектральной отстройкой 1 ГГц – 10 ТГц, является полезной при исследовании сегнетоэлектрического перехода в различных системах

СУПЕРПРОТОНИКИ – КРИСТАЛЛЫ С ПЕРЕСТРАИВАЮЩИМИСЯ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Макарова И.П.

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, 119333, Россия (E-mail: makarova@crys.ras.ru)*

Растущие темпы энергопотребления стимулируют интерес к разработкам альтернативных источников энергии, включая исследования в области водородной энергетики. Для непосредственного получения электрической энергии созданы специальные устройства – топливные элементы, обеспечивающие преобразование химической энергии в электрическую. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция к переходу от топливных элементов с жидким электролитом к элементам, основной компонент которых – ион-проводящая мембрана. Многообещающее направление связано с созданием материалов для протонообменных мембран, работающих при умеренных температурах 150-400°C.

Из известных материалов таким требованиям удовлетворяют кристаллы семейства $\text{Me}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}$). Именно в кристаллах этого семейства в Институте кристаллографии при изучении процессов протонного транспорта впервые были обнаружены фазовые переходы, сопровождающиеся появлением аномально высокой протонной проводимости [1]. По аналогии с супериониками эти кристаллы были названы суперпротониками.

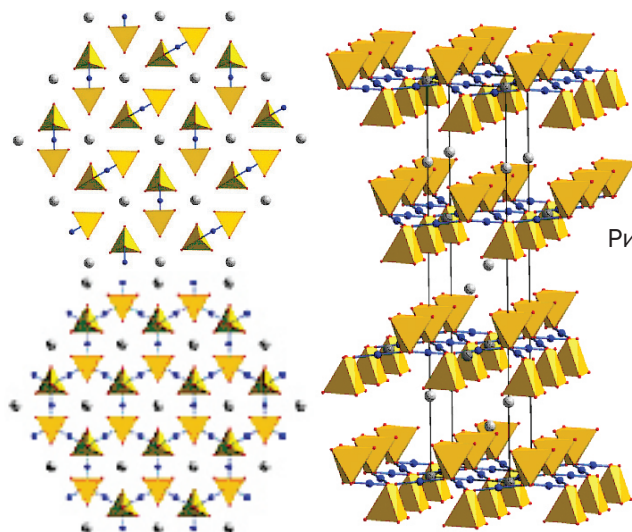


Рис. 1. Кристаллы $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: низкотемпературная фаза (а), высокотемпературная фаза (б) с динамически разупорядоченной системой водородных связей (в) [2].

В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы Н формируют регулярную систему водородных связей. «Суперпротонные» кристаллы $\text{Me}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ составляют особый класс, в котором, в отличие от других водородсодержащих соединений, при фазовых переходах происходят изменения в системе водородных связей, приводящие к радикальному изме-

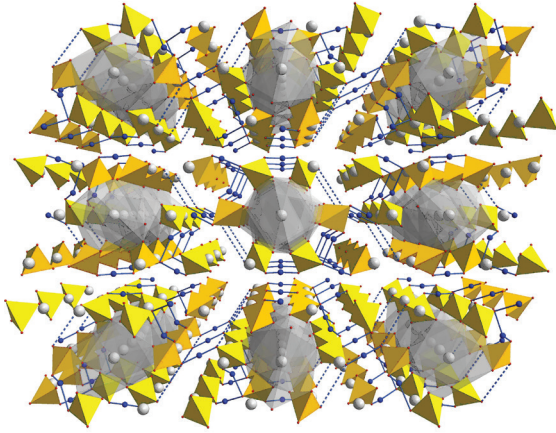


Рис. 2. Атомная структура кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в высокотемпературной проводящей фазе [4].

нению их физико-химических свойств, в частности, появлению протонной проводимости порядка 10^{-3} - 10^{-1} Ом⁻¹×см⁻¹ при относительно низких температурах. Эти кристаллы являются уникальными в классе протонных проводников, так как суперпротонная проводимость связана со структурными особенностями данных соединений, а не с допирующими добавками.

Полученные данные о структуре кристаллов семейства $Me_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$ позволяют сделать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств. Фазовые переходы, появление высокой проводимости в кристаллах могут быть связаны с формированием новой, динамически разупорядоченной, системы водородных связей с энергетически эквивалентными позициями H [2] (рис. 1), с формированием многофазного состояния, с перестройкой системы водородных связей, формированием каналов для движения ионов Me [3] (рис. 2). Наличие кристаллизационной воды и ее диффузия могут существенным образом менять свойства кристаллов, их поведение при изменении температуры, границы существования фаз [4].

1. Баранов А. И., Шувалов Л. А., Щагина Н. М. Письма в ЖЭТФ, **36(11)**, 381 (1982).
2. Макарова И. П., Черная Т. С., Филаретов А. А. и др. Кристаллография, **55(3)**, 429 (2010).
3. Макарова И. П., Гребенев В. В., Верин И. А. и др. Кристаллография, **58(3)**, 380 (2013).
4. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., et.al. Acta Cryst., **B70**, 218 (2014).

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН (Программа II.5 «Физика новых материалов и структур») и РФФИ (грант № 13-02-92693).

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ САМОПОДОБНЫХ МИКРО- И НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ ОДНООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Шур В.Я.

*Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Россия,
(E-mail: vladimir.shur@urfu.ru)*

В работе представлены результаты систематических исследований эволюции самоорганизованных нанодоменных структур в различных одноосных сегнетоэлектриках. Показано, что в сильнонеравновесных условиях переключения, обусловленных неэффективным экранированием деполяризующих полей образуются ансамбли изолированных нанодоменов. Полученные результаты качественно изменяют представления о кинетике доменов и формировании доменных структур [1-8].

Экспериментально исследовалось формирование доменных структур при переключении поляризации в монокристаллах одноосных сегнетоэлектриков: ниобате бария-стронция (SBN), германате свинца (PGO) и представителях семейства ниобата лития (LN) и танталата лития (LT). Для *in situ* визуализации доменной структуры использовалась оптическая микроскопия. Микроскопия пьезоэлектрического отклика и сканирующая электронная микроскопия обеспечивали визуализацию статической доменной структуры на поверхности с высоким разрешением (до 2 нм). Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния позволяла наблюдать сечения доменной структуры в объеме кристалла и выявлять стадии эволюции микро- и нанодоменных структур.

При анализе полученных результатов использовался кинетический подход. Кинетика доменов рассматривалась как аналог фазового перехода первого рода, при котором вероятность зародышеобразования определялась локальной величиной суммы внешнего, деполяризующего и экранирующих полей. При таком рассмотрении была выявлена роль неполного экранирования деполяризующих полей. Показано, что остаточное деполяризующее поле приводит к замедлению традиционного бокового роста доменов и стимулирует переход к дискретному переключению за счет образования изолированных нанодоменов с заряженными доменными стенками впереди движущейся доменной стенки. Такие сильнонеравновесные условия переключения приводят к качественному изменению формы изолированных доменов, а также к проявлению эффектов самоорганизации и формированию самоподобных микро- и нанодоменных структур.

Для создания сильнонеравновесных условий переключения использовались различные экспериментальные методы: (1) воздействие пироэлектрического поля при охлаждении кристалла после импульсного нагрева излучением инфракрасного лазера, (2) самопроизвольное обратное пере-

ключение после быстрого выключения внешнего поля, (3) нанесение диэлектрических слоев на полярные грани и модификация поверхностных слоев методом протонного обмена.

Экспериментально и методами компьютерного моделирования было изучено изменение формы доменов. Особое внимание уделялось переходу от роста доменов в форме многоугольников к аномальной кинетике доменной структуры с формированием самоподобных доменных структур (fractal structures) за счет эффекта ветвления, «широких доменных границ» (broad domain boundaries), и самоупорядоченных нанодоменных ансамблей (web-like structures). Впервые выявлены основные механизмы образования дендритных самоподобных доменных структур: ветвление, образование доменных пальцев (fingering) и остаточных доменов. Впервые выявлено образование нанодоменных лучей, вызванное замедлением встречного движения доменных стенок при обратном переключении. Выявлена потеря устойчивости формы доменной стенки и формирование пальцеобразной структуры. Впервые визуализировано формирование структуры доменных лучей под действием пироэлектрического поля при охлаждении после завершения облучения. Выявлено формирование квазирегулярных нанодоменных ансамблей при многократном импульсном облучении ЛТ. Показано, что ориентированные цепи нанодоменов образуются при переключении в облученном ионами при высокой температуре радиационного нагрева LN. Впервые в SBN выявлено формирование ансамблей изолированных клиновидных нанодоменов и дендритных структур при переключении в однородном поле.

1. Shur V. Ya. J. Mater. Sci. **41**, 199 (2006).
2. Shur V. Ya. Ferroelectrics **443**, 71 (2013).
3. Shur V. Ya., Zelenovskiy P. S., et al. J. Appl. Phys. **110**, 052013 (2011).
4. Shur V. Ya., Chezganov D. S., et al. J. Appl. Phys. **112**, 104113 (2012).
5. Ievlev A. V., Jesse S., Morozovska A. N., Strelcov E., Eliseev E. A., Pershin Y. V., Kumar A., Shur V. Ya., Kalinin S. V., Nature Physics, **10**, 59 (2014).
6. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., et al., Appl. Phys. Lett., **103**, 242903 (2013).
7. Shur V. Ya., Mingaliev E. A., et al., J. Appl. Phys., **113**, 187211 (2013).
8. Shur V., Shikhova V., Ievlev A., et al., J. Appl. Phys., **112**, 064117 (2012).

Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ, при частичной поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (Грант 13-02-96041-р-Урал-а) и РФФИ (грант 13-02-01391-а).

СОЗДАНИЕ ПЛАНАРНЫХ МИКРОДОМЕННЫХ СТРУКТУР МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ (АСМ И РЭМ).

*Волк Т.Р.¹, Гайнутдинов Р.В.¹, Коханчик Л.С.², Боднарчук Я.В.¹,
Мишина Е.Д.³, Лавров С.Д.³*

¹Институт кристаллографии РАН,
Москва, 119333, Россия (E-mail: volk@crys.ras.ru)

²Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН,
Московская область, Черноголовка, 142432, Россия (E-mail: mlk@iptm.ru)

³МГТУ МИРЭА, Москва, 119454, Россия (E-mail: mishina_elena57@mail.ru)

Микродоменные структуры с заданным дизайном являются эффективной нелинейной средой для преобразования частоты оптического излучения и ряда других оптических применений. В докладе представлен комплекс работ по созданию 1D и 2D планарных микродоменных структур методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронным лучом растрового электронного микроскопа (РЭМ). В первом случае локальное переключение происходит под действием постоянного напряжения U_{dc} , приложенного к зонду АСМ, находящемуся в контакте с поверхностью кристалла (полярной или неполярной). Во втором случае домены зарождаются и прорастают под действием поля пространственного заряда E_{sc} , возникающего при локальном электронном облучении поверхности кристалла. Эксперименты проведены в кристаллах $LiNbO_3$ и $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) и планарных оптических волноводах, изготовленных методом ионной имплантации на этих кристаллах.

Представлены результаты исследований формирования и релаксации доменов и доменных структур. Исследования проведены с помощью неинвазивных методов микроскопии пьезоотклика (PFM) и микроскопии ГВГ. Обсуждается механизм переключения при электронном облучении. Анализируются наблюдаемые кооперативные эффекты при записи доменных решеток.

Полученные результаты позволяют разработать оптимальные режимы записи структур с заданными параметрами и способы повышения их устойчивости.

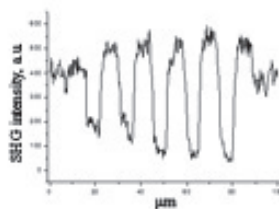
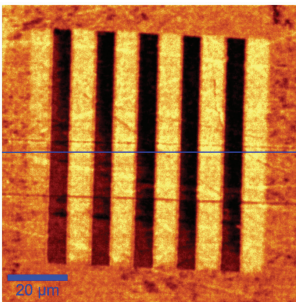


Рис. 1. Микродоменная решетка, записанная методом АСМ в кристалле SBN. Изображение получено методом конфокальной микроскопии ГВГ; темные и светлые полосы – 1800 линейные домены (P_s нормален плоскости рисунка). Справа - профиль сечения интенсивности ВГ.

Нелинейно-оптическая диагностика записанных структур показывает перспективность развиваемых микроскопических методов для создания нелинейных фотонных кристаллов.

1. Simagina L. V., Mishina E. D., Semin S. V., Ilyin N. A., Volk T. R., Gai-
nutdinov R. V., Ivleva L. I. J. Appl. Phys., **110**, 052015 (2011)
2. Kokhanchik L. S., Volk T. R. Appl. Phys. B, **110**, 367, (2013)
3. Волк Т. Р., Гайнутдинов Р. В., Боднарчук Я. В., Ивлева Л. И., Письма
ЖЭТФ, **97**, 554, (2013)

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 12-02-00596а, 13-02-12440
офи-м.*

РОСТОВОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Зайцев А.И.^{1,2}, Замков А.В.¹, Радионов Н.В.¹, Черепашин А.В.^{1,2}

*¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: az@iph.krasn.ru)*

*²Сибирский Федеральный Университет,
Красноярск, 660041, Россия*

В течение длительного времени сегнетоэлектрические кристаллы были единственной основой для создания двойниковых структур с противоположно направленной поляризацией в соседних двойниках. Обусловлено это возможностью относительно просто осуществить локальную переполяризацию сегнетоэлектрика внешним электрическим полем («электрическое двойникование»). Регулярные доменные структуры (РДС) в кристаллах ниобата и танталата лития, титанил-фосфата калия в настоящее время активно используются для нелинейнооптического преобразования лазерного излучения, а также генерации и преобразования акустических волн [1]. В данном докладе обсуждается возможность расширения круга кристаллов, используемых для создания РДС, за счет применения других типов управляемого двойникования, в частности, ростового двойникования в нелинейнооптических боратных кристаллах. Также приводятся данные о морфологии ростовых двойниковых структур, спонтанно формирующихся в кристаллах тетрабората стронция α - SrB_4O_7 (α -SBO), результаты экспериментов по нелинейнооптическому преобразованию излучения УФ диапазона в этих структурах и обсуждаются перспективы получения РДС в α -SBO.

В настоящее время нет ясного понимания причин, вызывающих образование 180° -ных (антиполярных) двойников в процессе роста полярных несегнетоэлектрических кристаллов, неизвестен и механизм этого явления. В работах [2,3] наблюдаемые в кристаллах иодата лития и ВВО закономерности образования ростовых антиполярных двойников связываются с влиянием двойного электрического слоя, образующегося на растущей полярной поверхности за счет взаимодействия поляризации кристалла и ионных компонент раствора или расплава. Несмотря на достаточно общий характер высказанных в этих работах предположений, они убедительно описывают результаты экспериментов.

Изучение морфологии двойниковых границ позволило разработать и успешно применить метод создания ограниченной по размерам РДС в несегнетоэлектрическом кристалле тетрабората лития [4].

Морфология двойниковых структур в кристаллах перспективного нелинейнооптического материала УФ диапазона α -SBO, выращенного по методу Чохральского (рис.1), была описана в [5]. Показано, что законо-

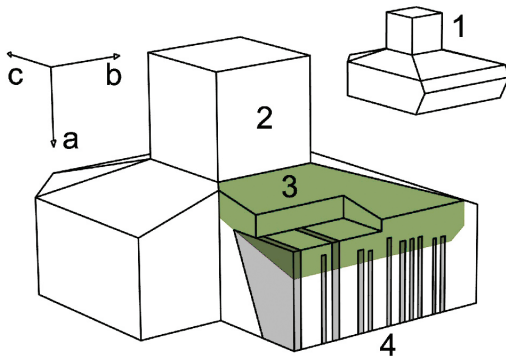


Рис. 1. Габитус (1) и сечения кристалла α -SBO, выращенного по методу Чохральского, (2) – затравка, (3) - пирамиды роста гранями $(10\bar{1})$ и $(\bar{1}0\bar{1})$ с микродвойниками и началом плоских двойников, (4) – плоская двойниковая структура в пирамиде роста гранью (100) .

мерности формирования двойниковых границ в кристаллах α -SBO позволяют получать одномерные и двумерные периодические структуры антипарных двойников. Чтобы эта возможность была реализована, необходимо научиться управлять процессом ростового двойниковогоания.

1. Голенищев-Кутузов А. В., Голенищев-Кутузов В. А., Калимуллин Р. И. Фотонные и фононные кристаллы: формирование и применение в опто- и акустоэлектронике – М.: ФИЗМАТЛИТ, (2010). – 160 с.
2. Tyurikov V.I., Tsvetkov E.G., Antsygin V.D., Khranenko G.G., Samoiloa E.G. *Optical Materials* **14**, 313-320 (2000)
3. Tyurikov V.I., Tsvetkov E.G. *J. Cryst. Growth*, **217**, 138-144 (2000)
4. Maeda K., Uda S., Fujiwara K. et al. *Appl. Phys. Express* **6**, 015501 (2013)
5. Radionov N.V., Zaitsev A.I., Cherepakhin A.V., Zamkov A.V. *Book of abstracts III International conference “Crystallogenesiss and Mineralogy”*, September 27 – October 1, Novosibirsk, Russia, P. 47-48 (2013).

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Буряков А.М., Шерстюк Н.Э., Мишина Е.Д.

*Московский технический университет радиотехники,
электроники и автоматики,
Москва, 119454, Россия (E-mail: mishina_elena57@mail.ru)*

Влияние эпитаксиальных напряжений на свойства пленок и структур, выращенных на монокристаллических подложках, известно давно. Однако только в последние годы оказалось возможным, используя так называемый метод «инженерии эпитаксиальных напряжений» создавать композитные (как правило, наноразмерные слоистые) структуры различных материалов, в том числе сложных оксидов, свойства которых кардинально отличаются от объемных свойств материалов, составляющих эти структуры [2].

В данной работе представлены результаты исследования наноразмерных гетероструктур $\text{BiFeO}_3/\text{BaSrTiO}_3$ (BFO/BST), $\text{LaSrMnO}_3/\text{BaSrTiO}_3$ (LSMO/BST), $\text{YFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ (YFO/LFO), а также перфорированных сегнетоэлектрических пленок BST (фотонных кристаллов).

Для структур BFO/BST и LSMO/BST методом генерации второй гармоники исследовано переключение сегнетоэлектрической поляризации. Исследовано влияние состава композита на эффективность переключения сегнетоэлектрической поляризации и ширину сегнетоэлектрического гистерезиса в образцах с различной концентрацией бария x_{Ba} . Показано, что за счет эпитаксиальных напряжений в исследуемых гетероструктурах пленка BST находится в сегнетоэлектрической фазе даже при концентрациях бария, соответствующих объемной параэлектрической фазе ($x_{\text{Ba}}=0.15, 0.3, 0.5$).

Для гетероструктур YFO/LFO, состоящих из centrosymmetричных и, следовательно, неполярных материалов, показано возникновение неcentrosymmetричности и полярного упорядочения. Это свойство было вначале предсказано теоретически, а затем подтверждено различными экспериментальными методиками: рентгеновской дифракции (полюсные фигуры), атомно-силовой микроскопии в пьезоде (АСМП). Решающее значение имели нелинейно-оптические исследования. Был проведен анализ азимутальных и поляризационных зависимостей интенсивности ВГ, а также сравнение этих зависимостей с аналогичными от подложки. Нелинейно-оптическая микроскопия показала наличие неоднородностей в плоскости структуры, размеры которых не совпадают с размерами доменов, обнаруженных методом АСМП в связи с существенно меньшим пространственным разрешением использованной оптической методики.

Составляющими гетероструктуры YFO/LFO являлись два перовскита со слабым магнитным упорядочением. Магнитное упорядочение, проявляемое гетероструктурами, аналогично магнитному упорядочению, проявля-

емому пленками, сформированными отдельными компонентами гетероструктуры, что подтверждается исследованиями магнито-индуцированной второй гармоники. Таким образом было показано, что созданная гетероструктура является новым композитным мультиферроидным материалом.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования распределения спонтанной поляризации в перфорированных пленках BST с планарными электродами. Показано, что при перфорировании сегнетоэлектрической пленки в зазоре величина напряженности электрического поля достигает максимума на границе отверстия.

Методом нелинейно-оптической микроскопии проведены экспериментальные исследования процессов переключения в перфорированных сегнетоэлектрических пленках. Показано, что наибольшее значение интенсивности ВГ, величина которой зависит от распределения электрического поля, наблюдается в области краев отверстий, что полностью соответствует результатам моделирования. Асимметрия нелинейно-оптического отклика пленки при приложении противоположно направленных электрических полей свидетельствует о наличии в пленке значительной части непереключаемой поляризации. Показано, что перфорация пленки приводит к увеличению непереключаемой составляющей сегнетоэлектрической поляризации.

В экспериментах по генерации второй оптической гармоники использовался лазер на кристалле сапфира, допированного титаном, с длиной волны 800 нм, длительностью импульса 100 фс, частотой повторений 100 МГц и средней мощностью излучения до 100 мВт. Регистрация излучения проводилась в интегральной и микроскопической конфигурациях, в первом случае пространственное разрешение составляло 100 мкм, во втором - 0.5 мкм.

1. Zubko P., Gariglio S., Gabay M., Ghosez P., Triscone J.-M. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2, 141 (2011).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (13-02-12450 и 12-02-33158)

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Пожидаев Е.П.

Физический Институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 53, Россия (E-mail: epozhideaev@mail.ru)

В следующем году исполнится 40 лет открытию сегнетоэлектричества в жидких кристаллах. Возможность существования псевдособственной спонтанной поляризации P_c в хиральной смектической фазе S^* жидких кристаллов теоретически была предсказана американским физиком Робертом Мейером как следствие наличия полярной оси C_2 (вдоль которой нет усреднения дипольных моментов) в этой фазе, а французские физики из г. Орсе синтезировали первый сегнетоэлектрический жидкий кристалл (СЖК) п-децилоксибензилиден-п'-амино-2-метилбутилциннамат (ДОБАМБЦ) [1], относящийся к химическому классу оснований Шиффа. Спонтанная поляризация ДОБАМБЦ не превышает 0.05 мКл/м^2 , а сегнетоэлектрическая смектическая фаза S^* существует при температуре свыше 80°C (кривая 1 на рис. 1).

Спонтанная поляризация современных СЖК, являющихся многокомпонентными смесями (основу которых составляют различные хиральные фторпроизводные терфенилдикарбоновой кислоты, созданные совместными усилиями российских и украинских физиков и химиков [2]), превышает 4 мКл/м^2 (кривая 2 на рис. 1), что сравнимо со спонтанной поляризацией твёрдых кристаллических сегнетоэлектриков. По-видимому, возможности увеличения P_c СЖК за счёт вариации химической структуры составляющих их органических молекул ещё не исчерпаны, а уже достигнутая величина P_c позволяет считать современные СЖК полноправными членами семейства сегнетоэлектрических материалов. В связи с этим, видимо, данный класс материалов уместнее называть уже жидкокристаллическими сегнетоэлектриками (ЖКС), а не СЖК.

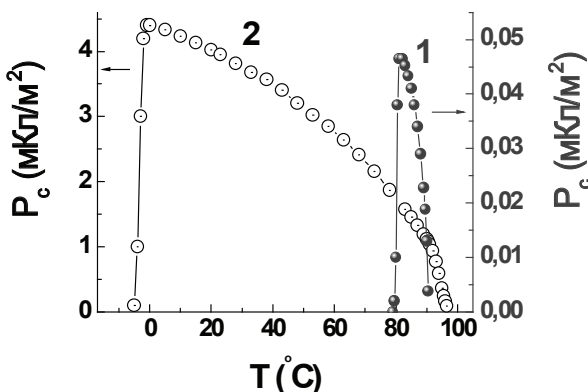


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной поляризации первого СЖК ДОБАМБЦ, синтезированного французскими химиками в 1975 году (кривая 1, точки) и современного СЖК-620, разработанного в Физическом Институте им. П. Н. Лебедева РАН (кривая 2, кружки). Измерения выполнены автором при нагреве образцов из предварительно полученного твёрдого кристаллического состояния.

Надмолекулярная структура ЖКС, состоящих из хиральных молекул, вообще говоря, закручена в спираль, шаг которой p_0 , в зависимости от молекулярного строения и температуры, может изменяться от 50 нм [3] до бесконечности [4]; в этом случае ЖКС называются негеликоидальными. Если $P_c > 0.5$ мКл/м², в ЖКС возникают сегнетоэлектрические домены [5], физическая природа которых такая же, как в твёрдых сегнетоэлектриках. Благодаря сегнетоэлектрическим доменам, в слоях негеликоидальных ЖКС, ограниченных твёрдыми наноструктурированными поверхностями, возникают эффекты би- и мультистабильности [6], на основе которых созданы дисплеи, способные запоминать полутонные изображения после выключения источника питания.

В ЖКС с субволновым шагом спирали ($p_0 \approx 200$ нм) наблюдается ориентационный эффект Керра [6], позволяющий осуществлять непрерывную и безгистерезисную чисто фазовую модуляцию света от 0 до 2π при частоте до 1 кГц и управляющем напряжении до 100 Вольт. При $P_c > 1.5$ мКл/м² в спиральных структурах ЖКС с субволновым шагом спирали возникают ферриэлектрические и антисегнетоэлектрические фазы, обеспечивающие качественно новые возможности для фазовой модуляции света, а также для создания дисплеев нового поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В докладе будут рассмотрены физические свойства и возможности практического использования в дисплейных и фотонных устройствах различных надмолекулярных структур (спиральные наноструктуры, сегнетоэлектрические домены, ферри- и антисегнетоэлектрические фазы), жидкокристаллических сегнетоэлектриков, а также физико-химические принципы управления самоорганизацией этих структур.

1. Meyer R. B., Libert L., Strzelecki L., Keller P. J. De Phys. Lett., **36**, p. L-69 (1975).
2. Pozhidaev E. P., Torgova S. I., Molkin V. E., Minchenko M. V., Vashchenko V. V., Krivoshey A. I., Strigazzi A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **509**, 1042, (2009).
3. Iton K., Takanishi Y., J. Yokoyama, Ishikawa K., Takezoe H., Fukuda A. JAP, **36** (part 2), No 6B, L784 (1997).
4. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Байкалов В. А., Пожидаев Е. П., Пурванецкас П. В. Письма в ЖЭТФ, **33**, вып. 10, 553 (1981).
5. Береснев Л. А., Лосева М. В., Чернова Н. И., Кононов С. Г., Адоменас Г. В., Пожидаев Е. П. Письма в ЖЭТФ, **51**, вып. 9, 457 (1990).
6. Пожидаев Е. П., Чигринов В.Г. Кристаллография, **51**, вып. 6, 1228 (2006).
7. Pozhidaev E.P., Kiselev A.D., Schrivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S., Minchenko M. V, Phys. Rev. E **87**, 052502, (2013).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

СЕКЦИЯ 1

устные доклады

ОПТИЧЕСКИЙ ЗОНД В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ: ЗАВИСИМОСТЬ ФАКТОРА ЛОРЕНТЦА ОТ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

Блинов Л.М., Лазарев В.В., Палто С.П., Юдин С.Г.

*Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова, 119333, Москва, Россия
(E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru)*

В современной физике сегнетоэлектриков и гетероструктур на их основе остро стоит проблема измерения внутренних полей, часто определяющих эффективность тех или иных устройств. Мы предлагаем новый подход для исследования таких полей с помощью неразрушающего спектрального метода электропоглощения. С этой целью в сегнетоэлектрик вводится оптический зонд, Рис. 1, напрямую измеряющий локальное поле в среде. В данном случае зондами являются молекулы мезо-замещенного тетрафенил-порфирина палладия (TRP-Pd) в смеси с сегнетоэлектрическим сополимером поливинилиден-фторида с трифторэтиленом ПВДФ(70%)-ТрФЭ(30%), обеспечивающим переключение поляризации в наноразмерных пленках [1]. Монослой смеси TRP-Pd с сополимером состава 1:30 формируются на поверхности воды, затем методом Шефера переносятся на подложку с полоской полупрозрачного слоя алюминия и отжигаются при 100°C. После отжига сверху на слой толщиной $d=140$ нм напыляются еще три полоски Al, формируя три конденсатора, каждый площадью 14 мм². Измерения индукции и переключаемой части поляризации P_{sw} показывают, что TRP-Pd не ухудшает сегнетоэлектрические свойства ПВДФ-ТрФЭ.

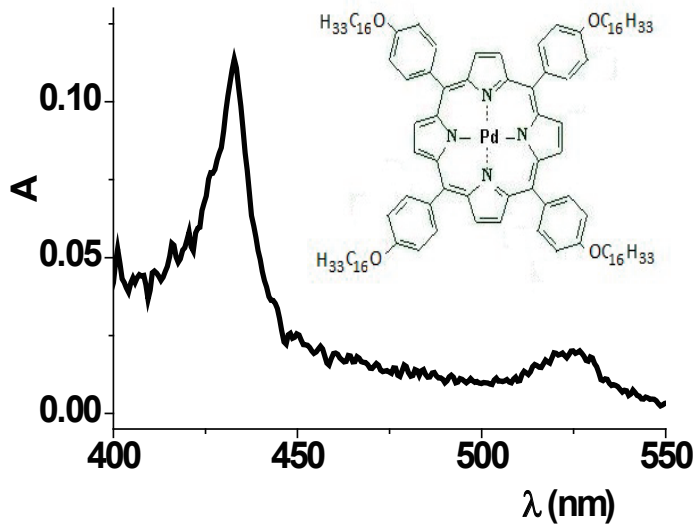


Рис. 1. Вставка: Молекулярная структура мезо-замещенного тетрафенил-порфирина палладия).

Основной рисунок: полоса поглощения TRP-Pd, смешанного с сополимером ПВДФ-ТрФЭ, после отжига смеси.

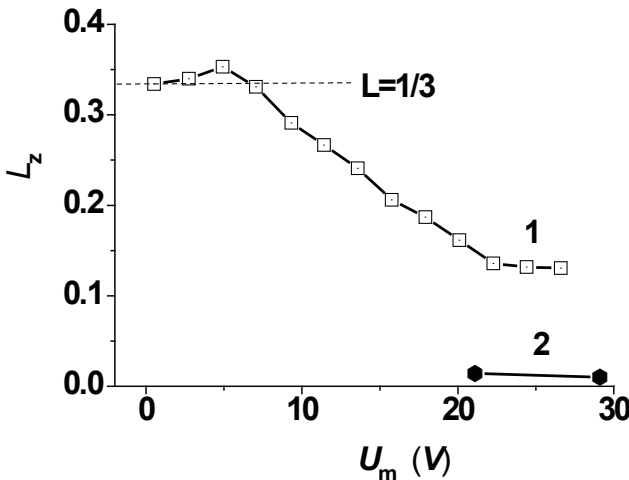


Рис. 2. Фактор Лорентца L_z сегнетоэлектрической смеси сополимера ПВДФ-ТрФЭ с зондом ТРР-Pd в зависимости от амплитуды U_m напряжения, приложенного к электродам. Кривая 1 соответствует динамическому режиму, а короткая линия 2 –статическому.

ТРР-Pd обладает очень узкой спектральной полосой поглощения с максимумом на 434 нм в твердом растворе с сополимером, и его электрооптические свойства хорошо изучены [2]. При подаче внешнего переменного напряжения $U_m \sin \omega t$ на электроды полоса поглощения сдвигается по спектру, и этот сдвиг наблюдается по электропоглощению. Отсюда мы находим знак и амплитуду напряженности локального поля $E_{m,loc}$ на молекулярном зонде. При этом амплитуда макроскопического поля в конденсаторе нам известна $E_m = U_m/d$, и из уравнения $E_{m,loc} = E_m + L_z(P_{sw}/\epsilon_0)$ [3] можно найти z -компоненту (вдоль поля) тензора фактора Лорентца L_z в зависимости от амплитуды внешнего напряжения U_m . Измерения фактора Лорентца были выполнены двумя способами, а именно, при переключении сегнетоэлектрика переменным полем с частотой 30 Гц (динамический режим) и в процессе релаксации локального поля после поляризации сегнетоэлектрика относительно короткими (1 с) импульсами напряжения 20-30 В (статический режим).

Полученные результаты показывают, что величина $L_z=1/3$ в слабом поле соответствует случайному распределению диполей в сегнетоэлектрической среде, а с увеличением поля L_z сильно уменьшается (до 0.12), что согласуется с теорией [4] идеально поляризованного ПВДФ, где $L_z \rightarrow 0$.

1. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., et al. Nature 391, 874 (1998).
2. Блинов Л. М., Лазарев В. В., Юдин С. Г., Оптика и спектроскопия 116, 105 (2014).
3. Purvis C. K., Taylor P. L., Phys. Rev. B 26, 4547 (1982).
4. Al-Jishi R., Taylor P. L., J. Appl. Phys. 57, 897 (1985).

Авторы выражают благодарность д.ф.м.н. Аверьянову Е. М. (Институт Физики им. Киренского, Красноярск) за полезные дискуссии. Работа поддержана в рамках гранта РФФИ (№ 12-02-00214а).

ВЛИЯНИЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИФТОРИДЕ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

Богданов Е.В.^{1,4}, Погорельцев Е.И.^{1,2}, Мельникова С.В.¹, Горев М.В.²,
Флёров И.Н.^{1,2}, Молокеев М.С.¹, Кочарова А.Г.¹, Ланташ Н.М.³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, Красноярск, Россия (e-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru)

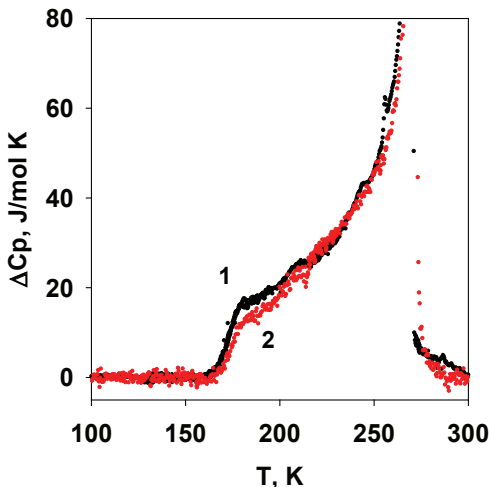
² Институт инженерной физики и радиоэлектроник. Сибирский федеральный университет, 660074, Красноярск, Россия

³ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, Россия

⁴ Институт энергетики и управления энергетическими ресурсами. Красноярский государственный аграрный университет, 660049, Красноярск, Россия

Исследование фтор – кислородных соединений, в которых центральный атом смещен из центра октаэдра по направлению к кислородным лигандам, представляет интерес в связи с поиском наличия полярной фазы в исходном состоянии кристалла или возникновении её при изменении внутренних (химическое давление) и внешних параметров (температура, внешнее давление и д.р.).

Исследованные ранее оксифториды системы $A_2\text{MeO}_2\text{F}_4$ (A: NH_4 , ND_4 , K, Cs, Rb; Me: W, Mo) обладают исходной ромбической структурой (пр. гр. *Стт*, $Z = 4$), состоящей из изолированных октаэдров $[\text{MeO}_2\text{F}_4]^{2-}$ и двух кристаллографически неэквивалентных аммонийных групп. Замещение центрального [1, 2] атома $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ приводит к резкому возрастанию температуры потери устойчивости исходной фазы ($T_1 = 200 \text{ K} \rightarrow 270 \text{ K}$) и к изменению симметрии искаженной фазы ($P-1 \rightarrow Pnma$, $Z = 4$), которая оказалась антисегнетоэлектрической. При этом барический коэффициент увеличился почти в 7 раз ($dT_1/dp = 92.7 \text{ K/GPa}$). Такое поведение термодинамических свойств, связано с различными механизмами структурных



искажений: в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ происходит полное упорядочение лигандов и частичное упорядочение аммонийных групп, а в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ полному упорядочению аммонийных групп сопутствует частичное упорядочение лигандов.

Основной вклад в энтропию высокотемпературного фазового перехода связан с частичным упорядочением анионов $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$, что подтверждается исследованиями роли одновалентного катиона [3] на примере исследо-

вания твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ (A: K, Rb, Cs). Частичное замещение тетраэдрического катиона сферическим позволяет регулировать род фазового перехода, пределы устойчивости исходной фазы по отношению к изменению, как температуры, так и давления.

В соответствии с энтропийными и структурными параметрами механизм искажений в $(\text{NH}_4)_2\text{MeO}_2\text{F}_4$ (Me: W, Mo) имеет различный характер, что наблюдалось при исследовании диаграмм $T - x$, $V_{\text{яч}} - x$ и $T - p$ системы твердых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$. Установлено, что энергетически более выгодным, является антисегнетоэлектрическое состояние, реализующееся в твердых растворах в широком интервале концентраций молибдена ($x \geq 0.3$) [4].

Активная роль аммонийной группы в механизме изменений структуры наблюдалась при исследовании $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Дейтерирование практически не повлияло на температуры фазовых переходов и последовательность изменения структуры, но привело к уменьшению энтропии высокотемпературного перехода, а также к значительному росту барического коэффициента низкотемпературного превращения [5].

В настоящей работе с целью более детального выяснения роли аммонийной группы в механизме и природе фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ выполнены комплексные исследования: теплоемкости, энтропии, теплового расширения, восприимчивости к внешнему давлению, диэлектрической проницаемости и дупреломления.

Установлено, что соединение $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (рис. 2) претерпевает последовательность из двух фазовых переходов. Область стабильности исходной фазы уменьшилась при замещении D \rightarrow H ($T_1 = 270 \text{ K} \rightarrow 272 \text{ K}$). Это согласуется с поведением температуры фазового перехода под давлением в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, внутреннее давление за счет дейтерирования составило порядка $p = 0.02 \text{ GPa}$. При этом барический коэффициент dT_1/dp в $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ вырос почти на 25%, а изменение энтропии уменьшилось ($\Delta S_1/R = \ln 9.8 \rightarrow \ln 6.5$). Однако переход остался превращением первого рода типа порядок-беспорядок. Двухлуче- преломление испытывает меньший скачок ($\sim 10\%$), чем в протонном соединении, и далее выходит на насыщение при температуре T_2 , которая практически не изменилась при дейтерировании. Исследование диэлектрической проницаемости $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, в отличие от протонного кристалла, выполнены на квазикерамическом порошковом образце, аномалии ϵ достаточно сильно размыты.

1. И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина и др. ФТТ **48**, 4, 711 (2006).
2. В.Д. Фокина, Е.В. Богданов и др. ФТТ **50**, 1, 148 (2010).
3. Е.В. Богданов, А.Д. Васильев и др. ФТТ **53**, 2, 343 (2011).
4. Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев и др. ФТТ **55**, 2, 366 (2013).
5. И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина и др. ФТТ **49**, 6, 1093 (2007).

КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЛИЦИНА

*Васильев С.Г.¹, Петухова Д.С.¹, Зеленовский П.С.¹, Хазамов Т.А.¹
Нураева А.С.¹, Isakov D.², Шур В.Я.¹, Kholkin A.L.^{1,3}*

¹*Институт естественных наук, Уральский федеральный университет,
620000, Екатеринбург, Россия (E-mail: semen.vasilev@gmail.com)*

²*Department of Materials, University of Oxford, Begbroke Science Park, Begbroke Hill,
Yarnton, Oxford, OX5 1PF, United Kingdom (E-mail: isakov.dmitry@gmail.com)*

³*Department of Materials and Ceramic Engineering & CICECO,
University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal (E-mail: kholkin@ua.pt)*

В данной работе экспериментально исследована кинетика полиморфного перехода из *b* в *g* фазу в монокристалле глицина, визуализированный *in situ* с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО)

Аминокислота глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) рассматривается как многообещающий материал для применения в области сегнетоэлектричества, нелинейной оптики и пьезоматериалов [1]. При нормальных условиях глицин кристаллизуется в три фазы: *a*, *b* и *g* [2]. Сегнетоэлектрическая *b*-фаза метастабильна и при повышенной влажности может необратимо перейти в *a* или *g*-фазы. Для понимания механизмов этих переходов необходимо проведение детального исследования.

Для проведения СМПО измерений использовался сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Aura (NT-MDT, Россия) и зонды с Ti/Pt покрытием. Фаза кристаллов была определена с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Alpha300AR (WiTec GmbH, Германия), оснащенного твердотельным лазером с длиной волны 488 нм.

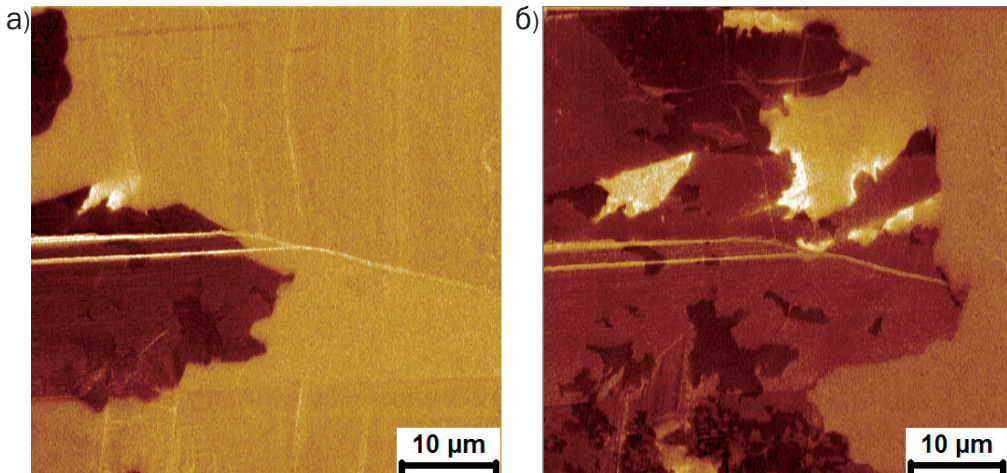


Рис 1. Визуализация положения фазовой границы методом СМПО:

а) в начале эксперимента; б) в конце эксперимента.

Кристалл β -глицина был выращен путем испарения водного раствора с Pt/Ti/SiO₂/Si подложки при нормальных условиях с относительной влажностью около 24%. Переход в β -фазу был визуализирован в процессе постепенного понижения влажности с 30 до 25% (см. рис. 1).

Было показано, что переход происходит при относительной влажности более 25%. Анализ зависимости от времени отношения площадей β и α фаз, проведенный по СМПО изображениям позволил определить усредненную скорость движения фазовой границы. Исследования фазовой границы с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния позволили предложить микроскопическое описание этого процесса.

1. Heredia A., Meunier V., Bdikin I. K. et al., Adv. Funct. Mater. 22, 2996 (2012).
2. Boldyreva E. V., Drebuschak V. A., Drebuschak T. N. et al., J. Therm. Anal. Calorim. 73, 419 (2003).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследования были выполнены при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Войнов Ю.П.¹, Горелик В.С.¹, Зайцев К.И.², Злобина Л.И.¹,
Свербиль П.П.¹, Юрченко С.О.²

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, 119991, Россия (E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru)

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Сообщается о результатах экспериментальных исследований второй оптической гармоники в глобулярных фотонных кристаллах [1], заполненных сегнетоэлектриками: титанатом бария и нитритом натрия. Принципиальная схема используемой установки приведена на Рис.1. В качестве источника возбуждающего излучения применялась фемтосекундная лазерная установка PHAROS 4W, созданная на основе использования кристалла Yb:KGW (1026,0 нм). При длительности импульса в 250,0 фс и частоте следования импульсов в 200,0 кГц пиковая мощность излучения основной гармоники на выходе фемтосекундного лазера составляла 0,7 ГВт. За счет фокусировки лазерного излучения на поверхности образца достигалась интенсивность $\sim 1,0$ ТВт/м². Вторичное излучение от образца собиралось волоконным зондом и направлялось в спектрометр, построенный на базе дифракционной решетки и позволяющий регистрировать спектральные характеристики в рабочем спектральном диапазоне от 190,0 до 1000,0 нм с разрешением по длине волны не ниже 1,0 нм.

На Рис.2 приводится спектр вторичного излучения, наблюдаемого при возбуждении второй оптической гармоники в опаловых матрицах, заполненных наночастицами нитрита натрия. При этом максимальный коэф-

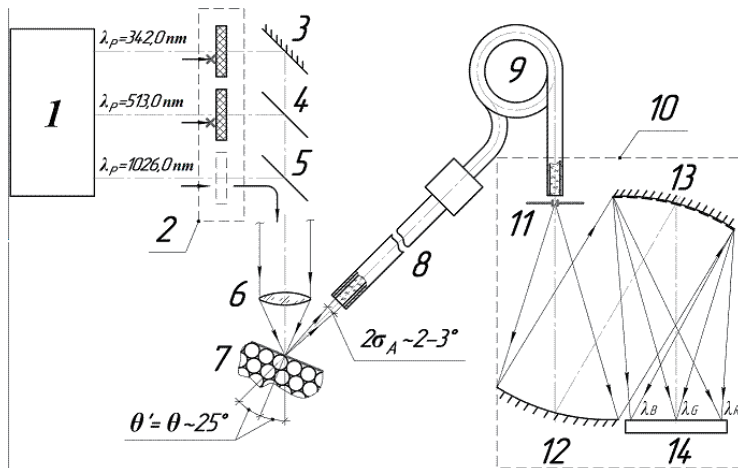


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – фемтосекундная лазерная станция PHAROS 4W; 2 – устройство выбора рабочей длины волны излучения; 3 – плоское зеркало; 4, 5 – светоделители; 6 – широкоапертурный объектив; 7 – образец; 8 – оптический волновод; 9 – оптическое волокно; 10 – спектрометр на дифракционной решетке; 11 – диафрагма; 12 – асферическое зеркало; 13 – дифракционная решетка; 14 – линейка детекторов.

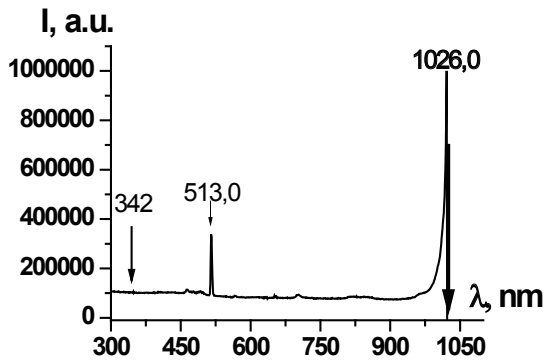


Рис. 2. Спектр вторичного излучения в фотонном кристалле с нитритом натрия при возбуждении фемтосекундным импульсно-периодическим лазерным излучением (1026 нм) интенсивностью 2,4 Вт.

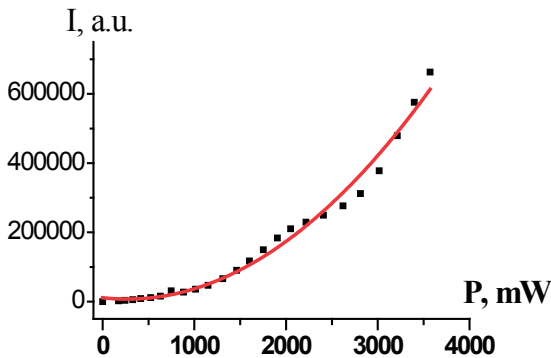


Рис. 3. Зависимость интенсивности второй оптической гармоники (513 нм) в нитрите натрия от интенсивности возбуждающего излучения (1026 нм).

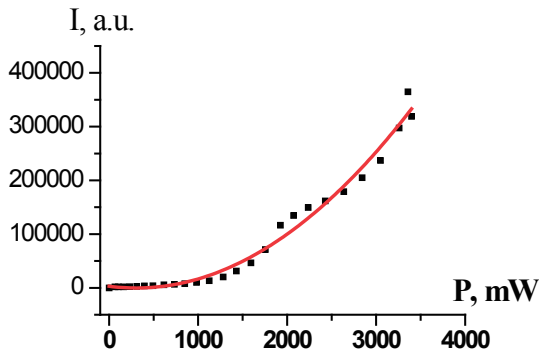


Рис. 4. Зависимость интенсивности второй гармоники (513 нм) в титанате бария от интенсивности возбуждающего излучения (1026 нм).

коэффициент преобразования во вторую оптическую гармонику составлял около трёх процентов. Рис. 3 иллюстрирует нелинейную зависимость сигнала второй оптической гармоники в нитрите натрия от мощности накачки.

Аналогичная зависимость для опаловых матриц, заполненных наночастицами титаната бария приведена на Рис. 4.

При этом максимальный коэффициент преобразования составлял около двух процентов. Высокий коэффициент преобразования обусловлен близостью частоты второй оптической гармоники к спектральному положению стоп-зоны в исследуемых кристаллах [2,3].

1. Gorelik V. S. *Quantum Electronics*, **37**, 409 (2007).
2. Soljagic M., Joannopoulos J. D. *Nature Materials*, **3**, 211 (2004).
3. Sajeev J. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).

ОБ АНИЗОТРОПИИ ФЛУКТУАЦИОННОГО ВКЛАДА В ТЕПЛОЕМКОСТЬ МНОГООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Шнайдштейн И.В., Грабовский С.В. и Струков Б.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Россия (E-mail: shn aidshtein@physics.msu.ru)*

Согласно феноменологической теории фазовых переходов критические явления в многоосных сегнетоэлектриках вполне наблюдаемы. Однако в силу первородности сегнетоэлектрических фазовых переходов в этих кристаллах количественное сравнение связанных с ними экспериментальных данных с теоретическими расчетами долгое время не проводилось. Практически, первым шагом в этом направлении является работа [1], в которой на основе данных классической работы [2] были рассчитаны компоненты корреляционного тензора для кристаллов титаната бария. При этом выяснилось, что соответствие между экспериментом и теорией достигается при учете значительной анизотропии корреляций в этих кристаллах.

В работе [3] нами был проведен анализ аномалии теплоемкости в кристаллах титаната бария. Было показано, что полученные после тщательного выделения фона температурные зависимости теплоемкости выше температуры фазового перехода могут быть описаны в рамках классической теории А.П. Леванюка с некоторым эффективным (скалярным) значением корреляционного коэффициента. Отметим, что этот результат находится в противоречии с установившимся мнением [4] о невозможности экспериментального наблюдения флуктуационного вклада в теплоемкость на фоне дефектного при сегнетоэлектрических фазовых переходах.

В настоящем докладе обсуждаются возможные причины такого поведения теплоемкости в многоосных сегнетоэлектриках. Сравняются между собой дефектный, изотропный и анизотропный флуктуационные вклады в теплоемкость. Проводится сравнение полученных экспериментальных данных о теплоемкости с данными о поведении упругих модулей таких кристаллов. Выясняется влияние анизотропии корреляционного тензора на величину скалярного корреляционного параметра, определяемого по измерениям теплоемкости.

1. Hlinka J., Marton P., Phys. Rev. B, **74**, 104104 (2006).
2. Harada J., Axe J. D., Shirane G., Phys. Rev. B, **4**, 155 (1971).
3. Grabovsky S. V., Shn aidshtein I. V., Takesada M., Onodera A., Strukov B. A., J. Adv. Diel., **3**, 1350032 (2013).
4. Гинзбург В. Л., Труды ФИАН, **180**, 2, (1987).

Авторы выражают глубокую признательность А.П. Леванюку за плодотворное обсуждение результатов работы.

ФОТОН-БОЗОННАЯ КОНВЕРСИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ И АМИНОКИСЛОТАХ

Горелик В.С.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия,
(E-mail: gorelik@sc.lebedev.ru)

Сообщается о свойствах различных типов бозонов, существующих в сегнетоэлектриках, аминокислотах и в вакууме. Анализируется спектр решёточных и экситонных поляритонов и вид диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ для поперечных и продольных электромагнитных волн. Показано, что продольные электромагнитные волны соответствуют нулевому значению диэлектрической проницаемости как в материальных средах, так и в вакууме. Установлено, что для определённых поляризационных геометрий при регистрации спектров комбинационного рассеяния в нецентросимметричных кристаллах возможно возбуждение как поперечных, так и продольных электромагнитных волн. Приводятся экспериментальные данные о вынужденном комбинационном рассеянии на продольных модах в монокристаллах ниобата лития. Рис.1 иллюстрирует вид спектров вынужденного комбинационного рассеяния света на поперечных $4A_1(TO)$ (639см^{-1}) и продольных $4A_1(LO)$ (874см^{-1}) модах в монокристаллах ниобата лития при комнатной температуре.

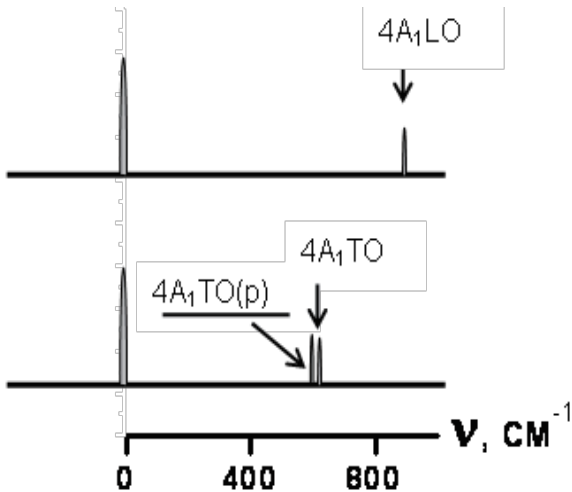


Рис. 1. Схематический вид спектров вынужденного комбинационного рассеяния в монокристалле ниобата лития на продольных (вверху) и поперечных (внизу) модах (поляритонах) при двух геометриях рассеяния; $4A_1(TO)$ (p) – соответствует возбуждению поляритонных волн; $A_1(TO)$ – соответствует рассеянию на поперечных полярных фононах, $A_1(LO)$ – на продольных полярных фононах..

Обсуждаются свойства скалярных и псевдоскалярных бозонов в сегнетоэлектриках, аминокислотах и в вакууме. Анализируются условия наблюдения скалярных и псевдоскалярных бозонов вакуума (парафотонов и аксионов), характеризующихся чрезвычайно малой энергией покоя: 10^{-3} - 10^{-6} эВ. Существование таких бозонов было предсказано в последние годы в результате анализа астрофизических данных, а также в связи с известной CP-проблемой [1] при исследовании свойств элементарных частиц

высоких энергий. Приведены свойства скалярных и псевдоскалярных бозонов в сегнетоэлектриках, аминокислотах и в вакууме. Как выяснилось в результате экспериментальных исследований, в колебательных спектрах молекул и кристаллов, характеризующихся низкой симметрией, обнаруживаются низкочастотные псевдоскалярные моды, симметрия которых совпадает с симметрией низкоэнергетических псевдоскалярных бозонов вакуума (аксионов). Для некоторых сегнетоэлектриков, в частности для кристаллов триглицинсульфата, псевдоскалярные моды резонансно взаимодействуют с микроволновым электромагнитным излучением, что приводит к аномалиям поглощения электромагнитного излучения в дальнем инфракрасном поглощении. Аналогичные свойства обнаруживаются и у аминокислот (глицина, триптофана и др.). На рис. 2 приводятся спектры комбинационного рассеяния света твердотельного триптофана, существующего в виде трёх модификаций: левой (L), правой (D) и рацемической (DL) – форм.

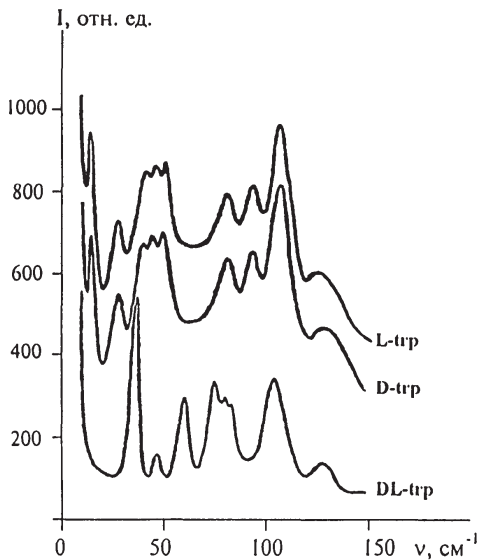


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния в области низкочастотных колебаний кристаллического триптофана для левой (L), правой (D) и рацемической (DL) форм при комнатной температуре. Наблюдается существенный сдвиг частоты с сторону больших значений для псевдоскалярной моды при переходе от хирально-чистых форм (L и D) к рацемической (DL) форме.

Как видно из этого рисунка, в спектрах комбинационного рассеяния обнаруживается низкочастотный высокодобротный пик ($\sim 10\text{см}^{-1}$ для хирально чистых форм), интерпретируемый как псевдоскалярная мода, резонансно взаимодействующая как с электромагнитным полем, так и с аксионным полем вакуума. Рассмотрены закономерности фотон-бозонной конверсии в сегнетоэлектриках и аминокислотах при использовании в качестве возбуждающего излучения интенсивных лазерных источников света. Предсказано существенное возрастание эффективности такой конверсии при переходе от спонтанного режима к вынужденному. Предложены конкретные экспериментальные схемы для наблюдения процессов фотон-аксионной конверсии в сегнетоэлектриках и аминокислотах.

1. J.E. Kim, G.Garosi. REVIEWS OF MODERN PHYSICS, **82**, 557, (2010).

ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИЯ МНОГООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Даринский Б.М.¹, Лазарев А.П.¹, Сигов А.С.²

¹ Воронежский государственный университет (ВГУ).

² Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА).

В большинстве известных работ исследуется процесс переполаризации при относительно низких электрических полях, когда он реализуется путем зарождения и движения доменных границ и имеет большое время протекания. Для достижения малых времен переполаризации можно использовать большие электрические поля, которые синфазно переключают некоторый объем сегнетоэлектрического кристалла, в области своей локализации. Характерной особенностью переполаризации таких малых кристаллитов является быстрый отвод тепла, что является весьма важным фактором для практического создания быстродействующих элементов памяти.

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможных механизмов переключения вектора спонтанной поляризации в сильных электрических полях с использованием ранее разработанных авторами топологических методов [1], характеризующихся простотой закономерностей и наглядностью моделей физических процессов. Подобные механизмы могут оказаться лидирующими для наноструктурированных материалов, когда отдельные кристаллиты или нанокластеры переполаризуются без образования и движения доменных границ. Показано, что переполаризация может происходить по механизму потери устойчивости с изменением длины вектора поляризации или с изменением его направления.

Для переполаризации различных сегнетоэлектрических кристаллов могут быть характерны разные механизмы потери устойчивости. При изменении температуры в одном кристалле может происходить смена механизма переполаризации. Показано, что в процессе переполаризации, при попадании вектора поляризации в область неустойчивости по отношению к его вращению, малые отклонения этого вектора от симметричного направления вследствие флуктуации будут нарастать в процессе переключения. Поэтому некоторое вращение вектора поляризации при переключении является общей чертой явления переполаризации всех многоосных сегнетоэлектриков.

На примере кристаллов титаната бария показано, что при температурах, превышающих 326,8К, переполаризация происходит по механизму потери устойчивости по отношению к уменьшению модуля вектора спонтанной поляризации. В точке 326,8К происходит смена механизма переполаризации и при дальнейшем понижении температуры переполаризация реализуется путем поворота вектора поляризации.

1. Даринский Б.М., Дьяченко А.А., Лазарев А.П. Топологический метод исследования в термодинамике сегнетоэлектриков // Известия РАН, серия физическая, 2007, т.71, №10, с.1388-1391.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В β -ГЛИЦИНЕ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА

Зеленовский П.С.¹, Хазамов Т.А.¹, Давыдов А.¹, Шур В.Я.¹, Kholkin A.L.^{1,2}

¹Институт естественных наук, Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: zelenovskiy@labfer.usu.ru)

²Department of Materials and Ceramic Engineering & CICECO,
University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal (E-mail: kholkin@ua.pt)

Представлены результаты *in situ* исследований полиморфных фазовых переходов в глицине методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Анализ спектров КРС позволил предложить микроскопическое описание процесса.

Глицин (аминоуксусная кислота, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) является модельным материалом для изучения полиморфных фазовых переходов в органических кристаллах. При стандартных условиях глицин образует кристаллы трех полиморфных фаз: α , β и γ [1], однако в большинстве исследований анализируются только конечные продукты кристаллизации. При этом *in situ* исследования процесса образования кристаллов и полиморфных фазовых переходов практически отсутствуют [2]. Нами проведены измерения спектров КРС в процессе фазовых переходов кристалла глицина из метастабильной β -фазы в стабильные α и γ фазы.

Измерения спектров КРС проводились в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Alpha 300 AR (WiTec GmbH, Германия), оборудованного твердотельным лазером с длиной волны 488 нм. Для фокусировки лазерного излучения использовался объектив $\times 100$ ($\text{NA}=0.75$). Рассеянное излучение раскладывалось в спектр с помощью дифракционной решетки с 600 штрих/мм, обеспечивающей спектральное разрешение около 3 см^{-1} .

Переход из β -фазы в α -фазу исследован в процессе кристаллизации глицина из насыщенного водного раствора. Спектры КРС капли раствора, нанесенного на подложку, измерялись непрерывно со временем накопления 0.2 с. Было обнаружено формирование кристалла глицина β -фазы с последующим переходом в α -фазу.

Переход из β -фазы в γ -фазу был индуцирован путем повышения влажности на одном конце исходного кристалла, что привело к возникновению фазовой границы, распространяющейся вдоль кристалла. Движение фазовой границы было остановлено в промежуточном состоянии путем помещения кристалла в атмосферу с влажностью менее 20%, при которой проводилось измерение спектров КРС.

Анализ спектров КРС позволил выделить стадии кристаллизации глицина, а также определить характер движения молекул в процессе поли-

морфных фазовых переходов. Было показано, что полиморфные фазовые переходы связаны с перестройкой кристаллической решетки и предложено микроскопическое описание исследованных процессов.

1. E. V. Boldyreva, V. A. Drebuschak, T. N. Drebuschak et al., J. Therm. Anal. Calorim. 73, 419 (2003).
2. X. Yang, J. Lu, X. Wang, and C.B. Ching, J. Raman Spectrosc. 39, 1433 (2008).
3. X. Yang, J. Lu, X.-J. Wang, and C.-B. Ching, J. Cryst. Growth 310, 604 (2008).

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИПА $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Коротков Л.Н.¹, Короткова Т.Н.², Лиховая Д.В.¹,

Левицкий³, Сороков С.И.³, Вдович А.С.³

¹*Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия (E-mail: l_korotkov@mail.ru)*

²*Воронежский институт Министерства внутренних дел», 394065, Воронеж Россия (E-mail: tn_korotkova@mail.ru)*

³*Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, Украина, (E-mail: sorok@mail.lviv.ua)*

Большое внимание исследователей в последние годы уделяется сегнетоэлектрикам (СЭ) с существенно размытым фазовым переходом (релаксорам). Наиболее известны сложные кислородно – октаэдрические СЭ со структурой перовскита, например, $PbMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ и др., уникальные физические свойства которых обусловлены их микроскопической неоднородностью. Однако механизмы, связывающие нарушения порядка в расположении атомов кристаллической решетки в релаксорных СЭ с физическими процессами в подсистеме электрических диполей, до сих пор являют собой предмет дискуссий.

В связи с этим представляется целесообразным установить закономерности перехода в релаксорное состояние в кристаллах, не относящихся к традиционным кислородно – октаэдрическим системам. Цель данной работы – определение закономерностей в изменениях диэлектрических и электромеханических свойств монокристаллов твердых растворов дигидрофосфата калия – аммония ($K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$) по мере перехода от составов с четким СЭ или антисегнетоэлектрическим (АСЭ) фазовым переходом к составам, демонстрирующим переход в релаксорное состояние.

В настоящей работе в ходе экспериментальных исследований диэлектрической проницаемости ϵ_{33} , упругой податливости S_{66} , пьезоэлектрических модулей d_{36} и g_{36} и коэффициента электромеханической связи k_{36} смешанных кристаллов дигидрофосфата калия – аммония $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ и $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ получена совокупность данных об их упругих и электромеханических свойствах для интервала температур 30 – 300 К.

Анализ результатов показал:

а). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{33} , пьезомодуля d_{36} и упругой податливости свободного образца S_{66}^E в широком интервале температур, лежащем выше температуры Кюри (Нееля), подчиняются закону Кюри – Вейсса. Вблизи фазового перехода зависимости $\epsilon_{33}(T)$, $S_{66}(T)$, $d_{36}(T)$ и $k_{36}(T)$ для составов с концентрацией $0,08 \leq x \leq 0,24$ следуют квадратичному закону Кюри – Вейсса.

б). «Истинный» пьезоэлектрический модуль $g_{36} = d_{36}/\epsilon_{33}\epsilon_0$ слабо зависит от температуры и электрического смещающего поля в пределах параэлектрической фазы. Модуль g_{36} возрастает с увеличением концентрации аммония.

в). Максимумы температурных зависимостей ϵ_{11} , ϵ_{33} , d_{36} и k_{36} для кристалла $K_{0.25}(NH_4)_{0.75}H_2PO_4$ обусловлены действием случайных полей и не связаны непосредственно с АСЭ фазовым переходом.

г) Действие смещающего поля на СЭ составы, близкие к граничной концентрации x_p , приводит к сильному возрастанию аномалий диэлектрического, упругого и электромеханического откликов и уменьшению их размытия в области температур, соответствующих сосуществованию полярной и искаженной параэлектрических фаз.

д) Размытие СЭ фазового перехода в кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ значительно превышает величину размытия АСЭ перехода в составах с одинаковой концентрацией «примесных» атомов. Это различие преимущественно обусловлено сильным влиянием на СЭ переход случайных полей, индуцируемых искажениями кристаллической решетки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-02-90435) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект №Ф40.2/099).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ И КОМПЬЮТЕРНЫМИ МЕТОДАМИ¹

Максимова О.Г., Настулявичус А.А., Максимов А.В., Казаков В.В.

Череповецкий государственный университет, Череповец, 162600, Россия

(E-mail: og62@mail.ru)

Для современной теоретической физики конденсированного состояния характерно непрерывное возрастание сложности изучаемых объектов, поэтому применение только одних аналитических методов для их описания становится недостаточным. С увеличением производительности современной вычислительной техники появились реальные предпосылки для изучения этих объектов с помощью методов компьютерных моделирования.

При компьютерном моделировании выбирается микроскопическая модель, параметры которой определяются химическим строением вещества и его структурой, зависящей от природы взаимодействий между частицами. При сопоставлении экспериментальных данных, полученных для изучаемой системы и результатов моделирования можно протестировать правильность выбранной модели, а также определить ее параметры.

Для этой цели в данной работе был разработан программный комплекс МК-ORDER, предназначенный для компьютерного моделирования методом Монте-Карло равновесных свойств сегнетоэлектриков и других систем с ориентационными взаимодействиями, в которых фазовые переходы имеют некоторые своеобразные особенности [1]. В сегнетоэлектрике расположение атомов вблизи точки фазового перехода мало изменяется, и изменение направления спонтанной поляризации требует лишь небольшой перестройки его структуры и поэтому может сравнительно легко произойти [2]. Поэтому для описания температурного поведения сегнетоэлектриков можно использовать трехмерную решеточную модель, в каждом узле которой находится анизотропная удлиненная частица (молекула) – ротатор, обладающий только вращательными (ориентационными) степенями свободы [3].

В данной работе фазовый переход в сегнетоэлектриках изучался также экспериментально по температурной зависимости диэлектрической проницаемости, которая вычислялась по измеренному значению емкости образца. Образец представлял собой диэлектрик с нанесенными электрическими контактами с помощью выжигания серебряной пасты. Поскольку температура фазовых переходов исследуемых образцов достаточно большая (до 500°C), то выяснилось, что медные контакты окисляются, а индий возможно, испаряется, поэтому подавляющая часть измерений была проведена с серебряными контактами держателя ($d = 0,08\text{мм}$).

1Результаты исследований получены при выполнении гос. задания № 2014/267 от 31.01.2014 г., № НИР 1715

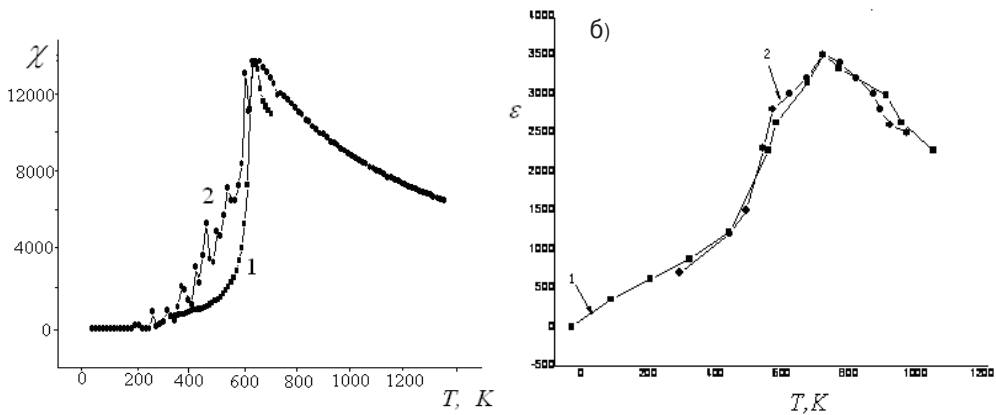


Рис.1. – Температурные зависимости восприимчивости BaTiO_3 (а) и диэлектрической проницаемости $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ (б), полученные с помощью компьютерного моделирования (1) и экспериментально (2) [4].

В связи с тем, что для молекулы титаната бария BaTiO_3 сегнетоэлектрическая ось возникает лишь в одном определенном кристалло-графическом направлении, при компьютерном моделировании этого сегнетоэлектрика с помощью программного комплекса МК-ORDER была использована трехмерная модель Изинга. На рис. 1а приведены экспериментальные данные по измерению диэлектрической восприимчивости BaTiO_3 , при различных температурах, а также температурные зависимости этой величины, рассчитанные с помощью компьютерного моделирования.

Для монокристаллов BaTiO_3 и некоторых других сегнетоэлектриков симметрия упорядоченной фазы может оказаться такой, что допускает возникновение спонтанной поляризации в различных направлениях [3]. В реальных экспериментах повышение температуры происходит с определенной скоростью, поэтому при моделировании необходимо было учитывать время релаксации, что приводит к размытию области фазового перехода. На рис.1б приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости системы $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$, полученные экспериментально [4] и с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло.

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков (1973) – С. 120.
2. Л.Д.Ландау. Теоретическая физика. Том VIII. (1982) – С.486.
3. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. Высокомолек. соед. А. 30(7),1411(1988)
4. Гинзбург В.Л. УФН, 171, 10 (2001).
5. Иванов О.Н., Даньшина Е.П. Тезисы докладов XIX-ой Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков, М: МИРЭА, (2011).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБЫЧНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ СМЕНЫ СИММЕТРИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ГЕПТАФТОРИДАХ $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$

Мельникова С.В.¹, Лапташ Н.М.²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
(E-mail: msv@iph.krasn.ru)

² Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, Россия
(E-mail: laptash@ich.dvo.ru)

Семейство кристаллов со структурой эльпасолита объединяет вещества со структурными комплексами различной координации. Хорошо изучены соединения с октаэдрическими полиэдрами MX_6 - ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{O}, \text{F}, \text{Cl}$). Не менее интересны кристаллы с семикоординированным анионом MX_7^{3-} : $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, где все фторы объединены в полиэдры $[\text{MF}_7]$. Но среди кристаллов A_3MeX_7 существует класс веществ, в которых седьмой галоген не принадлежит полиэдру, а занимает особую позицию в структуре. В кристаллической решетке таких соединений имеется комбинация анионов: MeX_6^{2-} и X^- , и их химическую формулу правильнее представлять как двойную соль $\text{A}_2\text{MeX}_6 \cdot \text{AX}$. Такие вещества имеют тетрагональную ($P4/mnc$): K_3SiF_7 , $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ [1], ($P4/mnc$): $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ [2], или кубическую: $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{PbF}_7$ симметрию.

Выращены монокристаллы, проведены исследования двойных солей $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7 = (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7 = (\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ методами поляризационной оптики, измерено двупреломление $\Delta n(T)$ и вращение оптической индикатрисы $\varphi(T)$ при температурах 100 – 400K.

В кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ обнаружены два обратимых структурных фазовых перехода первого рода, разделяющие температурные области G1, G2, G3. Наблюдения за двойниками, выявленными во всех трёх фазах позволили предположить симметрию фаз: кубическая (G3) \leftrightarrow $P4/mnc$ [2]

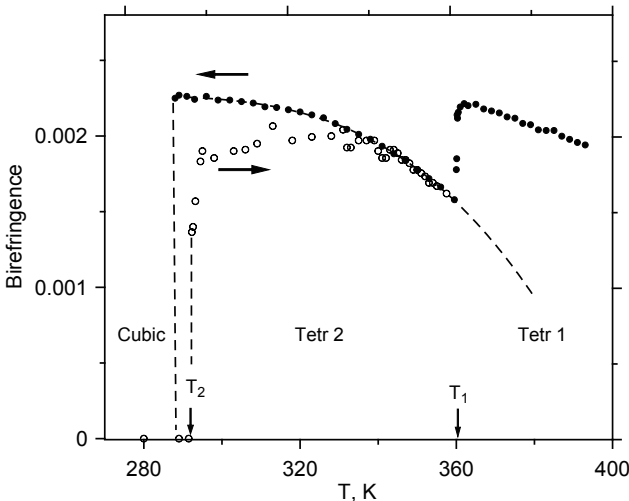


Рис.1. Температурная зависимость «главного» двупреломления $\Delta n = (n_o - n_e)$ тетрагонального кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$, измеренная в режимах нагрева и охлаждения. Видны скачки двупреломления при температурах ($T_{11} = 358.5\text{K}$; $T_{11} = 360\text{K}$) и ($T_{21} = 287.5\text{K}$; $T_{21} = 291-310\text{K}$); $\delta T_1 = 1.5\text{K}$, $\delta T_2 \geq 2.5\text{K}$.

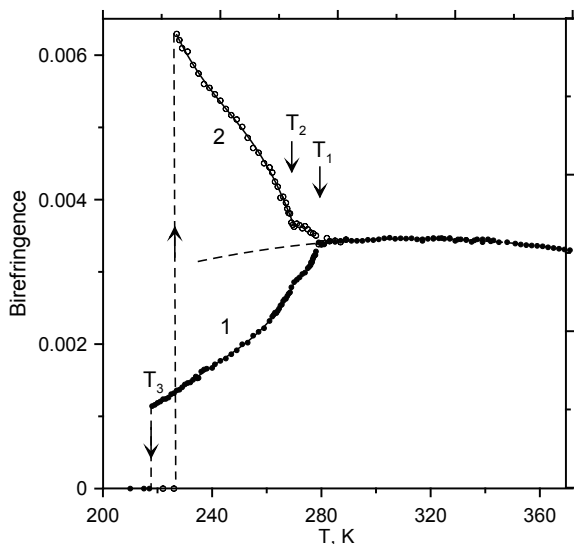


Рис.2. Температурное поведение двупреломления в пластинке $(100)_r$ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$:

1. результаты измерений двупреломления, сделанные в двойнике без вращения оптической индикатрисы (охлаждение).
2. измерения сделаны на двойнике с поворотом индикатрисы вокруг нормали к образцу (нагревание).

$(G_2) \leftrightarrow 4/m (G_1)$. Оба перехода носят яркие черты первого рода: скачки двупреломления, большие температурные гистерезисы. Сложное двойникование тетрагональных фаз, появляющееся после циклирования через переходы первого рода, а также возможность легкой переориентации направления оси четвертого порядка на 90° с помощью слабых одноосных напряжений позволяют предположить существование в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ высокотемпературной «прафазы» G_0 с симметрией $P m \bar{3} m$

Кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ при охлаждении обнаруживает последовательное понижение симметрии, поэтому переходы T_1 и T_2 близки ко второму роду: слабые скачки в зависимостях $\delta(T)$, $\delta n(T)$ и небольшие температурные гистерезисы: $\delta T_1 = 0.2\text{K}$, $\delta T_2 = 1.1\text{K}$. Ниже перехода T_3 кристалл становится оптически изотропным. Исследования позволяют предположить в $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ последовательность смены симметрии фаз: кубическая $(G_4) \leftrightarrow P2_1/c (G_3) \leftrightarrow Pbam (G_2) \leftrightarrow P4/mbm [1] (G_1)$.

Тетрагональная симметрия в фазе G_1 стабильна: оптическая анизотропия не изменяется вплоть до 400K , ось четвертого порядка сохраняет своё расположение при одноосных сжатиях вплоть до разрушающих.

Оба вещества имеют различные последовательности смены симметрии при переходах от тетрагональной высокотемпературной до кубической низкотемпературной фазы.

1. C. Plitzko, G. Meyer. Z. Kristallogr. NCS 213, 475 (1998)
2. A. Vasiliev, N. Laptash. Krasnoyarsk, Russia, ICDD Grant-in-Aid. (2003)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (12-02-00056)

РЕКОНСТРУКТИВНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$

*Молокеев М.С.¹, Флёров И.Н.¹, Лапташ Н.М.², Погорельцев Е.И.¹,
Мисюль С.В.³*

¹*Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: tsmolokeev@mail.ru)*

²*Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, 660022, Россия (E-mail: lapdash@ich.dvo.ru)*

³*Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирского Федерального Университета,
Красноярск, 660074, Россия (E-mail: misjul@akadem.ru)*

Соединения с общей формулой $A^1_3M^{IV}F_7$ ($A^1 = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Tl}, \text{NH}_4$; $M^{IV} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Th}, \text{Zr}, \text{Ge}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Hf}, \text{U}, \text{Pb}, \text{Sn}$) условно можно разделить на две группы. К первой относятся соединения с координацией иона M^{IV} равной 7, 8 или 9 [1-10]. Ко второй группе относятся соединения содержащие октаэдр $M^{IV}F_6$ [11-15], в которой седьмой ион F формирует группу A^1F . В итоге формула соединения имеет вид $A_2MF_6 \cdot AF$. Большинство соединений второй группы кристаллизуются в пространственной симметрии $R4/m\bar{3}m$ [11, 13], за исключением $(\text{NH}_4)_2\text{PbF}_6 \cdot (\text{NH}_4)F$ [12] и $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6 \cdot (\text{NH}_4)F$ [14], пространственная группа которых при комнатной температуре $R\bar{3}m$. Однако, соединение $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot (\text{NH}_4)F$ кристаллизуется в группе $R4/m\bar{3}c$ [16]. Установлено при помощи ISOTROPY [17], что $R4/m\bar{3}m$ и $R4/m\bar{3}c$ являются подгруппами $R\bar{3}m$ и возможен фазовый переход (ФП) между указанными подгруппами.

Исследование теплоемкости показало, что $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ имеет два ФП при $T_1 = 357.8(5)$ К и $T_2 = 291.6(5)$ К. Большие значения изменений энтропии $\Delta S_1 = 9.2$ Дж/моль \times К, $\Delta S_2 = 22.7$ Дж/моль \times К позволяют предположить значительную перестройку структуры при ФП. Однако структуры ни в одной из этих фаз не были определены.

Итак, задача нашей работы заключалась в определении структур всех фаз кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$. При этом предполагалось решить структуру фазы при $T = 296$ К по монокристальному рентгенодифракционному эксперименту, а остальные по порошковому эксперименту из-за хаотического растрескивания монокристаллов при ФП.

В результате экспериментов надежно установлена структура исходной фазы при комнатной температуре ($R4/m\bar{3}c$, $a=11.9597(19)$, $c=11.6747(19)$ Å, $Z=8$, $R_B=4.80\%$) и структура самой низкотемпературной фазы ($R\bar{3}m$, $a=11.7829(2)$ Å, $Z=8$, $R_B=3.96\%$). Хотя структуры высокотемпературных фаз установить не удалось, но анализ трансформации их рентгенограмм позволил нам предположить возможную схему переходов: $R\bar{3}m \rightarrow R4/m\bar{3}m \rightarrow R4/m\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$.

Рассмотрение полученных структур дал неожиданный результат. При комнатной температуре структура относится к тетрагональной сим-

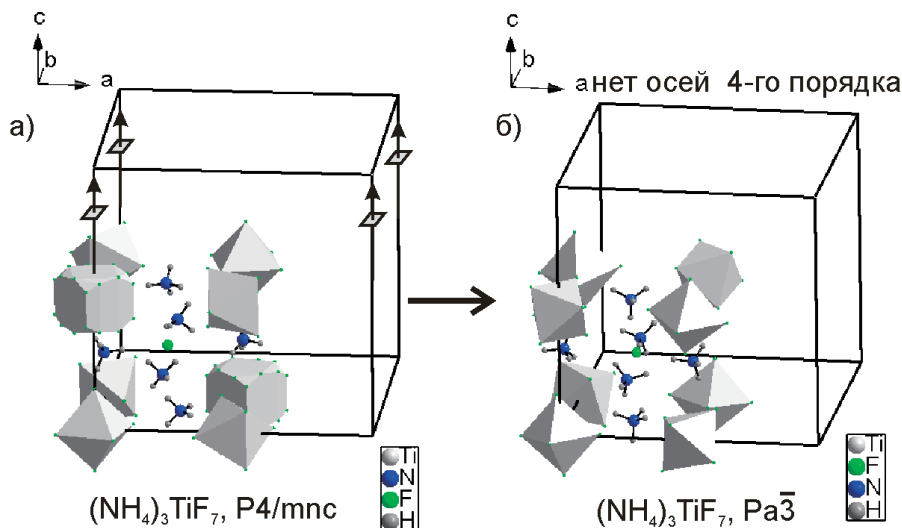


Рис.1. Структура формульной единицы соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ при а) $T = 296$ К; б) $T = 143$ К.

метрии, то есть существует ось 4-го порядка, из-за которой один из трех независимых октаэдров TiF_6 разупорядочен как минимум по 4 положениям (Рис.1). После ФП с понижением температуры при $T_2 = 291.6$ К ось симметрии 4-го порядка исчезает, и октаэдр полностью упорядочивается. При этом происходит существенная реориентация других октаэдров, что вызывает появление четырех осей 3-го порядка, то есть реализуется кубическая симметрия (Рис.1). А разрыв и образование новых водородных связей позволяет отнести переход к реконструктивному типу.

1. Penneman R. A., Ryan R. R., Kressin I. K. *Acta Cryst. B.* **27**, 2279 (1971).
2. Hurst H. J., Taylor J.C. *Acta Cryst. B.* **26**, 417–421 (1970).
3. Hoppe R., Roedder K. M. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **313**, 154–160 (1961).
4. Hoppe R., Roedder K. M. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **312**, 277–281 (1961).
5. Granzin J., Saalfeld H. *Z. Für Krist.* **183**, 71–76 (1988).
6. Tomaszewski P. E. *Phase Transitions.* **38**, 127–220 (1992).
7. Harris L. A. *Acta Crystallogr.* **12**, 172 (1959).
8. Zachariasen W. H. *Acta Crystallogr.* **1**, 265–268 (1948).
9. Cousson A., Pagès M., Chevalier R. *Acta Cryst. B.* **34**, 1776–1778 (1978).
10. Gaumet V., Ghozzi M., Avignand D. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 893–905 (1995).
11. Plitzko C., Meyer G. *Z. Für Krist. New Cryst. Struct.* **213**, 475 (1998).
12. Reusch U., Schweda E. *Mater. Sci. Forum.* **378**, 326–330 (2001).
13. Hoard J. L., Williams M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 633–637 (1942).
14. Plitzko C., Meyer G. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1347–1348 (1997).
15. Hofmann B. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **458**, 151–162 (1979).
16. Vasiliev A., Laptash, N. *Inst. of Physics Krasnoyarsk, ICDD* (2003).
17. Stokes H. T., Hatch D. M. *ISOTROPY*, stokes.byu.edu/isotropy.html (2007)

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $(NR_4)_2MeX_4$

Павлов С.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Россия (E-mail: swcusp@mail.ru)*

Экспериментальные исследования кристаллов семейства $(NR_4)_2MeX_4$ ($R=CH_3, C_2H_5, Me=Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, X=Cl, Br, F$) показали, что у некоторых из них наблюдается последовательность температурных фазовых переходов (ФП). Природа этих ФП в литературе трактуется по-разному: одни авторы считают, что это переходы в несоразмерную фазу, другие предполагают наличие изоморфных фазовых переходов [1]. Цель данной работы – построение и исследование феноменологической модели последовательности ФП в кристаллах $(NR_4)_2MeX_4$, а также сопоставление полученных теоретических температурных зависимостей аномалий физических свойств вблизи ФП с экспериментальными результатами.

Кристаллы $(NR_4)_2MeX_4$, в частности $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$, испытывают несобственный сегнетоэластический ФП из тетрагональной в орторомбическую фазу. При этом пространственная группа меняется от $R4_2/nmc$ до $Rnna$ с удвоением объема элементарной ячейки [1]. Теоретико-групповой анализ показывает, что ФП индуцируется по неприводимому представлению группы $R4_2/nmc$ со звездой волнового вектора $\mathbf{k}_{18}=(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/2$, где \mathbf{b}_i – вектора обратной решетки. Таким образом, параметр порядка в феноменологической модели двухкомпонентный и его симметрия соответствует L-группе C_{4v} ($B8\alpha$ в обозначениях Ю.М.Гуфана [2]). Целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) этой L-группы содержит два инварианта: $I_1=\eta_1^2+\eta_2^2$ и $I_2=\eta_1^2\eta_2^2$. Не конкретизируя вида термодинамического потенциала, можно сказать, что модель с данным ЦРБИ описывает кроме высокотемпературной фазы (0,0) три низкосимметричных фазы: 1. $r(\eta,0)$; 2. (η, η) ; 3. (η_1, η_2) . Построение и анализ структурно устойчивых моделей методами теории особенностей (теории катастроф) с использованием эквивалентных векторных полей [3] показывает, что модели, содержащие члены вплоть до 10-й степени параметра порядка не описывают последовательности фазовых переходов, наблюдаемых в эксперименте [1], и для описания температурных зависимостей термодинамических свойств необходимо использовать модель, по крайней мере, 14-й степени. Такая модель имеет вид

$$\Phi = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + a_5 I_1^5 + a_6 I_1^6 + a_7 I_1^7 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + b_3 I_2^3 + c_1 I_1 I_2 + c_2 I_1^2 I_2 + c_3 I_1^3 I_2,$$

где $a_1 = a_1 \varphi(T - T_0)$, $a_7 > 0$, $c_3 > 0$, по условию глобальной минимальности, остальные коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными. Фазовые переходы из фазы (0,0) в фазы $(\eta,0)$ и (η,η) можно исследовать, используя метод эффективного потенциала [2]. Анализ фазовой диаграммы модели показывает наличие двух критических точек

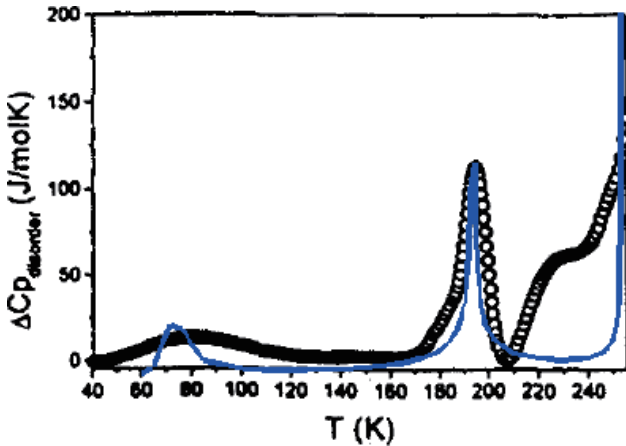


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости в кристалле $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$. Точки – экспериментальные данные работы [1], теоретическая кривая рассчитана по модели.

изоморфных фазовых переходов. Если термодинамический путь проходит вблизи этих точек, на температурных кривых физических свойств помимо аномалий, обусловленных структурным ФП 1-го рода, появляются аномалии, характерные для закритического поведения. Так, на температурной зависимости теплоемкости в $[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$ кроме структурного фазового перехода при 258 К наблюдаются две низкотемпературные аномалии при температурах 195 К и 75 К (см. рис.1). Эти аномалии в рамках рассматриваемой модели могут быть интерпретированы как результат прохождения термодинамического пути на фазовой диаграмме вблизи линий изоморфных ФП. Аналогичные аномалии наблюдаются для температурных зависимостей других физических свойств (энтропии, диэлектрической проницаемости), а также в кристаллах $[N(C_2H_5)_4]_2MnCl_4$ [4].

Таким образом, в некоторых кристаллах группы $(NR_4)_2MeX_4$ в низкотемпературной фазе, предположительно, наблюдаются две закритические аномалии изоморфных ФП.

1. Drulis M., Liber A. *Ferroelectric Letters*, **27**, 91 (2000).
2. Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. (1982) – с. 84.
3. Павлов С. В. Методы теории катастроф в исследовании фазовых переходов. (1993) – с. 44.
4. Cizman A., Poprawski R., Sieradzki A. *Ferroelectrics*, **363:1**, 209 (2008).

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭЛЬПАСОЛИТАХ Rb_2KHoF_6 И $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$

Мисюль С.В.¹, Молокеев М.С.², Сафонов И.Н.¹

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия

(E-mail: isaf21@yandex.ru)

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

(E-mail: msmolokeev@mail.ru)

Кристаллы со структурой эльпасолита нередко претерпевают фазовые переходы (ФП), в ходе которых у них появляются новые свойства.

Описать такие свойства и их связь с искажениями структуры вблизи точки ФП, определить и охарактеризовать диссимметричные фазы можно вполне удовлетворительно при помощи феноменологической теории Ландау.

Соединения Rb_2KHoF_6 и $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ являются типичными представителями эльпасолитоподобных соединений. В высокосимметричной фазе принадлежат пространственной группе $Fm\bar{3}m$ [1, 2]. Симметрия самой низкотемпературной фазы в обоих соединениях $P2_1/n$. Причем в кристалле $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ наблюдаются две промежуточные фазы $I4/m$ и $I2/m$ [1, 2]. Структуры кубической $Fm\bar{3}m$ и моноклинной $P2_1/n$ фаз в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ определены в недавней работе [3].

Задача данного исследования заключалась в определении структур кубической и моноклинной фаз кристалла Rb_2KHoF_6 и проведении термодинамического описания последовательности ФП в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ и Rb_2KHoF_6 .

На основе рентгеновских данных, полученных на порошковом дифрактометре, уточнены структуры исходной кубической и моноклинной фаз кристалла Rb_2KHoF_6 (рис.1). Для выяснения роли различных параметров в изменении структурных характеристик в ходе ФП рентгеновские данные для кристалла Rb_2KHoF_6 получены в широком диапазоне температур.

Описание термодинамических характеристик проводится в соответствии с феноменологической теорией ФП Ландау. Так как ФП в рассматриваемых кристаллах в моноклинную фазу $P2_1/n$ проходят первым родом [1–3], то при построении термодинамического потенциала необходимо учитывать члены как минимум до 6-й степени разложения по параметрам порядка. Ранее [1–3] было показано, что ведущие (критические) искажения в эльпасолитах являются ротационные искажения типа φ и ψ , связанные с феноменологическими параметрами, преобразующимися по представлениям Γ_4^+ и X_4^+ группы $Fm\bar{3}m$.

Итак, выбранный потенциал инвариантен относительно представлений Γ_4^+ и X_4^+ , зависит от двух трехкомпонентных параметров порядка $(\varphi_1\varphi_2\varphi_3)$ и $(\psi_1\psi_2\psi_3)$, соответственно, и имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi = & \alpha_1 I_1(\varphi) + \alpha_2 I_1^2(\varphi) + \alpha_3 I_2(\varphi) + \alpha_4 I_1^3(\varphi) + \alpha_5 I_1(\varphi) I_2(\varphi) + \alpha_6 I_3(\varphi) + \\ & + \beta_1 I_1(\psi) + \beta_2 I_1^2(\psi) + \beta_3 I_2(\psi) + \beta_4 I_1^3(\psi) + \beta_5 I_2(\psi) I_1(\psi) + \beta_6 I_3(\psi) + \\ & + \gamma_1 I_1(\varphi) I_1(\psi) + \gamma_2 I_4(\varphi, \psi) + \gamma_3 I_1^2(\varphi) I_1(\psi) + \gamma_4 I_2(\varphi) I_1^2(\psi) + \gamma_5 I_4(\varphi, \psi) I_1(\varphi) + \\ & + \gamma_6 I_5(\varphi, \psi) + \gamma_7 I_1(\varphi) I_1^2(\psi) + \gamma_8 I_4(\varphi, \psi) I_1^2(\psi) + \gamma_9 I_2(\psi) I_1(\varphi) + \gamma_0 I_5(\psi, \varphi), \end{aligned}$$

$$\text{где } I_1(\varphi) = \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2, \quad I_2(\varphi) = \sum_{i < j} \varphi_i \varphi_j, \quad I_3(\varphi) = \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2, \quad I_4(\varphi, \psi) = \varphi_1^2 \psi_2^2 + \varphi_2^2 \psi_1^2 + \varphi_3^2 \psi_3^2,$$

$$I_5(\varphi, \psi) = \varphi_1^4 \psi_1^2 + \varphi_1^4 \psi_3^2 + \varphi_2^4 \psi_2^2 + \varphi_2^4 \psi_3^2 + \varphi_3^4 \psi_1^2 + \varphi_3^4 \psi_2^2.$$

Подобный потенциал был проанализирован в работе [4], где рассматривались ФП ротационного типа в перовскитах. В настоящей работе, по сравнению с [4], получены новые соотношения между коэффициентами потенциала и построены диаграммы фазовых состояний, поясняющие последовательности ФП в рассматриваемых кристаллах.

1. Горев М.В., Искорнев И.М., Кот Л.А., Мисюль С.В., Флеров И.Н. ФТТ. **27**, 1723–1729 (1985).
2. Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Misjul S.V. Phys. stat. sol. (a). **104**, 545–548 (1987).
3. Мисюль С.В., Молокеев М.С., Осокина Л.В., Сафонов И.Н. Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. **5**, № 4, 566–575 (2012).
4. Ивлиев М.П. Кристаллография. **47**, № 6, 1065–1071(2002).

СТРУКТУРА КЕРАМИК BiFeO_3 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ.

*Хасбулатов С.В., Титов С.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А.,
Шабанов В.М., Алёшин В.А., Резниченко Л.А.*

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия (E-mail: said_yahaevich@mail.ru)

Феррит висмута – BiFeO_3 (BFO), сегнетомагнетик с высокими температурами Кюри (1123К) и антиферромагнитной точки Нееля (643К), является перспективной основой для создания высокоэффективных магнитоэлектрических материалов. Разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры считается возможным при частичном замещении в кристаллической структуре ионов висмута ионами редкоземельных элементов. Анализ публикаций на тему структурных исследований твердых растворов (ТР) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ показывает, что нет единого мнения по поводу последовательности структурных фазовых переходов и интервалов существования различных фаз, особенно в области, близкой к BFO. Общим мнением является лишь то, что ромбоэдрическая (Рэ) фаза переходит, как правило, в ромбическую (Р) фазу. Но концентрация La, при которой происходит этот переход у разных исследователей сильно отличается. В предпринятых нами ранее панорамных [1] исследованиях модифицирования керамик BFO лантаном Рэ фаза наблюдалась для $0,05 \leq x \leq 0,20$. При этом поведение мультифрактальных параметров микроструктуры в интервале $0,10 \leq x \leq 0,15$ указывало на наличие процессов фазовой либо мезоструктурной реорганизации к керамическом объекте. Целью данного исследования было выявление закономерностей изменения структуры ТР BFO при их модифицировании.

Образцы ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, для $0,00 \leq x \leq 0,20$ с малым концентрационным шагом – $\Delta x = 0,025$ и $\Delta x = 0,010$ (в интервале $0,09 \leq x \leq 0,15$). были изготовлены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием. Режимы спекания выбирались такими, при которых плотность керамических образцов была максимальной – в интервале $0 \leq x \leq 0,1$ – 910 °С, в интервале $0,11 \leq x \leq 0,20$ – 930 °С, выдержка в обоих случаях составляла 2ч. Рентгеноструктурные исследования проводились

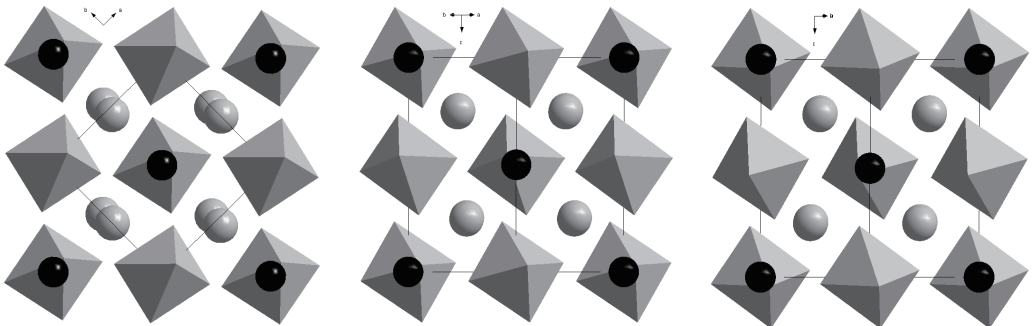


Рис. 1. Проекция структуры моноклинной фазы кристалла Rb_2KHoF_6 при $T = 133 \text{ K}$. Черные шары – К, серые – Rb, в вершинах октаэдров Cl, в центре октаэдров – Ho. Искривление вида ффш.

на дифрактометре ДРОН-3 (Co_{Ka} -излучение). Исследовались объемные и измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Зерна керамик наблюдались на оптическом микроскопе отраженного света с увеличением от 200 до 1050. Выявление микроструктуры производилось термическим травлением. По изображению сетки межзеренных границ проводился расчет мультифрактальных параметров по методике [2]. Рассчитаны мультифрактальные спектры $f_{(\alpha(q))}$ и спектры размерностей (энтропий) Реньи D_q , параметры однородности меры носителя f_{∞} и упорядоченности Δ_{∞} в диапазоне степеней от -40 до $+40$.

Рентгенофазовый анализ показал, что беспримесные образцы получены только для концентраций $\text{La } x \geq 0.11$, в остальных образцах присутствовали стандартные соединения: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, интенсивность сильных линий которых не превышала 3 ± 7 %. Примеси хорошо видны и при анализе микроструктуры. Начиная с $x=0.075$ появляются признаки второй фазы – слабый максимум рядом с линией 200 со стороны больших углов θ . При $x=0.09$ этот пик размывается. Такая периодичность – появление четкого пика и его размытие – сохраняется вплоть до $x=0.20$. При $x = 0.09$ резко увеличивается $\Delta d/d$ и с ростом x изменяется скачкообразно, с уменьшением амплитуды. При этом наблюдается изменение профилей линий 220 и 111 в виде размытия, либо в виде появления максимумов у основания линий, свидетельствующих о модуляции структуры. Поскольку кроме дополнительного пика рядом с линией 200, других линий новой фазы не выявлено, мы предполагаем, что фаза имеет ромбическую симметрию типа GdFeO_3 с параметром перовскитной ячейки $\bar{a} \approx 3.934 \text{ \AA}$. Параметр мультифрактальной однородности f_{∞} так же обнаруживает периодичность в области $0.09 \leq x \leq 0.15$. Зависимости плотностей $\rho_{\text{эксп}}(x)$ и $\rho_{\text{отн}}(x)$ в интервале $0.05 < x < 0.20$ имеют широкий двойной максимум, что обычно наблюдаются в области морфотропного фазового перехода. Таким образом, появление второй фазы с ростом x имеет характер периодически повторяющегося распада ТР с меньшим содержанием La с образованием распределенных в матрице нанообластей новой фазы. Этот процесс начинается уже при $x = 0.075$ и продолжается вплоть до $x = 0.15$. При дальнейшем увеличении x области новой фазы увеличиваются за счет слияния ее соседних нанообластей. Обнаруженная последовательность фазовых преобразований при изменении концентрации La и условий получения керамик позволит оптимизировать поиск составов для разработки сегнетомагнитных материалов с требуемыми диэлектрическими и магнитными характеристиками.

1. Титов С.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Шабанов В.М., Титов В.В., Алешин В.А., Резниченко Л.А. Иерархически организованные системы живой и неживой природы: Материалы международной конференции (9-13 сентября 2013г., Томск, Россия).-Томск:ИФПМ СО РАН, с. 353-356 (2013)
2. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». (2001).116с.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

СЕКЦИЯ 1

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ KDP В РАМКАХ КЛАСТЕРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ С УЧЁТОМ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ПРОТОНОВ

Абалмасов В.А.

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: abalmassov@iae.nsk.su)*

Кристалл KN_2PO_4 (KDP) на сегодняшний день считается одним из самых изученных сегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрический фазовый переход в этом кристалле сопровождается упорядочением протонов в двухминимумном потенциале водородной связи и одновременным смещением тяжёлых ионов вдоль сегнетоэлектрической оси. Параметры фазового перехода в KDP существенно зависят от дейтерирования. Согласно общепринятой теории Р. Блинца [1] изотопический эффект по критической температуре T_c обусловлен туннелированием протонов между двумя минимумами потенциала на водородной связи. Однако, как выяснилось, при дейтерировании увеличивается расстояние между минимумами потенциала (эффект Убелоды), а значит, возрастает эффективный дипольный момент псевдоспина, сопоставляемого каждой водородной связи, что также является причиной существенного увеличения критической температуры [2]. В связи с этим развивается альтернативная теория, в которой не рассматривается туннелирование протонов, а причиной фазового перехода считается упорядочение дипольных моментов тетраэдров PO_4 [3].

Необходимо отметить, что помимо изотопического эффекта по критической температуре в кристалле KDP существует большой изотопический эффект по скачку поляризации при фазовом переходе σ_c , по величине критического электрического поля E_{cr} (при котором исчезает σ_c), по зависимости от давления p производной dT_c/dp , по давлению насыщения p_s (при котором исчезает сам фазовый переход), по параметрам трикритической точки p_{tr} и T_{tr} (в которой фазовый переход первого рода становится переходом второго рода). Если принять, 1) что расстояние между положениями протона на водородной связи δ_H меньше соответствующего расстояния для дейтрона δ_D в d раз, $\delta_H = d\delta_D$, 2) выполняется соотношение на параметры псевдоспиновой модели $(\epsilon, \omega, \gamma)_H = d^2 (\epsilon, \omega, \gamma)_D$, 3) прямой эффект туннелирования протонов отсутствует, $\Gamma=0$, то из вида свободной энергии в псевдоспиновой модели следует, что $T_c^H = d^2 T_c^D$, $\sigma_c^H = \sigma_c^D$, $E_{cr}^H = d E_{cr}^D$. При значении $d \approx 0.8$ этого почти достаточно, чтобы объяснить изотопический эффект по T_c , но совершенно недостаточно для объяснения изотопического эффекта по σ_c и E_{cr} .

В предыдущей работе [4] мы показали, что изотопический эффект по E_{cr} ($E_{cr}^H/E_{cr}^D \approx 0.026$) хорошо описывается в рамках псевдоспиновой модели в кластерном приближении с учётом туннелирования протонов и для $E_{cr} = 18.3$ кВ/м в KDP нашли соответствующие параметры $d=0,7997$ и $\Gamma=84.75$ К.

В данной работе, по-видимому впервые, мы находим параметры трикритической точки в кристалле KDP в рамках псевдоспиновой модели в кластерном приближении с учётом туннелирования протонов, имея в виду, что значения параметров d и Γ меняются с давлением [5]. Сама трикритическая точка определяется из равенства нулю коэффициентов $A(p, T)$ и $B(p, T)$ ряда Ландау $F = F^0 + A\sigma^2/2 + B\sigma^4/4 + \dots$, для нахождения которых мы используем способ, описанный в работе [6]. График зависимости этих коэффициентов от температуры для значений давления $p = 0$ и $p_{tr} = 2.4$ кбар изображён на рис. 1. Полученные нами параметры трикритической точки $p_{tr} = 2.4$ кбар, $T_{tr} = 115$ К согласуются с экспериментальными данными [7].

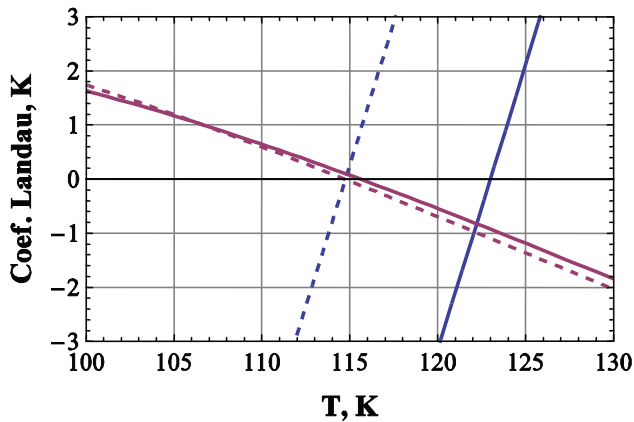


Рис. 1. Зависимость коэффициентов Ландау (A – синий, B – сиреневый) от температуры

при давлении $p = 0$ – сплошная линия, $p = 2.4$ кбар – пунктир

1. R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids **13**, 204 (1960).
2. M. Ichikawa, K. Motida, N. Yamada, Pys. Rev. B **36**, 874 (1987).
3. D. Merunka, B. Rakvin, Phys. Rev. B **76**, 140101 (2007).
4. Абалмасов В. А., Известия РАН, серия Физическая **77**, 1117 (2013).
5. S. Torstveit. Phys. Rev. B **20**, 4431 (1979).
6. Абалмасов В. А., Юрков А. С., ФТТ **54**, 924 (2012).
7. V. H. Schmidt, A. B. Western, A. G. Baker, Phys. Rev. Lett. **37**, 839 (1976).

БИНАРНАЯ СИСТЕМА (Pb_{1-α₁-α₂} Sr_{α₁} Ba_{α₂})TiO₃: ПРИЧИНЫ ПОСТОЯНСТВА ПАРАМЕТРА *c* В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЦТС– СИСТЕМЫ

Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: vortexblow@gmail.com)*

При исследовании системы твёрдых растворов (ТР) PbTi_xZr_{1-x}O₃ (ЦТС) методом порошковой рентгеновской дифракции в интервале $0 \leq x \leq 1$ нами установлено, что во всём концентрационном интервале существования тетрагональной (*T*) фазы параметр ячейки *c* остаётся постоянным. Предлагается следующее объяснение наблюдаемому. Среди титанатов щелочных металлов, кадмия и свинца средний параметр приведенной перовскитной ячейки $\tilde{a}_{\text{эксп.}}$ последнего заметно отличается от $\tilde{a}_{\text{расч.}}$, рассчитанного по формуле, описывающей идеальную структуру перовскита [1]: $\tilde{a} = (n_A L_{AO} \sqrt{2 + n_B L_{BO}^2}) / (n_A + n_B)$ (1), где n_A, n_B – валентности катионов *A* и *B*, соответственно, L_{AO} и L_{BO} – ненапряженные *A*-O и *B*-O – расстояния. При этом расхождение имеет место как для монокристаллов, так и для керамик, а величина и знак разности $\tilde{a} = \tilde{a}_{\text{эксп.}} - \tilde{a}_{\text{расч.}}$ зависят от метода определения L_{AO} и L_{BO} в соответствии с [1] или [2] (как сумма соответствующих ионных радиусов). Очевидно, что несовпадение $\tilde{a}_{\text{эксп.}}$ и $\tilde{a}_{\text{расч.}}$ в титанате свинца (ТС) – результат отклонения кристаллической решетки от идеальной. Причиной этого являются нарушения кристаллохимического состава, обусловленные особенностями свойств компонентов ТС и проявляющиеся в процессе получения конечного продукта. В [3] рентгенографически и методом EXAFS-спектроскопии нами установлено, что в PbTiO₃ присутствует Pb⁴⁺, количество которого зависит от условий получения (максимальное количество Pb⁴⁺ составляет ≈ 6 ат. %). Кроме того, особенности структуры PbTiO₃, связанные с наличием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), допускают возможность размещения некоторого количества Pb²⁺ в *B* – подрешетке (максимальное количество Pb²⁺ в *B* – подрешетке равно ~2.5 ат. %). Таким образом, по своему строению ТС напоминает внутренний ТР или автоизоморфное вещество [2], состав которого можно описать формулой Pb_{1-x}[Ti_{1-(x₂+x₃)}Pb_{x₂}⁴⁺Pb_{x₃}²⁺]_{3-y}O_{3-y} (2). Здесь $x = x_1 + x_2 + x_3$ – отклонение от стехиометрии по PbO; x_1 – потеря PbO в результате испарения из-за летучести; x_2 – доля Pb⁴⁺, встроившегося в *B* – подрешетку (в результате окисления Pb²⁺); x_3 – доля Pb²⁺, встроившегося в *B* подрешетку (благодаря наличию в структуре ПКС). (Следует также учесть, что, ввиду переменной валентности Ti, возможно присутствие кроме Ti⁴⁺ некоторого количества Ti³⁺).

Для подтверждения этого предположения было проведено исследование ТР состава (Pb_{1-α₁-α₂} Sr_{α₁} Ba_{α₂})TiO₃, в которых соотношение атомов

Sr и Ba подбирались таким образом, чтобы $\alpha_1 R_{Sr}^3 + \alpha_2 R_{Ba}^3 = (\alpha_1 + \alpha_2) R_{Pb}^3$. Расчёт проводился с использованием ионных радиусов по Шеннону [4], α_1 изменялся в пределах $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, α_2 – в пределах $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$. При таком замещении ионов Pb^{2+} ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} объём ячейки ГР не должны изменяться. ГР были получены по обычной керамической технологии при четырёх температурах спекания: (1470, 1490, 1510, 1530) К в зависимости от состава. Установлено, что при увеличении α_1 и α_2 объём ГР резко уменьшается, свидетельствуя о том, что ионы Pb^{2+} уходят не из регулярных позиций, а из кислородных октаэдров.

Полученные результаты подтверждают высказанное нами предположение о причине постоянства параметра c в системе ЦТС при изменении среднего ионного радиуса B катиона верно.

1. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев Кристаллография. Т.17. № 12. С.316-322. (1972).
2. Г.Б. Бокий Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ. – 126С. (1954).
3. С.В. Титов, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. Неорганические материалы. Т. 37. № 7. С.849– 856 (2001).
4. R.D. Shannon Acta Cryst. A. V. 32. № 5. PP. 751-767 (1976).

ФОТОТОКИ И ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В РЕЛАКСОРНОЙ КЕРАМИКЕ SBN-75 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЕТА

*Борманис К.¹, Бурханов А.И.², Лью Тхи Ньян³,
Медников С.В.³, Антонова М.¹*

¹ *Институт Физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия;
(E-mail: bormanis@cfi.lu.lv)*

² *Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, Россия*

³ *Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

Целью настоящей работы являлось исследование поведения кинетики фототока и инфранизкочастотного диэлектрического отклика в релаксорной керамике $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-75) при воздействии освещения как видимого, так и коротковолнового диапазона в области размытого фазового перехода (РФП). Данный состав, как в керамическом, так и в монокристаллическом виде имеет неоднородную структуру, когда сосуществуют полярная и неполярная фазы в широком температурном диапазоне, что и

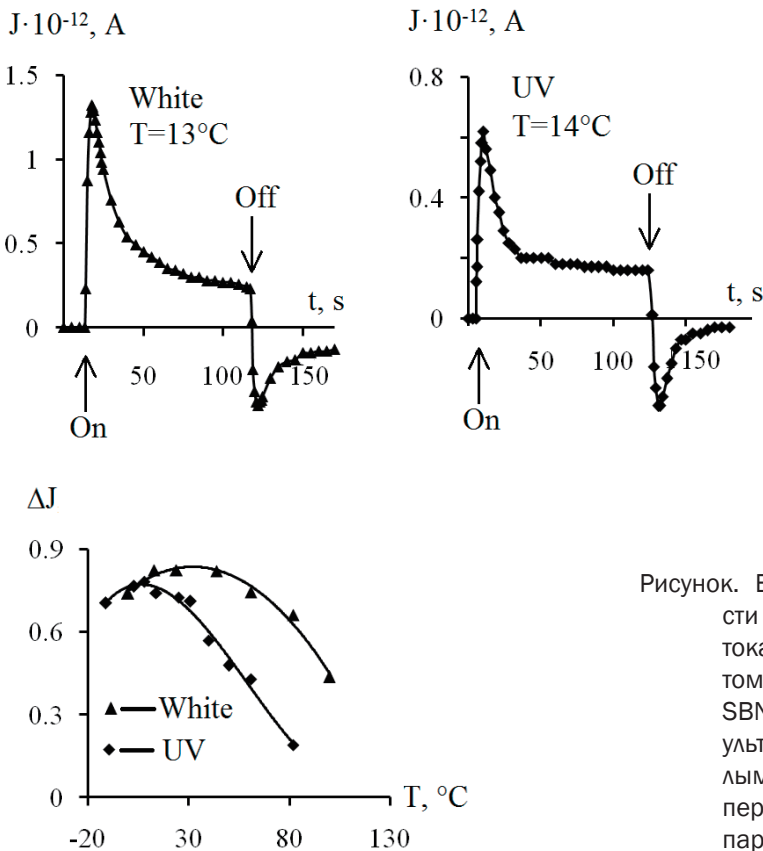


Рисунок. Временные зависимости фотоэлектрического тока $J(t)$ в короткозамкнутом образце керамики SBN-75 при освещении ультрафиолетовым и белым светом, а также температурные зависимости параметра $\Delta J(T)$ в SBN-75.

определяет высокую чувствительность этого материала на внешнее воздействие. При этом в керамическом виде, не исключается и присутствие другой (аморфной) фазы на границах зерен, что может вызывать отличие в поведение фотоотклика в керамике от кристалла.

Учитывая, что вклад в фототок может обуславливаться несколькими составляющими (пироток, образование объемного заряда, фотовольтаический ток за счет аномального фотовольтаического эффекта [1], процессы связанные с проводимостью [2]) в настоящей работе поведение фототока оценивалось по соотношению $\Delta J = (J_{max} - J_{st})/J_{max}$, где J_{max} – максимальное значение фототока и J_{st} – стационарные значения тока при окончании переходного процесса (при времени окончания быстрого спада тока – $t \sim 50-60$ с). Таким образом, данный параметр мог бы характеризовать относительные вклады отмеченных выше составляющих в широкой температурной области РФП в керамике SBN-75. На рисунке представлены временные зависимости фототока при воздействии ультрафиолетового (УФ) (400нм) и оптического диапазона (белый свет), а также температурные зависимости $\Delta J(T)$ как при УФ, так и при белом свете. Видно, что кинетика фототока имеет аналогичный вид как для кристалла (особенно при УФ [1]), а зависимости $\Delta J(T)$ проявляют немонотонный характер. При этом максимум $\Delta J(T)$ при освещении УФ существенно сдвигается к низким температурам. Данный результат, а также полученные в работе кинетические характеристики тока и инфранизкочастотного отклика при различных температурах обсуждаются в рамках влияния неравновесных носителей на процессы релаксации поляризации в области РФП, а также влияния дефектной структуры керамики.

1. Фридкин В.М. *Фотосегнетоэлектрики*. – М.: Наука, – 264 с. (1979)
2. Ярмаркин В.К., Гольцман Б.М и др. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT. ФТТ, **42**, вып. 3. – С. 511-516 (2000).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА ЦИРКОНАТА БАРИЯ

Гарбарз-Глос Б.¹, Бак В.², Будзиак А.³, Кайтокх Ц.¹,
Каллаев С.Н.⁴, Садыков С.А.⁵, Омаров З.М.⁴, Митаров Р.Г.⁵,
Антонова М.⁶, Борманис К.⁶

¹ Технологический Институт Педагогического Университета, Краков, Польша

² Институт Физики Педагогического Университета, Краков, Польша

³ Х. Ниеводницзански Институт Ядерной Физики ПАН, Краков, Польша

⁴ Институт физики Дагестанского Научного центра РАН, Махачкала, Россия

⁵ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

⁶ Институт Физики твердого тела Латвийского Университета, Рига, Латвия
(E-mail: bormanis@cfi.lu.lv)

Номинально чистый титанат бария BaTiO_3 в настоящее время достаточно полно изучен. Титанат цирконат бария $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ как в виде керамики, так и в виде тонких пленок, привлекает наше внимание потенциальными возможностями применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей, применения в фильтрах и в фазовращающих устройствах. Возможности работы этих материалов в высокочастотном диапазоне позволяют их использовать в системах наземной и космической связи, в системах GPS и в радиолокации.

Замещение в титанате бария Ti^{4+} на Zr^{4+} связано с особым изменением кристаллической структуры и свойств материала, что, в первую очередь, отражается на характер фазовых переходов. В $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, по мере возрастания концентрации Zr^{4+} , все три фазовые переходы размываются и сливаются в единое, где существенную роль играет тетрагонально-кубический переход.

Керамические образцы $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ для наших исследований изготовлены по методу твердофазных реакций из соответствующих оксидов и карбонатов. Структура и морфология синтезированных материалов контролировалась с использованием рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующего электронного микроскопа (SEM).

Диэлектрические измерения проведены в слабых полях в диапазоне частот 20 – 1 000 000 гц, используя криостат «BDS 1100» с системой регулировки температуры «QUATRO KRIO 4.0» и измеритель «Agilent 4284A» с «WINData 5.62» обработкой. Измерения проводились в режиме охлаждения от 500 К до 140 К по фиксированным точкам с шагом 5 К. Определена реальная и мнимая части проницаемости, изучена дисперсия поляризации. Частотные характеристики диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ подтверждают сегнетоэлектрический характер тетрагонально – кубического фазового перехода.

В рассматриваемой системе твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ изучены температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ и теплового расширения $\alpha(T)$. Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре «DSC 204 F1 Phoenix» фирмы NETZSCH (Германия). Тепловое расширение измерялось на кварцевом дилатометре дифференциального типа с оптической фиксацией размеров образца.

На зависимости $C(T)$ обнаружено отклонение от «кривой Дебая» – в области фазовых переходов проявляются аномальная (избыточная) часть теплоемкости, пропорциональная теплоте перехода.

На кривых температурной зависимости теплоемкости и теплового расширения наблюдаются ярко выраженные аномалии для BaTiO_3 , которые размываются по мере возрастания доли BaZrO_3 .

Изучена взаимосвязь аномальных отклонений при фазовых переходах на кривых $C(T)$, $\alpha(T)$ и $\epsilon(T)$. Установлено, что размывание аномальных экстремумов на температурных зависимостях теплофизических параметров $C(T)$ и $\alpha(T)$, по сравнению с проницаемостью $\epsilon(T)$, происходит при более низких концентрациях BaZrO_3 (т.е., фазовый переход быстрее размывается), и пиковая температура (характеризующая «точку» фазового перехода) ниже.

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ-РЕЛАКСОРЕ SBN-75

Гужаковская К.П.¹, Бурханов А.И.¹, Ивлева Л.И.²

¹Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, 400074, Россия (E-mail: burkhanov@inbox.ru, fiz1@mail.ru)

²Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова, Москва, 119991, Россия
(E-mail: ivleva@ran.gpi.ru)

В настоящей работе исследована температурная эволюция частных циклов петель поляризации ($E_{\max} < E_C$) для состава SBN-75+0.01at.%Cr, измеренных в квазистатическом режиме нагрева, на частоте 1 Гц и 10 Гц при воздействии освещения видимого диапазона от светодиода марки 5034W2C-DSA-A мощностью 0.15 мВт/см² перпендикулярно полярной оси кристалла.

Для оценки влияния освещения на значения поляризации P была введена величина, определяющая относительное изменение значений поляризации:

$$\Delta P_{\text{отн}} = [(P_{\text{осв}} - P_{\text{неосв}}) / P_{\text{max}}] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где максимальное значение поляризации P_{max} принималось как средняя величина $(P_{\text{осв}} + P_{\text{неосв}}) / 2$ при данной температуре. Рис. 1 иллюстрирует амплитудную зависимость $\Delta P_{\text{отн}}(E)$ при различных температурах. Видно, что при $T = T_m$ – температура максимума диэлектрической проницаемости

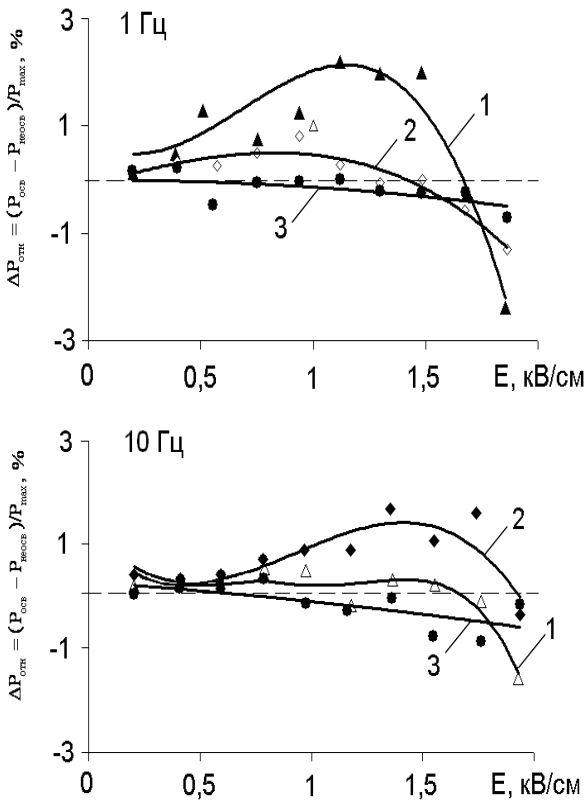


Рис. 1. Зависимость относительного изменения поляризации от амплитуды измерительного поля $\Delta P_{\text{отн}}(E)$ для различных температур на 1 Гц: 1) 23°C; 2) 36°C; 3) 50°C и на 10 Гц: 1) 28°C; 2) 32°C; 3) 50°C.

(для данного образца $T_m \approx 50^\circ\text{C}$ при частоте 1 кГц) значения $\Delta P_{\text{отн}}$ колеблются вблизи нуля. При $T < T_m$ выделяется область полей, при которых появляется максимум $\Delta P_{\text{отн}}(E)$. При этом положение максимума зависит от частоты: чем больше частота, тем больше величина поля E .

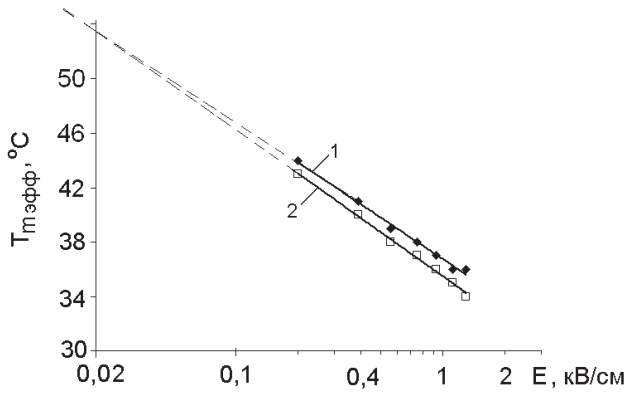


Рис. 2. Зависимость температуры максимума $T_{m_эфф}$ эффективной диэлектрической проницаемости от амплитуды приложенного поля E : 1 – без освещения; 2 – при освещении.

Известно, что в случае релаксоров влияние поля особенно сильно зависит как от температуры, так и от частоты, что связано с неоднородностью полярной фазы – сосуществование полярных нанообластей и неполярной фазы в области размытого фазового перехода. Таким образом, поведение $\Delta P_{\text{отн}}(E)$ указывает на то, что в кристалле $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$, несмотря на существенное размытие фазового перехода, мы также имеем дело с фотосегнетоэлектрическими явлениями, как и в случае с «классическими» СЭ типа BaTiO_3 , когда заметное влияние освещения проявляется лишь при $T < T_c$.

В работе установлено, что характерное для релаксоров понижение температуры $T_{m_эфф}$, соответствующей максимуму эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{эфф}(T)$, с ростом амплитуды E увеличивается при освещении образца. Зависимость $T_{m_эфф}(E)$ для неосвещенного и освещенного образца представлена на рис. 2, из которого следует, что при освещении значения $T_{m_эфф}$ оказываются ниже, чем без освещения. При этом в обоих случаях понижение $T_{m_эфф}$ с ростом E достаточно хорошо подчиняется логарифмической зависимости:

$$T_{m_эфф}(E) = T_{m_0} - B \cdot \ln(E/E_0), \quad (2)$$

где E_0 – слабое измерительное поле, $T_{m_0} \approx 53^\circ\text{C}$ – экстраполированное (пунктирные линии) значение температуры максимума диэлектрической проницаемости для слабого измерительного поля, B – постоянная, характеризующая быстроту изменения $T_{m_эфф}$, значения которой в случае освещения больше ($B = 4.7$), чем для неосвещенного образца ($B = 4.4$).

Такое различие значений B приводит к тому, что при малых амплитудах поля E (пересечение пунктирных прямых $T_{m_эфф}(E)$), влияние освещения малой мощности на положении $T_{m_эфф}$ практически не обнаруживается.

Из приведенных в работе результатов следует, что в случае релаксоров максимальное воздействие света проявляется в области температур существования перехода от сегнетоэлектрической к релаксорной фазе.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3

Педько Б.Б.¹, Ефремова П.В.², Барабанова Е.В.³, Кузнецова Ю.В.⁴

*Тверской государственный университет, Тверь, 170002, Россия
(E-mail: ¹boris_pedko@mail.ru, ²p-efremova@yandex.ru, ³pechenkin_kat@mail.ru,
⁴kuznecova_y_v@mail.ru)*

Кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (НЛ) являются модельным материалом для оптоэлектронных устройств. С расширением применений этого соединения остается актуальным вопрос о контроле состояния доменной структуры кристаллов и ее реакции на различные внешние воздействия и технологические обработки.

В работе обобщены результаты исследований по влиянию на состояние поверхности кристаллов НЛ таких внешних воздействий, как нанесение проводящих покрытий на поверхность полярного среза, коронного разряда, облучения светом в области фоторефрактивной чувствительности, ИК-облучения ИАГ:Nd- лазером и воздействия пучком электронов растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Все эти воздействия сопровождаются появлением наведенного дву-преломления, которое, по мнению авторов, коррелирует с перераспределением поверхностного заряда, возникающего при термоактивации, инжекции либо при появлении проводящих слоев. Образование оптических картин во всех случаях можно соотнести с проявлением локального электрооптического эффекта, связанного с изменением потенциального рельефа из-за неоднородного распределения заряда. Изменение условий экранирования локальных участков, соответствующих областям воздействия, приводит к зарождению в них микродоменной структуры.

Появление фазовых оптических контрастов наблюдалось при нанесении проводящего покрытия на поверхность полярного среза НЛ с последующим нагревом (рис.1), локальном воздействии на поверхность кристаллов НЛ полем коронного разряда, облучении ИАГ:Nd- лазером (рис. 3) и светом ртутной лампы (рис. 2).

Зарождение микродоменов удалось зафиксировать в приэлектродных слоях кристаллов НЛ в месте локализации неоднородности электрического поля (рис. 5), в областях воздействия поля коронного разряда под остриём коронирующего электрода (рис. 4) и при ИК-облучении ИАГ:Nd- лазером (рис. 3).

Подтверждено, что воздействие пучка электронов РЭМ изменяет визуализируемую этим методом картину доменной структуры НЛ (рис. 6). Предварительное воздействие пучка электронов РЭМ приводит к дополнительной возможности выявления доменов в кристаллах НЛ методом АСМ. После обработки поверхности НЛ пучком электронов методом пьезоотклика АСМ удалось наблюдать доменную и дефектную структуру (рис. 7б), которая ранее этим методом не выявлялась (рис. 7а).

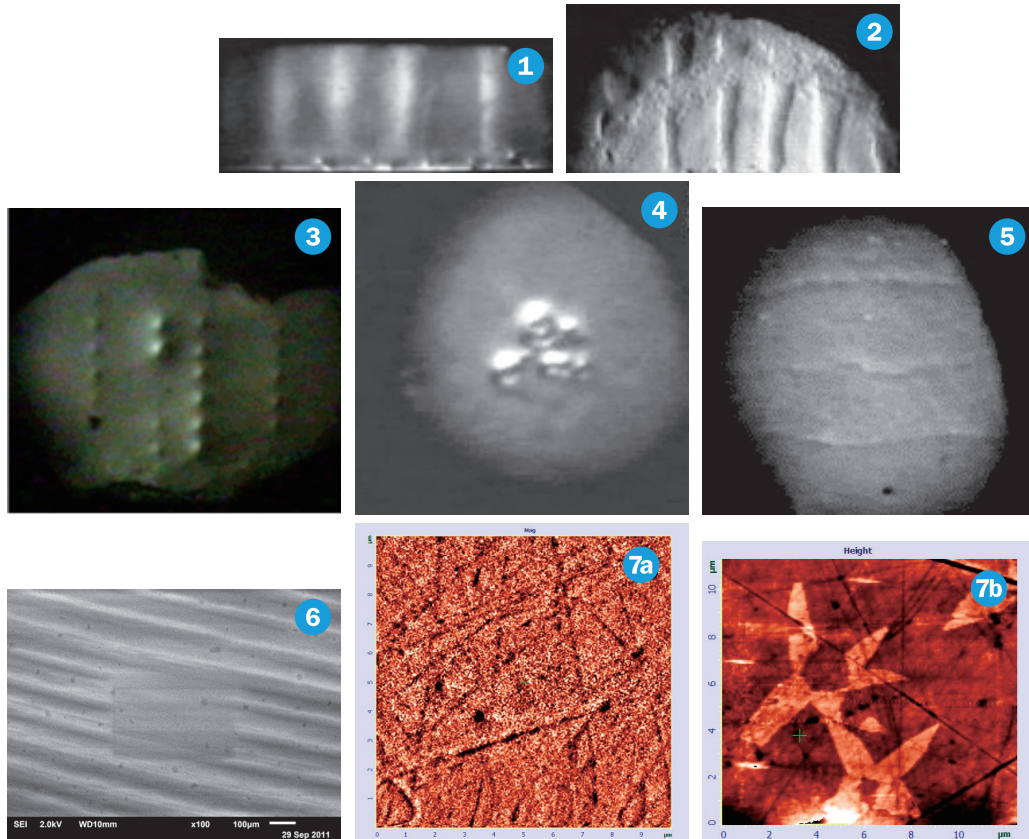


Рис. 1. Оптическое изображение, сформированное нанесенной проводящей маской с последующей термообработкой. LiNbO_3 , Z-срез

Рис. 2. Оптическое изображение, сформированное облучением УФ поверхности с непрозрачной маской. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at}\% \text{Mn}$, Z-срез

Рис. 3. Оптическое изображение, сформированное воздействием импульсного излучения ИАГ лазера. $\text{LiNbO}_3 + 0,1 \text{at}\% \text{Fe}$, Z-срез. Видимое поле: $1,5 \times 1,5 \text{cm}^2$

Рис. 4. Микродоменная структура в области локализации коронирующего электрода. Видимое поле $500 \times 500 \text{ мкм}^2$

Рис. 5. Цепочки микродоменов, выявляемые в кристаллах $\text{LiNbO}_3 + 8 \text{ mol.}\% \text{Zn}$ после нанесения электродов в виде полос, нагрева и удаления электродов.

Рис. 6. $\text{LiNbO}_3 + 0,1 \text{at}\% \text{Cr}$ (x-срез), метод РЭМ после воздействия электронным пучком (фигура в виде прямоугольника) при ускоряющем напряжении 2кВ, время воздействия 2 мин. Масштаб 100 мкм указан на изображении

Рис. 7. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at}\% \text{Ti}$ (z-срез), метод пьезоотклика (PFM) АСМ до воздействия (а) и после воздействия (б) электронным пучком при разности потенциалов 10 кВ в течение 10 мин. Видимое поле составляет: $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ (а); $12 \times 12 \text{ мкм}^2$ (б)

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. (1987) – 264 с.

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO_3

Педько Б.Б.¹, Ефремова П.В.²

*¹Тверской государственной университет, Тверь, 170002, Россия
(E-mail: ¹boris_pedko@mail.ru, ²p-efremova@yandex.ru)*

Широко известно, что кристаллы LiNbO_3 (НЛ) являются электрооптической средой, в которой возможно управление оптической неоднородностью. Эта наведенная оптическая неоднородность, как правило, обусловлена локальным электрооптическим эффектом, связанным с наличием внутренних электрических полей. Причинами возникновения таких полей могут быть как внутренние факторы (поля на заряженных доменных стенках, поля ростовых структурных неоднородностей), так и внешние воздействия, связанные с перераспределением внутреннего объёмного заряда, который закрепляется на ловушках [2].

Внешние воздействия, связанные с поверхностным перераспределением заряда и локальных электрических полей, могут быть основой для методов записи оптических изображений с помощью модулированного наведённого двулучепреломления. В работе обобщены возможности таких воздействий, как нанесение проводящих покрытий в комплексе с термическими воздействиями, поле коронного разряда, воздействие луча электронного микроскопа и поля, создаваемого кантилевером АСМ-микроскопа.

Нами разработана методика восстановления картины распределения внутренних электрических полей в кристалле НЛ на основе модели Блистанова А.А. и Гераськина В.В. [3], в которой используется анализ растрового изображения, отображающего полученные и сформированные оптические картины (рис. 6).

Наиболее интересным является вопрос о природе заряда, принимающего участие в формировании оптических картин. Нами оптическими методами определялись энергии активации термоиндуцированных процессов, происходящих в кристалле НЛ при распаде сформированных оптических картин в процессе нагревания кристалла [4]. Полученные значения этих энергий хорошо согласуются со значениями энергий, измеренными при определении электропроводности НЛ. Обращает на себя внимание наличие энергий активации со значениями в диапазоне 0,1эВ и менее, что указывает на значительную роль поверхностной проводимости при формировании и распаде приповерхностных полей, ответственных за формирование фазовых контрастов.

Для практического применения указанных воздействий для формирования оптических изображений необходимо проведение исследований, направленных на уменьшение локальной области, способной к формированию оптических фазовых контрастов.

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. (1987) – 264 с.
2. F.S. Chen. J. Appl.Phys., 40, 3389 (1969).



Рис. 1. Оптическое изображение, сформированное нанесенной проводящей маской с последующей термообработкой. LiNbO_3 , Z-срез

Рис. 2. Оптическое изображение, сформированное облучением УФ поверхности с непрозрачной маской. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at\% Mn}$, Z-срез

Рис. 3. Оптическое изображение, сформированное нанесенной проводящей маской с последующей термообработкой. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at\% Mn}$, Z-срез

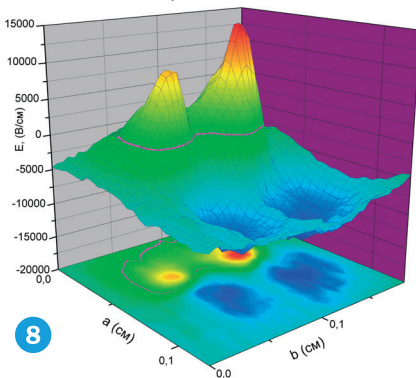
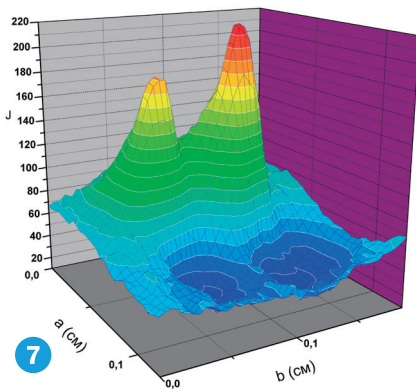
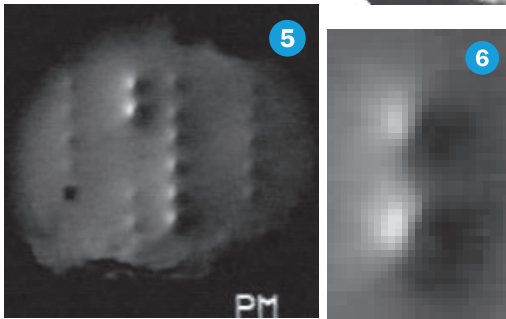
Рис. 4. «Оптический след» коронного разряда $U_{\text{КОР}}=5\text{кВ}$ на Z-срезе LiNbO_3

Рис. 5. Оптическое изображение, сформированное воздействием импульсного излучения ИАГ лазера. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at\% Mn}$, Z-срез

Рис. 6 . Оптическое изображение, сформированное воздействием импульсного излучения ИАГ лазера. $\text{LiNbO}_3 + 0,1\text{at\% Mn}$, Z-срез. Видимое поле $1\text{x}2\text{мм}^2$.

Рис. 7 (к рис. 6). Позиционная зависимость светопропускания J в условных единицах.

Рис. 8 (к рис. 6). Позиционная зависимость компоненты внутреннего электрического поля E_1



3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. (2000) – 432 с.
4. Зубреева А.А., Педько Б.Б. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 1, с. 66-69 (2005).

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛА TGS В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

*Овчинникова Г.И.¹, Полякова И.Ю.¹, Иванова Е.С.², Белугина Н.В.²,
Гайнутдинов Р.В.², Толстихина А.Л.²*

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Россия (E-mail: gio@physics.msu.ru)*

²*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, 119333, Россия (E-mail: alla@ns.crys.ras.ru)*

В последние годы растет интерес к исследованию роли проводимости в предпереходных областях сегнетоэлектрических фазовых переходов [1, 2]. Если в первых работах на эту тему [2, 3] приходилось постулировать наличие ионной (суперионной) проводимости в сегнетоэлектриках, то в настоящее время можно измерить проводимость и даже обозначить области, в которых она имеет место [1]. В [3] температурная динамика микроволновых диэлектрических спектров сегнетовой соли была проанализирована в рамках модели разупорядочивающейся протонной подрешетки с изменением всего лишь параметра, характеризующего степень свободы протона на водородной связи [4]. В [2] эта же модель позволила описать особенности микроволновых спектров сегнетоэлектрика триглицинсульфата (TGS) в окрестности температуры фазового перехода. Однако до сих пор не существует единого подхода к анализу роли проводимости в диэлектрических спектрах сегнетоэлектриков.

В данной работе приводятся результаты комплексного исследования проводимости в сегнетоэлектрике TGS с помощью диэлектрических спектров в широком диапазоне частот и исследования доменной структуры методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Диэлектрические спектры, измеренные в окрестности температуры фазового перехода в диапазоне частот от десятков герц до десятков гигагерц, рассчитывались с учетом вклада ориентационной поляризации за счет вращения диполей в вязкой среде (модель Дебая) и прыжковой проводимости протонов разупорядочивающейся протонной подрешетки за счет дрейфа квазисвободных носителей в вязкой среде (модель Друде). Одновременно АСМ использовалась для измерения проводимости вдоль доменных стенок кристаллов TGS.

Показано, что вклад проводимости в диэлектрические спектры присутствует как на сравнительно низких частотах, так и в диапазоне микроволн, где, в основном, и дают вклад в дисперсию дрейфующие вдоль поля протоны с временами, соизмеримыми с периодом внешнего поля.

Показано также, что вклад проводимости в диэлектрические спектры сильно зависит от температуры кристалла увеличиваясь при нагреве до 45° С, соответствующей активной перестройке доменной структуры.

Но он может быть незаметным в случае присутствия различного рода дефектов, как внесенных при росте кристалла, так и при допировании, например, хромом.

1. Толстихина А. Л. Атомно-силовая микроскопия кристаллов и пленок со сложной морфологией поверхности. Докт. дисс. Москва, (2013).
2. Овчинникова Г. И., Коростелева Ю. Ф., Сандалов А. Н. ФТТ, 35, № 9, 2542, (1993).
3. Коростелева Ю. Ф. Микроволновая дисперсия диэлектрической проницаемости водородсвязанных сегнетоэлектриков триглицинсульфата и сегнетовой соли. Москва, физфак МГУ им. М.В. Ломоносова, (1999).
4. Волков А. А., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Ракитин А. С. ФТТ, 32, №2, 1, (1990).

КРИТИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

*Бронвальд Ю.А.¹, Босак А.А.², Бурковский Р.Г.^{2,3}, Вахрушев С.Б.¹,
Филимонов А.В.³, Чернышов Д.Ю.², Ye Z.-G.⁴*

¹Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 194021,
Россия (E-mail: yuramel@gmail.com)

²ESRF, Гренобль, Франция

³Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет,
Санкт-Петербург, 195251, Россия

⁴ Department of Chemistry and 4D Labs, Simon Fraser University, Burnaby, British
Columbia, Canada V5A 1S6

Проведено исследование критического рассеяния синхротронного излучения в монокристалле цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Измерения проводились на оборудовании Швейцарско-Норвежских линий Европейского синхротронного источника ESRF (г. Гренобль, Франция). Обнаружено, что исследуемый образец ЦТС в диапазоне температур от 80 °С до 540 °С претерпевает один фазовый переход, при этом вблизи этого фазового перехода типа сегнетоэлектрик-параэлектрик (рис 1.) присутствует сильно температурозависимое диффузное рассеяние (ДР).

Состав исследуемого образца соответствовал концентрации циркония в 40 %, что, исходя из фазовой диаграммы ЦТС [1], согласуется как с положением максимума интенсивности на температурной зависимости так и с отсутствием второго низкотемпературного фазового перехода.

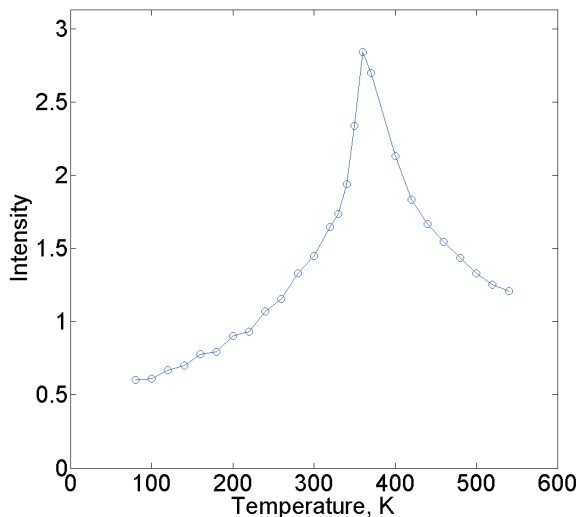


Рис. 1. Температурная эволюция интенсивности диффузного рассеяния вблизи узла [0 0 3].

Во всем диапазоне измеренных температур от 80 °С до 540 °С наблюдаемое ДР является сильно анизотропным, однако топология этого ДР в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах является различной (рис 2).

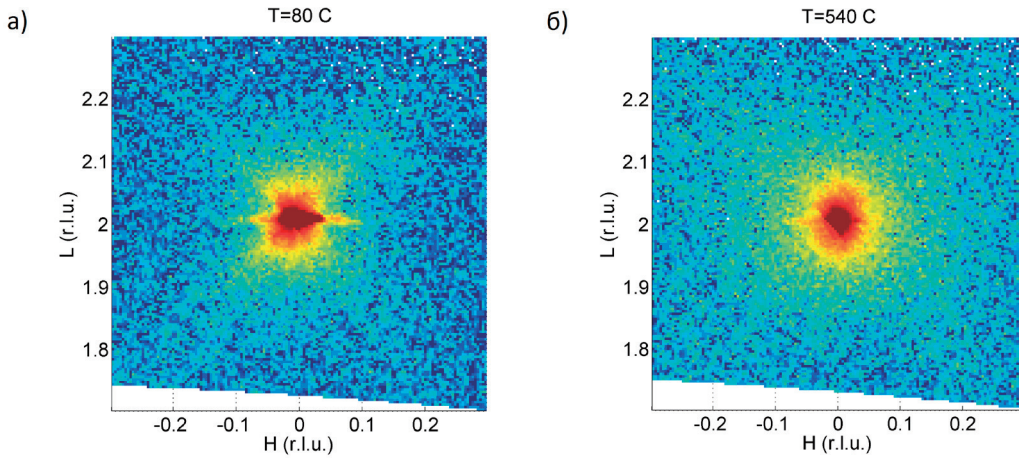


Рис 2. Двумерные карты диффузного рассеяния в окрестности узла [0 0 2]: а, б – температуры 80 °С и 540 °С соответственно.

Произведен анализ корреляционного радиуса флуктуаций параметра порядка, температурной эволюции интенсивности рассеяния. Исходя из температурной зависимости интенсивности рассеяния мы предполагаем, что рассматриваемый фазовый переход в параэлектрическую фазу близок к фазовому переходу второго рода.

1. Noheda B., Curr Opin Solid State Mater Sci, Vol. 6, P. 27 (2002)

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ в $K_3WO_3F_3$

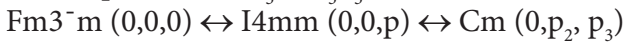
Ивлиев М.П.¹, Мисюль С.В.², Молокеев М.С.³, Сахненко В.П.¹

¹НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону,
344090, Россия (E-mail: ivlievmp@rambler.ru)

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Сибирский федеральный университет,
Красноярск, 660074, Россия (misjul@akadem.ru)

³Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук,
Красноярск, 660036, Россия (msmolokeev@mail.ru)

Согласно данным структурных исследований [1] в криолите (упорядоченном перовските) $K_3WO_3F_3$ наблюдается последовательность фаз:



В скобках указаны компоненты появившейся поляризации p . Все ФП проходят без изменения объёма примитивной ячейки. Структуры этого кристалла можно представить следующим образом. В симметричной кубической фазе это две взаимопроникающие ГЦК подрешётки, узлы которых чередуются по трём направлениям типа [001]. В узлах одной из подрешёток находятся катионы W, в узлах другой – катионы K. Катионы расположены внутри октаэдров, в вершинах которых с равной вероятностью находятся анионы фтора и кислорода. Два соседних октаэдра имеют одну общую вершину. В октаэдре анионы кислорода расположены на одной грани. Катионы W и K смещены из центра октаэдра в направлениях типа [111], W – к центру «кислородной» грани, K – в сторону анионов фтора [1].

В тетрагональной фазе вдоль оси 4-го порядка образуются упорядоченные цепочки анионов – O – W – F – K – O –, катион W смещается к кислороду, катион K – к фтору. В результате появляется поляризация и кристалл становится сегнетоэлектрическим. Кроме того в подсистеме анионов возникает зарядовое упорядочение. В плоскостях октаэдров, ортогональных оси C_4 анионы фтора и кислорода статистически разупорядочены.

В низкотемпературной моноклинной фазе к упорядочению вдоль оси z , отвечающему тетрагональной фазе, добавляется упорядочение аналогичного типа в экваториальной плоскости октаэдров вдоль оси y , а вдоль оси x беспорядок в расположении анионов сохраняется (оси x, y, z – оси в кубической установке). При этом помимо поляризации вдоль оси z возникает поляризация и вдоль оси y .

Оба фазовых перехода можно отнести к переходам «порядок-беспорядок» [1]. Однако их особенность в том, что и величина возникшей поляризации, и значения диэлектрической проницаемости в максимуме относительно малы [2].

В симметричной фазе октаэдры WO_3F_3 ориентационно разупорядочены по восьми направлениям. С учётом типа фазовых переходов, это даёт

основания использовать для их описания восьми минимумную (8-min) модель. Однако из анализа её статистических свойств следует, что на базе 8-min модели получить последовательность ФС, аналогичную наблюдаемой в $K_3WO_3F_3$, без её существенной модификации невозможно.

В работе предложена статистическая модель, позволяющая в рамках единого подхода описать все фазовые переходы, наблюдаемые в этом соединении. Поскольку в кристалле имеются две подсистемы структурных единиц (катионы К и октаэдры WO_3F_3), каждая из которых может находиться в одном из восьми состояний, то для описания фазовых превращений использована 8+8-min модель. Механизм формирования фазовых состояний представляется следующим. При понижении температуры сначала имеет место ориентационный фазовый переход в подсистеме октаэдров. Вследствие стрикционного взаимодействия «жёсткие» октаэдры вытягиваются, сжимая октаэдрические полости катионов К, и создавая в подсистеме сжатых октаэдров благоприятные условия для возникновения упорядочения в подсистеме катионов К в плоскости ортогональной оси 4-го порядка. Фазовый переход в низкотемпературную моноклинную фазу обусловлен появлением упорядочения в подсистеме катионов К, сопровождаемого формированием порядка в расположении анионов фтора и кислорода.

И в тетрагональной, и в моноклинной сегнетоэлектрических фазах дипольные моменты подсистем октаэдров и катионов К направлены в противоположные стороны, поэтому суммарная поляризация оказывается относительно небольшой. При ориентационном ФП поляризация возникает вследствие наличия билинейного взаимодействия с параметрами порядка, характеризующими ориентационное упорядочение, т. е. как «псевдособственная». «Псевдособственный» сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается возникновением поляризации, а также появлением максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Однако их значения значительно меньше тех, что наблюдаются при «собственно» сегнетоэлектрических ФП.

1. Молокеев М.С., Мисюль С.В., Фокина В.Д., Кочарова А.Г., Александров К.С. Физика твёрдого тела, 53, вып. 4. 778 (2011).
2. Peraudeau G., Ravez, J., Hagenmuller P., Arend H. Solid state Communications, 27, 591 (1978).

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ (x)Ni – (1-x)PZT

*Калгин А.В., Каширин М.А., Гриднев С.А., Граби З.Х.,
Ситников А.В.*

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 394026,
Россия (E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru)*

Тонкопленочные наногранулированные композиты ферромагнетик-пьезоэлектрик занимают особое место среди магнитоэлектрических композитов. Интерес к таким композитам обусловлен тем, что наличие в них ферромагнитных гранул нанометрового размера в сочетании с возможностями управления величиной электрического отклика внешним магнитным полем и регулирования величиной магнитного отклика внешним электрическим полем, приводят к проявлению композитами уникальных и чрезвычайно важных для практического применения магнитоэлектрических, магнитодиелектрических, магниторезистивных, магнитооптических и других физических свойств.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение магниторезистивных свойств аморфных тонкопленочных наногранулированных композитов (x)Ni – (1-x)[Pb_{0,81}Sr_{0,04}(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,15}][(Zr_{0,575}Ti_{0,425})]O₃ (далее (x)Ni – (1-x)PZT).

Образцы композитов (x)Ni – (1-x)PZT были получены методом ионно-лучевого распыления мишени, состоящей из литой никелевой основы с керамическими пластинами PZT на ее поверхности, на ситалловую подложку при давлении аргона $6,2 \times 10^{-4}$ Па. Геометрические размеры образцов составляли 10 мм × 3 мм × А, где А изменялась от 1,27 мкм до 3,18 мкм с увеличением содержания Ni.

Величина магнитосопротивления рассчитывалась по формуле:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\% \quad (1)$$

где R(H) – электросопротивление материала в присутствии внешнего магнитного поля напряженностью H, и R(0) – электросопротивление материала в нулевом магнитном поле.

Полевая зависимость магнитосопротивления для композита (x)Ni – (1-x)PZT с x = 47,2 ат. % показана на рис. 1.

Видно, что магнитосопротивление композита увеличивается с напряженностью внешнего магнитного поля. Для объяснения обнаруженной закономерности привлекалась модель туннельного магнитосопротивления [1]. Предполагается, что перенос заряда в доперколяционном нанокompозите осуществляется в результате туннелирования электронов через диэлектрический барьер между соседними гранулами. Причем вероятность туннелирования электронов между гранулами, чьи магнитные моменты параллельны, значительно выше вероятности туннелирования электронов при

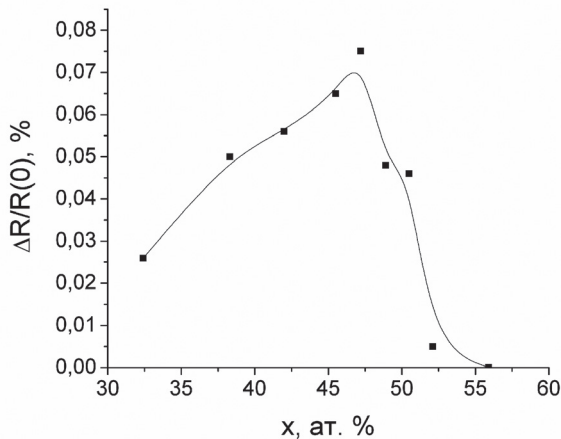
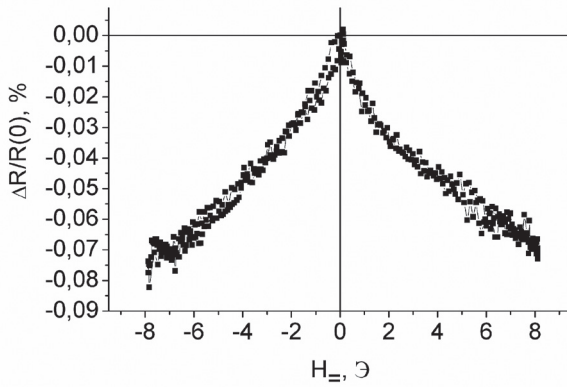


Рис. 1. Зависимость $\Delta R/R(0)$ от $H_{||}$ для композита $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ с $x = 47,2$ ат. %.

Рис. 2. Зависимость $\Delta R/R(0)$ от x для композитов $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$. Величина $\Delta R/R(0)$ определялась в магнитном поле напряженностью 6 кЭ.

антипараллельной ориентации магнитных моментов гранул. Увеличение внешнего магнитного поля приводит к ориентации магнитных моментов в направлении поля большего числа ферромагнитных гранул, что, согласно модели, равносильно росту туннельного тока через композит. Это соответствует снижению сопротивления композита и, как следствие, возрастанию величины его магнитосопротивления. Зависимости, аналогичные зависимости на рис. 1, были выявлены и для композитов с $x = 32,4; 38,3; 42; 45,5; 48,9; 50,5$ и $52,1$.

Вероятность туннелирования электронов сквозь барьер сначала возрастает с Ni в композите $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ из-за уменьшения расстояния между гранулами, достигает максимальной величины при $x = 47,2$ ат. % (то есть когда толщина барьера минимальна), а затем уменьшается при $x > 47,2$ ат. %, так как гранулы начинают механически контактировать друг с другом, формируя протяженные цепочки. Поэтому магнитосопротивление композитов $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ в зависимости от содержания Ni проходит через максимум (рис. 2).

1. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 352 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 13-02-00663.

МЕХАНИЗМЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПРИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В КОМПОЗИТЕ ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

Калгин А.В., Гриднев С.А.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 394026,
Россия (E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru)*

Один из простых способов получения магнитоэлектрических (МЭ) композитов – изготовление смесевых композитов путем высокотемпературного спекания смесей из магнитных и сегнетоэлектрических порошков по керамической технологии. Однако взаимное легирование компонентов МЭ композитов, возникающее в процессе высокотемпературного спекания, влияет на фазовые переходы (ФП) в магнитных и сегнетоэлектрических гранулах композитов.

Для изучения ФП может применяться метод внутреннего трения, к основным преимуществам которого можно отнести высокую чувствительность к структурным изменениям, недостижимую никакими другими методами. Надежные представления о механизмах ФП будут способствовать созданию композитов феррит-пьезоэлектрик с высокими МЭ откликами.

Поэтому данная работа направлена на изучение механизмов, ответственных за внутреннее трение при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в керамическом смесевом МЭ композите $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (далее (x)MZF – (1-x)PZT).

Смесевые композиты 0,1MZF – 0,9PZT; 0,2MZF – 0,8PZT и 0,4MZF – 0,6PZT без добавок оксида железа и с добавками оксида железа в количестве 1, 3 и 5 масс % были получены спеканием смесей промышленных порошков феррита MZF, пьезоэлектрика PZT и оксида железа Fe_2O_3 , взятых в заданном соотношении, в атмосфере воздуха при температурах соответственно 1383 К, 1393 К и 1423 К в течение 5 часов.

Измерения внутреннего трения Q^{-1} проводили на образцах размера-ми $12 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ с помощью крутильного маятника на частоте 30 Гц.

Температурные зависимости Q^{-1} при разных скоростях нагревания \dot{v} композита 0,4MZF – 0,6PZT с учетом вычета фона внутреннего трения, связанного с другими физическими процессами, приведены на рис. 1. При температуре 540 К наблюдается пик Q^{-1} , обусловленный сегнетоэлектрическим ФП в PZT из тетрагональной (4mm) в более «жесткую» кубическую (m3m) фазу. Как следует из рисунка, высота пика Q_m^{-1} прямо пропорциональна \dot{v} (рис. 2), что позволило для объяснения зависимости $Q^{-1}(T)$ использовать механизм, основанный на термофлуктуационном возникновении зародышей новой фазы и движении фазовой границы через систему стопоров [1].

Зависимости, подобные тем, что изображены на рис. 1 и рис. 2, обнаружены и для композитов 0,1MZF – 0,9PZT и 0,2MZF – 0,8PZT.

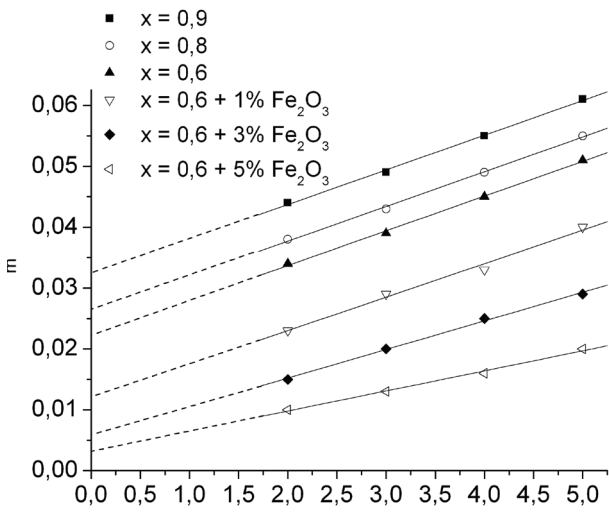
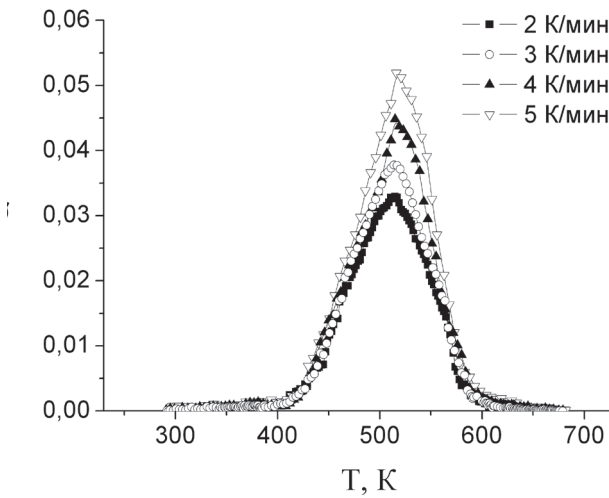


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для композита 0,4MZF – 0,6PZT при скоростях нагрева 2-5 К/мин.

Рис. 2. Зависимости высоты пика внутреннего трения Q_m^{-1} от b для композитов $(x)MZF - (1-x)PZT$ с $x = 0, 1; 0,2$ и $0,4$, а также для композита 0,4MZF – 0,6PZT с добавками Fe_2O_3 разной массовой доли.

Согласно флуктуационному механизму величина Q_m^{-1} должна обращаться в нуль при $b = 0$. Однако это не так (рис. 2). Следовательно, флуктуационный механизм внутреннего трения не является единственным механизмом, ответственным за пик Q^{-1} . Другим вкладом в пик Q^{-1} может быть доменный механизм, в соответствии с которым доменные стенки в PZT, перемещающиеся под действием приложенного механического напряжения, стопорятся точечными дефектами сильнее, когда содержание ферритовой компоненты в композите увеличивается. Это приводит к понижению потерь механической энергии и, соответственно, к уменьшению «остаточного» внутреннего трения (Q^{-1} при $b = 0$).

Для проверки предположения о том, что именно доменный механизм дает вклад в «остаточное» внутреннее трение, были проведены измерения $Q^{-1}(T)$ на образцах композита 0,4MZF – 0,6PZT с различными по массе добавками Fe_2O_3 (рис. 2). Выбор добавки Fe_2O_3 обусловлен тем, что при спека-

нии композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$ происходит замещение атомов Ti структуры перовскита атомами Fe структуры шпинели [2]. На рис. 2 видно, что с увеличением массовой доли Fe_2O_3 (с ростом в PZT концентрации точечных дефектов) величина «остаточного» внутреннего трения уменьшается, что хорошо согласуется с доменным механизмом.

1. Kalgin A. V., Gridnev S. A. Phys. Stat. sol. B, **250**, 1568 (2013).
2. Gridnev S. A., Kalgin A. V. Phys. Stat. sol. B, **247**, 1769 (2010).
3. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 13-02-00663.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНО-КЕРАМИКИ BaTiO_3

Карташев А.В.¹, Горев М.В.^{1,2}, Флёров И.Н.^{1,2}, Погорельцев Е.И.^{1,2},
Бондарев В.С.^{1,2}, Guillemet-Fritsch S.³

¹ Институт физики им Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия.
(E-mail: akartashev@yandex.ru)

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия.

³ CIRIMAT CNRS/UPS/INPT, Universite de Toulouse, Toulouse, France.

Кристаллы BaTiO_3 являются популярным объектом всесторонних исследований в течение длительного времени. Размерные эффекты существенно влияют на физические свойства сегнетоэлектрика. Так например, уменьшение толщины пленки с 1100 нм до 20 нм приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового превращения с 395 К до 371 К [1]. При этом аномалия теплоемкости размывается, а величина поляризации уменьшается с 11 мкКл/см² до 4 мкКл/см². Температурные зависимости теплового расширения и диэлектрической проницаемости керамики BaTiO_3 с микроскопическими размерами зерен были исследованы в [2]. Исследования объемных нанокерамических материалов до настоящего времени не проводились.

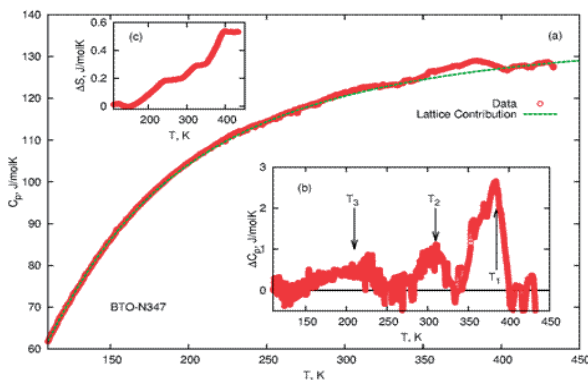


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости нанокерамики BaTiO_3 . Штриховая линия – решеточный вклад.

В настоящей работе выполнены исследования теплоемкости, теплового расширения, электрокалорического эффекта и диэлектрической проницаемости на керамических образцах BaTiO_3 с размерами зерна 500 нм.

Измерения теплоемкости выполнены на адиабатическом калориметре с тремя экранами [3] в температурном диапазоне (100-430)К. Из рис. 1а видно, что все три аномалии теплоемкости ($T_1=385\text{K}$, $T_2=310\text{K}$, $T_3=210\text{K}$), связанные с последовательностью фазовых переходов между кубической, тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фазами, являются в значительной мере размытыми.

Решеточная теплоемкость была определена аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования аномалий с использова-

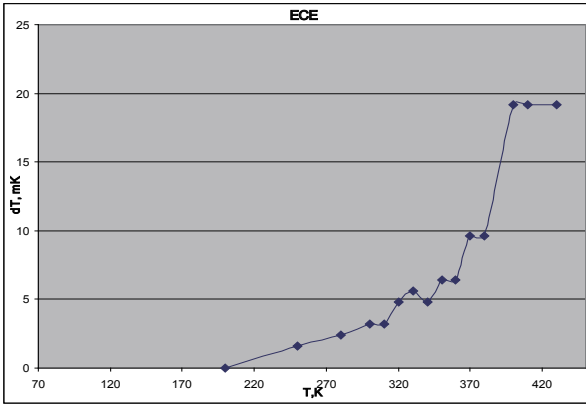


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивного электрокалорического эффекта в BaTiO₃ нанокерамике (E = 2 кВ/см).

нием комбинации функций Дебая и Эйнштейна. Избыточная теплоемкость представлена на рис. 1b. Небольшая величина и размытый характер привели к наличию существенного «шума» на зависимости $\Delta C_p(T)$. С учетом трудностей определения температур фазовых переходов, вследствие размытия, можно говорить о хорошем согласии с данными дилатометрических экспериментов. В тоже время имеется небольшое отличие от данных, полученных на объемном образце ($T_1 = 393$ К, $T_2 = 278$ К and $T_3 = 190$ К) [2].

Аномальная энтропия, связанная с последовательными ФП, была рассчитана интегрированием функции $(\Delta C_p/T)T$ (рис. 1c). Изменение энтропии при переходе между кубической и тетрагональной фазами $\Delta S_1 \approx 0.25$ J·(mol·K)⁻¹ согласуется с величиной ΔS_1 для пленочного BaTiO₃ [2].

Исследование интенсивного электрокалорического эффекта (ЭКЭ) также выполнено на адиабатическом калориметре. Изменение температуры образца в поле 2 кВ/см надежно регистрируется в области выше 200К (рис. 2). Величина эффекта монотонно увеличивается до ~20 мК и удерживается на этом уровне вплоть до температуры 430К, которая является предельно достижимой в адиабатическом калориметре.

При измерении ЭКЭ на поликристаллическом образце [4] наблюдалась температурная зависимость в виде острого пика при 391 К. В поле 3 кВ/см величина ΔT составляла ~0.12 К. Таким образом, уменьшение размеров зерна до 500 нм, привело к значительному расширению области наличия заметного ЭКЭ, но существенному уменьшению его величины.

1. В.А.Strukov et al, J.Phys.: Condens. Matter 15, 4331 (2003).
2. Michail Gorev et al, J. Phys.: Condens. Matter 21 075902 (2009).
3. В.С. Бондарев и др. Автоматизация калориметрических установок //Препринт Российская АН Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, №829Ф, Красноярск 2005, 40 с.
4. А.И. Карчевский, ФТТ, 3, 3092 (1961).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО БЕСПОРЯДКА НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА МАГНОНИОБАТА СВИНЦА

Квятковский О.Е.

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

(E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru)

Представлены результаты расчетов из первых принципов электронной структуры и равновесной геометрии нано-фрагментов кристаллической решетки $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), центрированных на атомах Pb, Mg и Nb. В химически неупорядоченном материале большинство распределений атомов Mg и Nb по узлам В-подрешетки приводят к асимметричному окружению атомов Pb, Mg и Nb, т.е. к нано-фрагментам с полярной симметрией (C_s , C_2 , C_{2v} , C_{3v} , C_{4v}), со смещением центрального атома из средней кубической позиции (Wyckoff позиции структуры перовскита с симметрией $Rm-3m$). Асимметрия окружения проявляется также в изменении химических связей в материале, связанном с появлением трех типов цепочек Mg-O-Mg, Nb-O-Nb и Mg-O-Nb и со значительным изменением длин связей кислород-катион. Это, в свою очередь, влияет на локальные электронные свойства, в частности, на щель HOMO-LUMO в одноэлектронном спектре нано-фрагментов. В данной работе выполнены расчеты смещений атомов Pb, Mg и Nb из средних кубических позиций, а также HOMO-LUMO щелей в электронном спектре для нано-фрагментов с различным распределением атомов Mg и Nb по ближайшим к центральному атому В-узлам.

Для моделирования нано-фрагментов были использованы кластеры $\text{PbO}_{12}\text{Mg}_n\text{Nb}_{8-n}\text{Pb}_6(\text{OH})_{24}$ ($n=0,1,2,3,4$), $\text{MgO}_6\text{Mg}_{n-1}\text{Nb}_{7-n}\text{Pb}_8(\text{OH})_{30}$ и $\text{NbO}_6\text{Mg}_n\text{Nb}_{6-n}\text{Pb}_8(\text{OH})_{30}$ ($n=1,2,3,4,5$) [1]. В исходном состоянии атомы Pb, Mg, Nb и O помещены в Wyckoff позиции кубической структуры перовскита с экспериментальной постоянной решетки, атомы водорода помещены на оборванные связи O-H и остаются в этих позициях в течение процедуры оптимизации геометрии кластера [2]. Решение электронной задачи было выполнено в рамках теории функционала плотности с (DFT) с гибридным функционалом B3LYP методом MOLCAO-SCF с использованием пакета программ GAUSSIAN03.

Найдено, что смещения атомов Pb, вызванные асимметричным окружением, велики (от 0.1 до 0.4 Å), а их направления равномерно распределены по сфере в соответствии с экспериментальными данными [3,4]. В то же время вызванные асимметричным окружением смещения атомов Mg и Nb лежат преимущественно в пределах от 0.01 до 0.1 Å в полном соответствии с экспериментом [3] и результатами расчетов rms смещений этих атомов в [5]. Следует отметить, что эти смещения остаются замороженными в области температур с затрудненной объемной атомной самодиффузией,

что также согласуется с экспериментом [3]. Это позволяет сделать вывод, что химический беспорядок порождает связанный с нецентральными смещениями атомов свинца структурный беспорядок, который может быть охарактеризован как дипольное стекло.

Найдено, что для нескольких нано-фрагментов с симметричным окружением атомов Pb (симметрия D_{2h}), Mg (симметрия D_{4h}) или Nb (симметрия D_{4h}), центральные положения этих атомов неустойчивы, что может привести к формированию переключаемых локальных полярных структур в PMN.

Найдено, что щель E_g в электронном спектре (НОМО-LUMO) в рассматриваемых нано-фрагментах сильно зависит как от химического состава окружения (от n), так и от распределения Mg и Nb по В-узлам вокруг центрального атома. В фрагментах, центрированных на Pb, E_g лежит в пределах 2.4 до 4.2 eV. В то же время для фрагментов, центрированных на атомах Mg или Nb E_g растет с ростом содержания магния (с ростом n) от 0.6 до 3.0 eV для Nb и от 1.36 до 3.71 eV для Mg. При этом для большинства конфигураций $E_g < 2.7$ eV, т.е. значительно меньше, чем экспериментальное значение оптической щели в электронном спектре в PMN (≈ 3.2 eV). Используемый метод расчетов (DFT/B3LYP/MOLCAO-SCF) дает значения щели НОМО-LUMO в нано-фрагментах $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $KNbO_3$, превышающие по величине экспериментальную оптическую щель в электронном спектре. Это позволяет сделать вывод о наличии корреляций в заселении позиций В атомами Mg и Nb и частичном химическом упорядочении PMN.

1. Квятковский О.Е. ФТТ, **44**, вып. 6, 1087 (2002).
2. Квятковский О.Е. ФТТ, **51**, вып. 5, 932 (2009).
3. Vakhrushev S., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V. J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 4021 (1994).
4. Jeong I.-K., Darling T.W., Lee J.K., Proffen Th., Heffner R.H., Park J.S., Hong K.S., Dmowski W., Egami T. Phys. Rev. Lett. **94**, 147602 (2005).
5. Prosandeev S.A., Cockayne E., Burton B.P., Kamba S., Petzelt J., Yuzyuk Yu., Katiyar R.S., Vakhrushev S.B. Phys. Rev. B, **70**, 134110 (2004).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЧАСТИЦАХ КИСЛОГО СУЛЬФАТА АММОНИЯ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Короткова Т.Н.¹, Доценко И.И.², Флёров И.Н.³, Зайцев А.И.³,
Фокин А.В.⁴, Rysiakiewicz-Pasek E.⁵ и Коротков Л.Н.²

¹Воронежский институт Министерства внутренних дел,
394065, Воронеж Россия (E-mail: tn_korotkova@mail.ru)

²Воронежский государственный технический университет,
394026, Воронеж, Россия (E-mail: l_korotkov@mail.ru)

³ИФ им. Куренского СО РАН,
660036, Красноярск, Россия (E-mail: flerov@iph.krasn.ru)

⁴ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, С.-Петербург, (E-mail: midbarzin@yandex.ru)

⁵Institute of Physics, Wroclaw University of Technology,
50-370 Wroclaw, Poland (E-mail address: ewa.rysiakiewicz-pasek@pwr.wroc.pl)

Свойства сегнетоэлектриков, внедренных в пористые матрицы с суб-микронными и нанометровыми размерами пор, т.е. находящихся условиях ограниченной геометрии, могут существенно отличаться от свойств тех же веществ в объемном состоянии [1]. Одним из влияющих факторов считается деполяризующее электрическое поле, возникающее при переходе в полярную фазу [2]. Наряду с этим, существенное влияние на физические процессы в таких материалах оказывают механические напряжения, появляющиеся во внедренных частицах, в частности, из-за различных коэффициентов термического расширения [3] и др.

Для экспериментального разделения этих факторов целесообразно использовать в качестве внедренных частиц материалы, претерпевающие последовательно, как сегнетоэлектрические (СЭ), так и несегнетоэлектрические фазовые переходы. Удобным в этом отношении материалом является кислый сульфат аммония (NH_4HSO_4), который испытывает СЭ фазовый переход при $T_C \approx 270$ К и антисегнетоэлектрический (АСЭ) переход при $T_N \approx 160$ К [4]. Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение закономерностей проявления эффекта ограниченной геометрии на переходы в СЭ и АСЭ состояния в кислом сульфате аммония (NH_4HSO_4).

Для анализа использовали результаты диэлектрических измерений, полученных с использованием измерителя иммитанса типа Е7-20 на частоте $f = 10$ кГц в интервале температур 80 – 300 К.

Эксперименты проводили с применением пористых стекол со средним диаметром пор около 4, 46 и 320 нм, в которые внедряли соль NH_4HSO_4 . Приготовленные стеклянные матрицы помещали в бокс с расплавом внедряемого материала и выдерживали около 4 часов. Затем образец извлекали

и посредством механической обработки удаляли приповерхностный слой, после чего образец, представляющий собой плоскопараллельную пластину с размерами $\approx 10 \times 5 \times 1$ мм³, зажимали между двумя плоскими алюминиевыми электродами и помещали в криостат. Наряду с композиционными материалами для изменений использовали образец, спрессованный из порошка кислого сульфата аммония. Результаты измерений диэлектрической проницаемости (ϵ) показаны на рисунке.

Рис. Температурные зависимости ϵ (в условных единицах) для поликристаллического NH_4HSO_4 и композитов, полученных внедрением кислого сульфата аммония в пористые стеклянные матрицы со средним диаметром пор 4, 46 и 320 нм.

Для поликристаллического NH_4HSO_4 аномалии ϵ , соответствующие T_C и T_N , отчетливо видны. В случае композита с диаметром пор 320 нм СЭ фазовому переходу соответствует излом на зависимости $\epsilon(T)$ около 257 К. Для материалов с меньшим диаметром пор, каких – либо особенностей диэлектрического отклика в окрестностях T_C в условиях эксперимента не обнаружено.

Ступенькообразные аномалии ϵ вблизи T_N наблюдается, как для поликристаллического образца, так и для композитов с диаметром пор 320 и 46 нм. Видно, что соответствующая им температура T_N снижается по мере уменьшения диаметра пор. В случае кислого сульфата аммония, внедренного в матрицу со средним диаметром пор 4 нм, АСЭ фазовый переход не реализуется.

Сравнивая зависимости T_C и T_N от среднего диаметра пор стеклянной матрицы, видим, что скорость понижения T_C с уменьшением размера пор заметно выше скорости снижения T_N . Это позволяет говорить о сильном влиянии деполяризующего поля на СЭ фазовый переход в частицах NH_4HSO_4 , внедренных в пористые матрицы.

1. Kumzerov Y., Vakhrushev S. In “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology” (H.S. Nalwa Ed.), 2003, American Scientific Publishers, V. 10. P.1-39
2. Нечаев В.Н., Шуба А.В., Висковатых А.В. Изв. РАН, сер. физ., 74, 1273 (2010).
3. Tarnavich V., Korotkov L., Karaeva O., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E. Optica applicata, 40, 305 (2010).
4. Флеров И.Н., Зиненко В.И., Жеребцова Л.И., Искорнев И.М., Блат Д.Х. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 752 (1975).

СПЕКТРОСКОПИЯ ИНДУЦИРОВАННОГО ДАВЛЕНИЕМ ВИРТУАЛЬНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ Hg_2I_2

Марков Ю.Ф.¹, Мировицкий В.Ю.², Рогинский Е.М.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия (E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru; e.roginskii@mail.ioffe.ru)

²Институт прикладной физики АНМ,
Кишинев, Молдова (E-mail: vadimirovitskii@yahoo.com)

Семейство галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при комнатной температуре имеет очень простую решетку D_{4h}^{17} , состоящую из параллельных оптической оси $C_4(Z)$ цепочек линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом. Кристаллы Hg_2I_2 обладают уникальными физическими свойствами, в частности, рекордно высоким двулучепреломлением ($\Delta n = +1.48$), рекордно низкой скоростью ТА-звука в твердом теле ($V = 253 \text{ m/s}$) и рекордно высокими акустооптическими константами (например, $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ CGS units}$ для ТА-волн) [1].

Кристаллы Hg_2Hal_2 являются модельными системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до $T_c = 186\text{K}$ (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144\text{K}$ (Hg_2Br_2) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее «медленной», наиболее низкочастотной ТА-ветви в X-точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ – «перебросом» в ЗБ и возникновением спонтанной деформации [2]. В изоморфном Hg_2I_2 ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении вплоть до $T=1.5 \text{ K}$, однако, в Раман-спектрах наблюдалось смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [3]. По аналогии с похожими эффектами в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 предполагалось, что это колебание является обертоном мягкой ТА-моды с границы ЗБ (X-точка). Hg_2I_2 – это виртуальный сегнетоэластик ($T_c \approx -20 \text{ K}$), и ФП в нем удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении 9 Kbar ($T=300\text{K}$) [4].

Оптические измерения кристаллов Hg_2I_2 выполнялись на тройном Раман-спектрометре DILOR-Z24 с использованием гелий-неонового лазера. Образцы – размером $\sim 5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ помещались в оптическую камеру высокого гидростатического давления, позволяющую проводить поляризационные оптические исследования при давлениях до 15 Кбар.

С помощью программы LADY [5,6] были выполнены полуэмпирические расчеты силовых констант и дисперсионных кривых в этих кристаллах, вычислены зависимости частот фононов, в том числе мягких, от давления. Из анализа различных моделей потенциала в применении к вычислениям вышеуказанных параметров (так как внутри молекул $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$

связи ионно-ковалентные, а между молекулами взаимодействие смешанное) следовала необходимость использования суперпозиции потенциалов из моделей валентно-силового поля (VFF) и «жестких ионов» (RIM). В рамках этой гибридной модели впервые удалось получить хорошее согласие результатов модельных расчетов с известными экспериментальными значениями частот фононов как в центре (Γ -точка), так и на границе ЗБ (X-точка), включая «LO–TO» расщепление нечетных оптических фононов. Были вычислены и построены дисперсионные кривые, получены параметры потенциала и распределение плотности однофононных состояний.

В широком интервале гидростатических давлений были получены спектры комбинационного рассеяния этих кристаллов согласующиеся с результатами теоретико-группового рассмотрения. Получены линейные барические зависимости частот фононов ($P < P_c$), а в точке фазового перехода $P_c = 9 \text{ Кбар}$ обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Вычислены параметры Грюнайзена. В спектрах сегнетоэластической фазы ($P > P_c$), в различных поляризациях, обнаружено возгорание новых линий из X-точки границы ЗБ, в том числе, всех акустических колебаний, двух поперечных (TA) и продольного (LA).

Из анализа и сравнения эксперимента и теории выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель ФП в этих кристаллах, которая согласуется с моделями переходов в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 .

1. Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ČSSR, 265 (1989).
2. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф.
3. ЖЭТФ. **70**, 1429 (1976).
4. Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. ФТТ, **20**, 3121 (1978).
5. Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. ФТТ, **27**,
6. 2500 (1985).
7. Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: software for lattice dynamics
8. simulations. JINR communications, E14-001–159 (2001).
9. Рогинский Е.М., Квасов А.А., Марков Ю.Ф., Смирнов М.Б. Письма в ЖТФ, **39**, 18 (2013).

Работа частично поддержана грантом РФФИ (№ 13-08-00930а).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИСПЕРСИИ ЧАСТОТЫ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ ПРИ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Мастрозиас З.П.¹, Мясников Э.Н.²

¹*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344065, Россия (E-mail: mastrozin@mail.ru)*

²*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344065, Россия (E-mail: enmyasnikov@sfnedu.ru)*

Теоретически исследованы фазовые переходы второго рода в ферроиках типа сегнетоэластиков. Рассмотрен переход при понижении температуры в кристаллах с широкой запрещенной зоной, обусловленный взаимодействием электронов с одной ветвью поперечных акустических колебаний кристаллической решетки. Рассчитана вершинная часть этого взаимодействия с поперечными колебаниями и его вклад в термодинамический потенциал системы. Для выполнения таких расчетов потребовалось построить гамильтониан взаимодействия носителей заряда с поперечными фононами, так как в научной литературе многократно описан и использовался оператор взаимодействия только с продольными акустическими фононами [1,2]. Рассматривалось взаимодействие электронов валентной зоны и зоны проводимости с ветвью поперечных акустических колебаний, векторы смещений для которых лежат в плоскости соприкосновения двух соседних ячеек, а волновые векторы \mathbf{q} любые. Связь между деформацией решетки при $T \rightarrow 0\text{K}$ и изменением функции распределения электронов в элементарной ячейке за счет примешивания состояний зоны проводимости к состояниям валентных электронов установлена методом варьирования состояний электронной и фононной подсистем при сильном межзонном электрон-фононном взаимодействии. Этот метод уже успешно использован нами при построении модели сегнетоэлектрического фазового перехода [3]. Мы ограничились рассмотрением кристаллов с широкой запрещенной зоной, а силовую константу этого взаимодействия при описании сегнетоэлектрического фазового перехода мы варьировали методом Мацубаровских квантовых функций Грина, который учитывает влияние и тепловых, и квантовых флуктуаций.

Обычно в теории фазовых переходов под влиянием электрон-фононного взаимодействия рассматривают простейший случай, когда сильным является взаимодействие электронов только с фононами с волновыми векторами $\mathbf{q}_0 = 0$. Но в любом кристалле (даже в микрокристалле) возможные моды колебаний решетки составляют практически непрерывный набор. Поэтому, если условие сильной связи выполняется для некоторого $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$, то оно выполняется и для волновых векторов \mathbf{q} в некоторой окрестности \mathbf{q}_0 . Как показано в [1], частота каждой мягкой моды, пройдя через нулевое

значение при соответствующей температуре перехода T_c , будет повышаться за счет взаимодействия с появляющимися когерентными смещениями атомов решетки кристалла в области $T < T_c$. Таким образом, температурное поведение частот активных мод приводит к изменению их дисперсии при изменении температуры в окрестности $T_c(\mathbf{q}_0)$.

Такое изменение может наблюдаться, если в эксперименте макросостояния при всех температурах являются квазиравновесными. Но термодинамический потенциал при обращении в ноль некоторых частот активных мод обращается в бесконечность (логарифмически) [2], а обращение в ноль частоты некоторой акустической моды означает, что время релаксации смещений положений равновесия атомов решетки кристалла по нормальной координате этой моды становится равным бесконечности. Следовательно, соответствующее состояние решетки кристалла не будет квазиравновесным. Это приведёт к тому, что флуктуативно возникшее метастабильное когерентное смещение по нормальной координате моды \mathbf{q}_0 при $T > T_c(\mathbf{q}_0)$ может при понижении температуры, очень медленно релаксируя, перейти в область $T < T_c(\mathbf{q}_0)$ и стать стабильной структурой (доменом). При температуре $T_c(\mathbf{q}_0)$ у этой структуры частота колебаний по указанной нормальной координате уже не будет обращаться в ноль. Поэтому возможно, что случаи обращения частот некоторых мод в ноль вообще могут оказаться ненаблюдаемыми.

Предсказанное нами изменение дисперсии частот акустических фононов при фазовом переходе второго рода может быть обнаружено экспериментально методом рассеяния электронов на фононах.

1. Бурсиан Э. В., Гиришберг Я. Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках. Прометей, Москва (1989) – С. 171.
2. Мясникова А. Э., Мясников Э. Н., Мastroпас З. П. ТМФ, **157**, № 2, 273 (2008).
3. Мясников Э. Н., Мastroпас З. П. ФТТ, **52**, вып. 2, 552 (2010).

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОЙ (Т-х) ДИАГРАММЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИФТОРИДОВ (NH₄)₂MoO₂F₄ – Rb₂MoO₂F₄

Мельникова С.В.¹, Лапташ Н.М.²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Красноярск, Россия (E-mail: msv@iph.krasn.ru)

²Институт химии ДВО РАН,
690022, Владивосток, Россия

Структура оксифторидов A₂MoO₂F₄ (A = NH₄, Rb; M = Mo, W) состоит из изолированных полярных октаэдрических групп MoO₂F₄ и катионов А. При фазовых переходах (ФП) в этих веществах происходят различные варианты упорядочения структурных групп. В (NH₄)₂WO₂F₄ (Cmct ↔ P $\bar{1}$) происходит полное упорядочение О и F и частичное упорядочение аммонийных групп, в (NH₄)₂MoO₂F₄ (Cmct ↔ Pnma) – полное упорядочение аммонийных групп и частичное – лигандов. В Rb₂MoO₂F₄ при 300К существует частичное разупорядочение F и О. В аммонийных кристаллах аномальная часть двупреломления ниже ФП различается в два раза [1,2], что связано с разными механизмами структурных искажений. Оптические исследования Rb₂MoO₂F₄ не проводились.

Выращены монокристаллы твёрдых растворов (NH₄)_{2-x}Rb_xMoO₂F₄, в том числе Rb₂MoO₂F₄ (x=2), проведены исследования методами поляризационной оптики, измерено двупреломление D_n(Т) при температурах 100 – 400К, построена фазовая (Т-х) диаграмма твёрдых растворов.

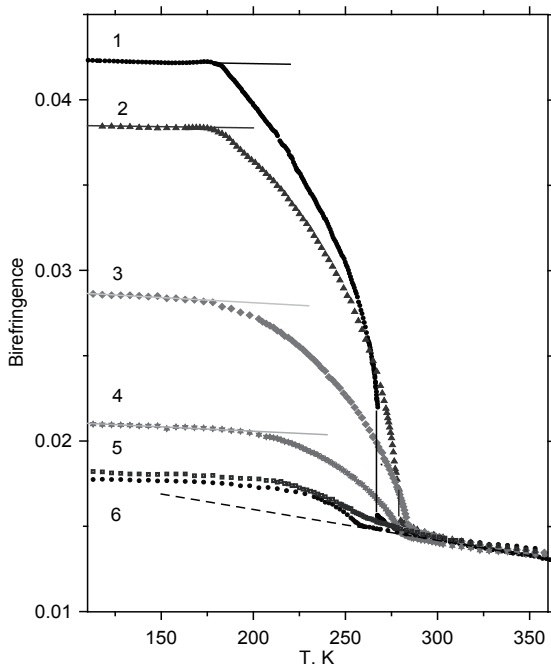


Рис. 1. Температурное поведение двупреломления D_{n_b}(Т) в твёрдых растворах

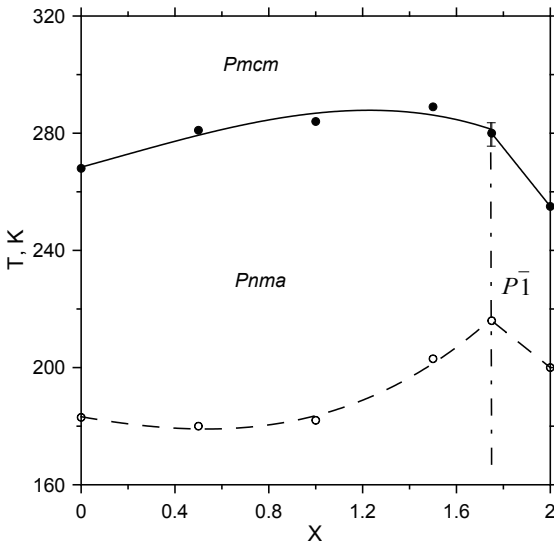


Рис.2 Фазовая (Т-х) диаграмма твёрдых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$

Форма оптической индикатрисы кристалла $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ схожа с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$: оптические оси лежат в плоскости (100), угол оптических осей близок к 45° . Знак удлинения – по [100]. Температурные зависимости двупреломления $Dn_{a,b,c}(T)$ кристалла $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($x=2$) в области 370,275 К имеют линейный характер, ниже ФП $T_1 = 255\text{К}$ наблюдается слабая аномалия двупреломления, достигающая насыщения вблизи T_2 (рис. 1.6). В $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($x=0$) фазовый переход $T_1 = 266\text{К}$ сопровождается резким скачком и большой аномалией двупреломления (рис. 1.1).

$(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$:
 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.5$;
 3 – $x = 1$; 4 – $x = 1.5$;
 5 – $x = 1.75$; 6 – $x = 2$.

Заметно постепенное и очень значительное (в 20 раз) уменьшение аномальной части двупреломления в процессе замещения $(\text{NH}_4) \rightarrow \text{Rb}$.

Ниже температуры ФП T_1 в пластинках трёх ортогональных направлений с составами ($x = 0 - 1.5$) наблюдается ровное погасание в поляризованном свете, двойников не видно, т.е. кристаллы остаются в ромбической сингонии. В $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($x=2$) при $T < T_1$ видна мелкая двойниковая структура, указывающая на ФП в триклинную фазу ($\text{Стст} \leftrightarrow P\bar{1}$) подобно $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [1], что согласуется с [3].

1. С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 1, 110 (2006)
2. С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. ФТТ, **50**, 3, 493 (2008)
3. Е. В. Богданов, А.Д. Васильев, И.Н. Флёров, Н.М. Лапташ. **53**,2,285 (2011)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-924.2014.2

МЕТОД НДС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В СЛУЧАЕ СИЛЬНЫХ ПОЛЕЙ

Милинский А.Ю.^{1,2}, Шацкая Ю.А.¹, Антонов А.А.¹

¹Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, 675000, Россия (E-mail: a.milinskiy@mail.ru)

²Амурский государственный университет,
Благовещенск, 675000, Россия

Основными свойствами сегнетоэлектриков, благодаря которым они используются в технике, являются наличие спонтанной поляризации P_s , большая диэлектрическая проницаемость ϵ , и зависимость ϵ и P_s от напряженности электрического поля E . Одним из наиболее чувствительных методов исследования $\epsilon(E, T)$ и $P_s(E, T)$ является метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), который позволяет достаточно полно исследовать сегнетоэлектрические фазовые переходы. Суть метода НДС заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков. Анализируя поведение гармоник, можно определять тип фазового перехода и рассчитывать коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга [1,2]. Метод НДС также позволяет определять температуру исчезновения P_s , в следствии чего, его удобно использовать для исследования как объёмных, так и наноструктурированных сегнетоэлектриков.

В настоящее время теоретически получены точные значения амплитуд высших гармоник для сегнетоэлектриков первого и второго рода в случае малых модулирующих полей ($E \ll E_c$) [3-5], однако отсутствует теория метода НДС для сильных полей ($E > E_c$). Сложность получения точного решения заключается в том, для реального кристалла форма петли гистерезиса зависит от примесей, дефектов, частоты переключения и т.д. Целью данной работы являлось экспериментальное определение температурной зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при модулирующих полях, больше коэрцитивного для различных сегнетоэлектриков. В качестве объектов исследования были выбраны следующие сегнетоэлектрики: триглицинсульфат – TGS, титанат бария – $BaTiO_3$, тиомочевина – $SC(NH_2)_2$; антисегнетоэлектрик цирконат свинца – $PbZrO_3$. Выбор исследуемых сегнетоэлектриков определялся тем, что в литературе имеются данные о температурной зависимости их спонтанной поляризации вблизи фазового перехода, а также с целью проверить применимость метода НДС для определения температурного хода P_s в сегнетоэлектриках первого и второго рода.

Установка для исследований температурных зависимостей амплитуд высших гармоник включала в себя генератор с максимальным выходным напряжением 10 В и повышающий трансформатор с коэффициентом трансформации 20. При исследовании на образцы подавалось поле с напряженностью 2000 В/см. Сигнал кратных гармоник снимался с резистора,

включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным АЦП ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы. Более подробное описание установки приведено в [6]. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы. Скорость изменения температуры была не более 1 К/min. Точность определения температуры составляла около 0.2 К.

В настоящей работе теоретически и экспериментально показано, что в случае полей, больше коэрцитивных, метод НДС позволяет определить температурный ход спонтанной поляризации. Зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ около фазового перехода дает хорошее согласие с зависимостью спонтанной поляризации P_s от температуры для сегнетоэлектриков первого и второго рода. Результаты метода НДС для антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ показывают, что аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$ наблюдается только в узком температурном интервале, соответствующем формированию промежуточной сегнетоэлектрической структуры. Аномалий коэффициента третьей гармоники в антисегнетоэлектрической фазе не наблюдалось. Поскольку коэффициент гармоник пропорционален количеству полярных областей, метод НДС позволяет определить концентрацию полярных областей по зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ и может применяться в частности для исследования наноструктурированных сегнетоэлектриков с целью определения температурной области существования сегнетоэлектричества.

1. Wei X., Yao X. // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2006. – V.20. – P. 2977 – 2998.
2. Leont'ev I.N., Leiderman A., Topolov V.Yu., Fesenko O.E. // *Phys. Solid State.* – 2003. – V.45. – P. 1128 – 1130.
3. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V.62. – №8. – P. 3339 – 3342.
4. Miga S., Dec J., Kleemann W. // *Ferroelectrics. – Characterization and Modeling.* – 2011. – V.53. – P. 181 – 202.
5. Юдин С.Г., Блинов Л.М., Петухова Н.Н., Палто С.П. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1999. – Т.70. – вып.9. – С. 625 – 631.
6. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В. // *ФТТ*, 2013, т.55, №12 – С.2439-2442.

ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ЦТС В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 30–500 °С

Павелко А.А., Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Шилкина Л.А.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: aapavelko@sfedu.ru)

Бинарные твердые растворы (ТР) состава $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС) сохранили до настоящего времени свою уникальность и практическую ценность, а многокомпонентные системы с их участием стали основой практически всех промышленно выпускаемых сегнетоэлектрических (СЭ) материалов. Целенаправленное создание последних делало необходимым знание x - T фазовой диаграммы (ФД) системы, не утратившее и сегодня свою значимость в связи с разработкой новых базовых композиций СЭ материалов. В отличие от огромного количества экспериментальных работ, посвящённых исследованиям структуры и электрофизических свойств ТР ЦТС с избранными концентрациями компонентов, результаты систематического изучения фазовых переходов (ФП) в системе в широком концентрационном и температурном интервалах изложены лишь в нескольких публикациях. Целью работы явилось определение температурных интервалов аномальных изменений пьезоэлектрических, диэлектрических и сегнетоэластических характеристик при ФП в ТР системы ЦТС в интервале температур 30–500 °С, а также установление корреляционных связей выявленных температурных аномалий с реальной (дефектной) структурой исследованных объектов в соответствии с ФД, построенной нами в [1].

Объектом настоящего исследования явился ТР системы ЦТС с $0.05 \leq x \leq 0.58$. ТР получены по обычной керамической технологии: твердофазный двухстадийный синтез с промежуточным помолом и гранулированием порошков, последующее спекание в воздушной атмосфере без применения давления. В качестве исходных реагентов использовалось сырьё (моноксиды и карбонаты металлов) высокой степени чистоты: PbO – ”осч”, TiO_2 – ”осч”, ZrO_2 – ”ч”.

Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств ТР в интервале температур 30–500 °С проводили методом резонанса–антирезонанса в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A. При этом определяли, в том числе, относительную диэлектрическую проницаемость поляризованных ($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$) образцов, пьезомодуль ($|d_{31}|$), механическую добротность (Q_m). Значения частот резонанса (f_r) и антирезонанса вычисляли с помощью специально разработанного программного обеспечения на базе библиотеки алгоритмов ALGLIB (нелинейный метод наименьших квадратов) с использованием моделирования методом эквивалентных схем.

На рисунке приведены зависимости электрофизических параметров образцов ТР системы ЦТС от температуры при концентрациях титаната свинца в системе (x): 0.05 (а); 0.20 (б); 0.28 (в); 0.58 (г).

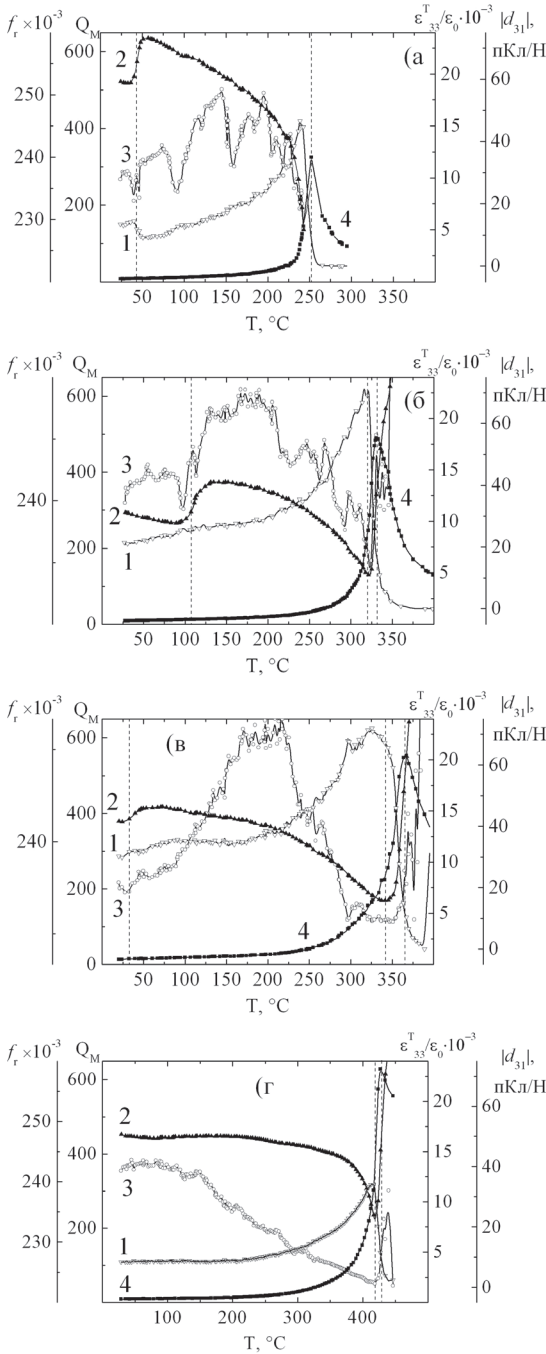


Рис. 1. Зависимости пьезомодуля, $|d_{31}|$ (1), частоты резонанса, f_r (2), электромеханической добротности, Q_M (3), и относительной диэлектрической проницаемости, $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ (4), измеренной на частоте 1 кГц поляризованных образцов ТР системы ЦТС от температуры при различных концентрациях титаната свинца в системе: $x=0,05$ (а); $0,20$ (б); $0,28$ (в); $0,58$ (г).

Полученные в работе результаты позволили определить температурные интервалы аномальных изменений электрофизических свойств при ФП между фазами, фазовыми состояниями, областями их сосуществования. В работе также уточняется интервал существования промежуточной “области нечеткой симметрии”, предвещающей переход в неполярную кубическую фазу при повышении температуры.

1. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., and Dudkina S. I. *Ceram. Intern.*, **39**, 2889 (2013).

ОСОБЫЕ ТОЧКИ НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ 12-Й И 14-Й СТЕПЕНИ

Павлов С.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, 119991,
Россия (E-mail: swcusp@mail.ru)

Учет степеней выше шестой в разложении термодинамического потенциала основан на строгих математических методах теории особенностей дифференцируемых отображений (теории катастроф) [1,2]. Ключевые положения этой теории заключаются в том, что термодинамический потенциал раскладывается в формальный ряд Тейлора. Такое утверждение позволяет отказаться от предположения о малости параметра порядка и критериев применимости теории Ландау в узком температурном интервале вблизи точки фазового перехода (ФП).

Модель, учитывающая разложение по четным степеням параметра порядка до 4-й степени, описывает один ФП второго рода. При добавлении члена 6-й степени на фазовой диаграмме термодинамического потенциала появляется особая точка – трикритическая, в которой соединяются линии ФП первого и второго рода. В модели 8-й степени [3] на фазовой диаграмме появляется концевая критическая точка типа жидкость-пар и линия изоморфных ФП. Учет более высоких степеней – десятой, двенадцатой и четырнадцатой – приводит к появлению новых концевых точек на фазовых диаграммах. На рис. 1 представлено двумерное сечение фазовой диаграммы модели 12-й степени:

$$\Phi = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6 + a_4 \eta^8 + a_5 \eta^{10} + a_6 \eta^{12}.$$

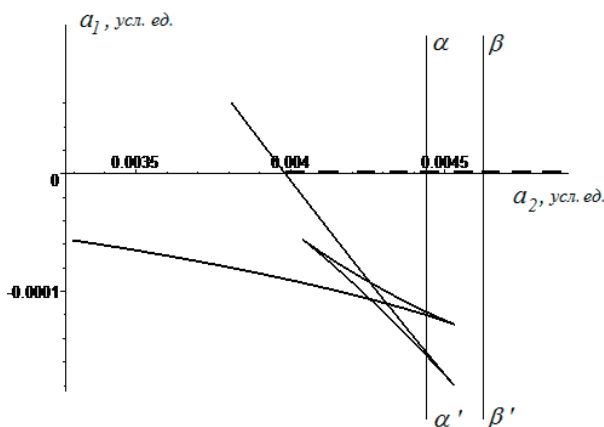


Рис. 1. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели 12-й степени в координатах a_1 - a_2 . Сплошные линии – границы устойчивости фаз ФП первого рода, штриховая линия – линия ФП второго рода, $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ – термодинамические пути.

Если коэффициент $a_1 = a_1'(T - T_0)$, то есть линейно зависит от температуры, термодинамический путь на фазовой диаграмме представляет собой прямую линию, пересекающую линию структурного фазового перехода второго рода при $a_1 = 0$ (прямая $\alpha\alpha'$) и линии изоморфных ФП в

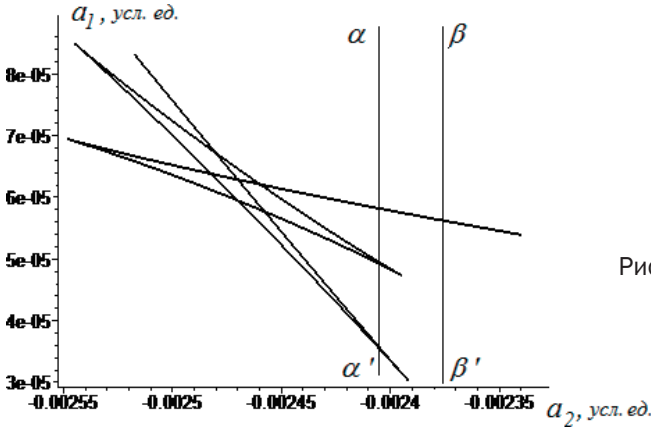


Рис. 2. Двумерное сечение фазовой диаграммы модели 14-й степени в координатах a_1 - a_2 . Обозначения те же, что и на рис. 1. α' и β' – термодинамические пути.

низкосимметричной фазе или проходящую в закритической области критических точек типа жидкость-пар. На температурных зависимостях физических свойств в низкосимметричной фазе появляются две аномалии, характерные для ФП первого рода или, для термодинамического пути bb' , размытые максимумы, характерные для закритического поведения. Аналогичные аномалии в низкосимметричной фазе присущи и модели 14-й степени. Разница лишь в том, что структурный ФП в этой модели – первого рода. Типичное двумерное сечение фазовой диаграммы термодинамического потенциала 14-й степени приведено на рис. 2.

Подобные последовательности ФП экспериментально наблюдаются на температурных зависимостях тепловых и диэлектрических свойств некоторых кристаллов семейства $(NR_4)_2MeX_4$ ($R=CH_3, C_2H_5, Me=Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, X=Cl, Br, F$) [4].

1. Арнольд В. И., Варченко А. Н., Гусейн-Заде С. М. Особенности дифференцируемых отображений. (1982) – с. 84.
2. Кутын Е. И., Лорман В.Л., Павлов С. В. УФН, **161**, 109 (1991).
3. Гуфан Ю. М., Ларин Е., С. Докл. АН СССР, **242**, 1311 (1978).
4. Cizman A., Poprawski R., Sieradzki A. Ferroelectrics, **363:1**, 209 (2008).

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗАПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ЦТС МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

*Серегин Д.С., Котова Н.М., Зубкова Е.Н., Подгорный Ю.В.,
Воротилов К.А., Сигов А.С.*

МГТУ МИРЭА,

*Москва, 119454, Россия (E-mail: d_seregin@mirea.ru, kotova@mirea.ru,
zubkova@mirea.ru, podgorny@mirea.ru, vorotilov@mirea.ru, sigov@mirea.ru)*

Толстые пленки (1-10 мкм) цирконата-титаната свинца (ЦТС) являются перспективным материалом для применений в устройствах микромеханики, пироприемниках, оптоэлектронных устройствах. Так пьезоэлектрические микроэлектромеханические системы (МЭМС) отличаются низким энергопотреблением и позволяют создавать разнообразные устройства, в т.ч. датчики, актуаторы, ультразвуковые двигатели, генераторы энергии, РЧ ключи, гироскопы и акселерометры [1].

Одним из эффективных способов увеличения толщины пленок является введение в пленкообразующий (ПО) раствор ЦТС органического полимера (порогена), который увеличивает вязкость наносимого раствора и подвергается деструкции при отжиге, образуя пористую структуру [2].

В работе представлены результаты исследования процессов формирования пленок пористой керамики ЦТС из алкоксидных растворов с добавлением поливинилпирролидона (ПВП) в качестве порогена. Были изучены пленки, сформированные из растворов с различным содержанием ПВП (0-20 вес.%). Количество нанесенных слоев варьировалось от 5 до 30, температура отжига составляла 650-750°C.

Показано, что введение ПВП в исходный раствор позволяет увеличить толщину пленки. Добавка 20 вес.% ПВП позволяет увеличить толщину слоя за одно нанесение в 2 раза. При нанесении 30-ти слоев ПО раствора без ПВП толщина формируемой пленки составляет ~1,2 мкм, а при концентрации ПВП в ПО растворе ЦТС 14 вес.% увеличивается до ~2,2 мкм. При концентрации ПВП в ПО растворе 20 вес.% показатель преломления пленок уменьшается с 2,53 до 1,81, что соответствует объемной пористости 33%.

В исходных пленках ЦТС, полученных без использования порогена, увеличение толщины пленки (числа наносимых слоев) приводит к некоторому снижению величины остаточной поляризации с 26 до 23,4 мкКл/см² и незначительному увеличению диэлектрической проницаемости с ~880 до ~1000 (соответственно 5 и 30 слоев). Наблюдаемые изменения связаны с частичным изменением ориентации перовскитных зерен относительно наследуемой от подложки ориентации (111), что подтверждается данными электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа [3]. Росту диэлектрической проницаемости в пленках большей толщины способствует увеличение доли зерен с ориентацией (100) и снижение влияния пограничных эффектов (пленка/электрод) с увеличением толщины пленок ЦТС [4].

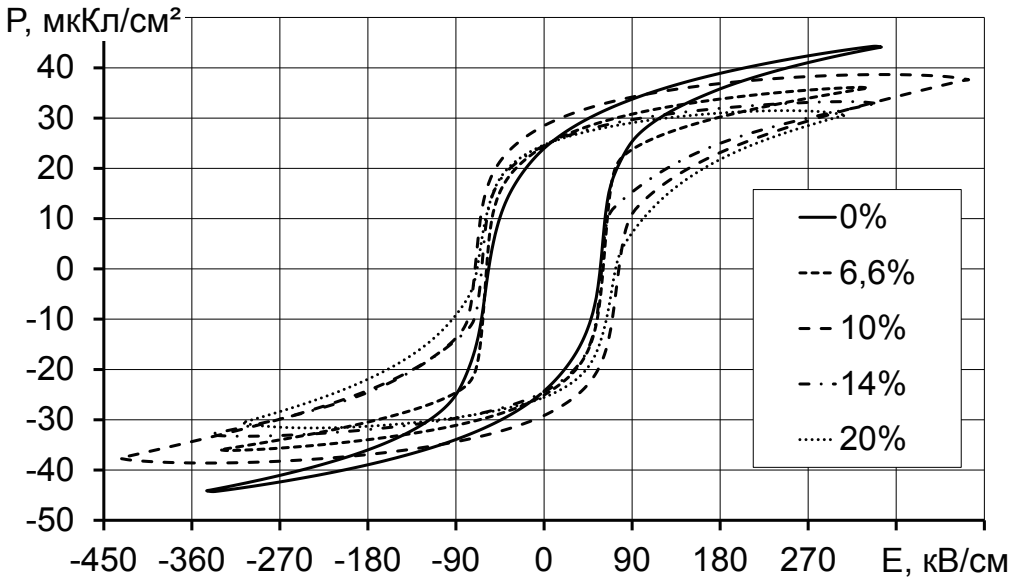


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса мезопористых пленок ЦТС, сформированных 10-кратным нанесением алкоксидных ПО растворов с различным содержанием ПВП.

На рис. 1 представлены петли диэлектрического гистерезиса для пленок с различной концентрацией ПВП в растворе. Удивительно, но увеличение пористости не приводит к снижению величины остаточной поляризации пленок. Однако форма петель гистерезиса пористых пленок отличается от петли гистерезиса непористого образца в области насыщения поляризации. Очевидно, что переключение части доменов требует больших значений электрического поля из-за их пиннинга на дефектах и границах раздела, образованных при формировании пор.

Как и следовало ожидать, увеличение пористости приводит к снижению величины диэлектрической проницаемости, и для концентрации ПВП 20 вес.% значение диэлектрической проницаемости составляет 432–456 в зависимости от толщины пленки, что более чем в два раза меньше, чем в непористых пленках.

1. Smith G. L. J. Americ. Cer. Soc., **95**, №. 6, 1777 (2012).
2. Yamano A., Takata K., Kozuka H. J. Appl. Phys., **111**, 054109 (2012).
3. Зубкова Е.Н., Абдуллаев Д.А., Серегин Д.С., и др. Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, **2**, 82 (2013).
4. Podgorny Yu. V., Seregin D. S., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Ferroelectrics, **439**, 74 (2012).

ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Пушкарёв А.В.¹, Олехнович Н.М.¹, Радюш Ю.В.¹, Раевский И.П.¹,
Кубрин С.П.², Раевская С.И.², Сташенко В.В.².

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
Минск, 220072 Республика Беларусь, (E-mail: pushk@physics.by)

²НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: igorraevsky@gmail.com)

Исследованы кристаллическая структура, диэлектрический отклик и мессбауэровские спектры твердых растворов (ТР) $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN- x PFS). При нормальном давлении эти ТР кристаллизуются в структуре пирохлора, поэтому для получения перовскитной модификации синтез проводился при давлении 6 ГПа и температурах 1400-1800 К [1]. Для составов с $x > 0.6$ на рентгеновских дифракционных спектрах наблюдаются сверхструктурные линии, а мессбауэровские спектры, наряду с дублетом, содержат синглетную составляющую, что обусловлено упорядочением катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} (Nb^{5+}). Доля синглетной компоненты, а также степень упорядочения S , определенная по отношению интенсивностей сверхструктурной линии 111 и основной линии 200, увеличиваются с ростом x , достигая 0.8 для PFS.

Концентрационная зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости имеет минимум в области $x=0.6$, а составы с $0.3 < x < 0.7$ проявляют релаксорные свойства, что типично для ТР тройных композиционно-упорядочивающихся перовскитов.

На основе анализа изменения мессбауэровских спектров с температурой показано, что в данной системе ТР имеют место магнитные фазовые переходы. Для PFN и PFS наблюдается резкий переход при ~ 150 и ~ 25 К, соответственно. Для промежуточных составов имеют место два размытых магнитных фазовых перехода, что предположительно связано с пространственно-неоднородным упорядочением (наличием в образцах областей с различной степенью упорядочения катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} (Nb^{5+})).

1. Raevski I. P., Olekhovich N. M., Pushkarev A. V., Radyush Y. V., Kubrin S. P., Raevskaya S. I., Malitskaya M. A., Titov V. V., Stashenko V. V. *Ferroelectrics*, **444**, №. 1, 47 (2013).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-02-90019 Бел_а и 12-08-00887_а) и БРФФИ (грант T12P-077).

СВОЙСТВА СМЕСЕВОГО КОМПОЗИТА НАНОДИСПЕРСНЫЙ ГИДРОЗОЛЬ КРЕМНЕЗЕМА – ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ

Миловидова С.Д.¹, Рогазинская О.В.², Сидоркин А.С.³,
Воротников Е.В.⁴, Нгуен Хоай Тхыонг⁵

Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия,

(E-mail: ¹milovidova@phys.vsu.ru, ²olamil@mail.ru, ³sidorkin@phys.vsu.ru,
⁴vorotnikov.e@inbox.ru, ⁵hthuongphysics@yahoo.com)

Исследование сегнетоэлектрического поведения в наноразмерном состоянии имеет большой научный интерес, связанный, с одной стороны, с минимизацией сегнетоэлектрических устройств, а с другой — с потенциальной возможностью управления указанными свойствами за счет вариации размеров и геометрии наноразмерных сегнетоэлектрических включений.

Во многих работах показано увеличение температуры фазового перехода в нанокомпозитах с сегнетоэлектриками, внедренных в нанопористые матрицы [1-3]. Однако, создать устойчивое полярное состояние можно и при внедрении сегнетоактивных частиц в нанодисперсные золи, что связывается с активной гетероадагуляцией частиц золь на поверхности более крупных сегнетоэлектрических включений [4]. С этой точки зрения представляет интерес создание и исследования свойств смешевых нанокомпозитов с сегнетоэлектриками.

Настоящая работа посвящена получению смешевых нанокомпозитов на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема и сегнетоэлектрического триглицинсульфата (TGS) и исследование влияние размеров частиц SiO_2 на диэлектрические свойства полученных композитов.

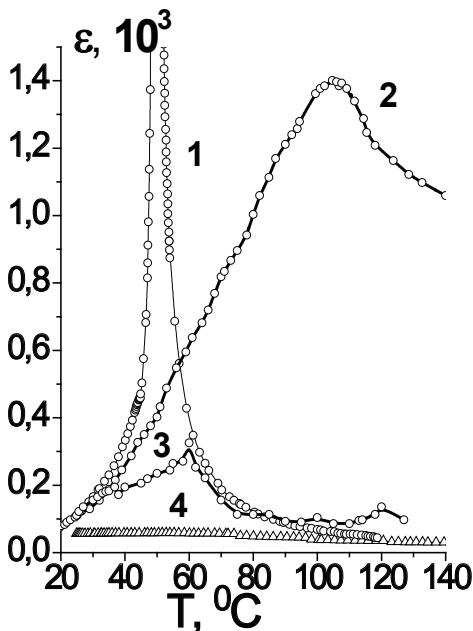


Рис.1 Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образцов кристалла TGS (1), смешевых нанокомпозитов SiO_2 +TGS с размером наночастиц в исходном гидрозоле 6 нм (2) и $9 \cdot 10^3$ нм (3) и чистом SiO_2 (4)

Для получения нанокомпозитов в настоящей работе использовались нанодисперсные гидрозоли SiO_2 с разным средним размером частиц кремнезема ~ 6 nm и $\sim 9 \cdot 10^4$ nm. В исходном нанодисперсном гидрозоле растворялась соль триглицинсульфата до получения насыщенного раствора. При испарении воды на проводящей подложке образовывался образец нанокомпозита $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$.

В смесевых композитах $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$, полученных на основе гидрозоля SiO_2 с размером частиц 6 nm, наблюдается увеличение температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ по сравнению с монокристаллическим TGS, для которого точка Кюри равна $+49$ °C (кривая 1 рис.1). Температура максимума ϵ для данного композита смещена в область более высоких температур до $\sim +114$ °C (кривая 2 рис.1).

Значения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода в смесевом композитном образце меньше по сравнению с чистым кристаллом TGS. Однако, они в 2 – 3 раза превышают величину ϵ в матричных композитах с TGS, внедренным в нанопористый оксид алюминия или стекло [1-3].

Кроме этого, диэлектрические свойства смесевых композитов на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема, показали лучшую временную стабильность по сравнению с матричными структурами. Измерения, проведенные через 1,5 месяца, показали, что величина диэлектрической проницаемости в максимуме изменяется незначительно по сравнению с первоначальными данными.

Исследования композитов с триглицинсульфатом на основе высокодисперсного кремнезема SiO_2 со значительно большими размерами частиц (до $\sim 9 \cdot 10^3$ nm) показали уменьшение диэлектрической проницаемости во всем исследованном температурном интервале. Значения ϵ в максимуме кривой $\epsilon(T)$ не превышают 300 единиц, хотя и наблюдается увеличение температуры максимума ϵ до $+60$ °C (кривая 3 рис.1). Концентрации кремнезема в композитах с размерами частиц 6 nm и $9 \cdot 10^3$ nm составляла 55 и 60 % соответственно. Для чистого SiO_2 ϵ практически не зависит от температуры (кривая 4 рис.1).

Обнаруженное большое смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости в область более высоких температур, вероятно, можно связать с указанной в [1] способностью более мелких наночастиц SiO_2 адсорбироваться на более крупных молекулах TGS, закрепляя существование поляризации при более высоких температурах.

1. Сидоркин А.С., Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Материалы 10 международной конференции «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург, 36 (2004).
2. Барышников С.В., Чарная Е.В., Cheng Tien и др., ФТТ, **49**, 751 (2007).
3. Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. Сидоркин А.С. и др., Изв.РАН, сер. Физ., **74**, 1351 (2010).
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д., *Химия и технология нанодисперсных оксидов*, ИКЦ «Академкнига», М. 309 (2006).

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ТРОЙНЫЕ ОКСИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВИСМУТИТЫ

Кидяров Б.И.¹, Рожков А.Ф.²

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru)

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, 6300906, Россия (E-mail: rozhkov@igm.nsc.ru)

Ранее нами предложена методология систематизации данных по взаимосвязи «состав-структура-свойство» нецентросимметричных (НЦС) бинарных (БОК) и тройных (ТОК) оксидных кристаллов [1]. В данной работе эта модель рассмотрена более детально для кристаллов ТОК, которые содержат оксид висмута, Bi_2O_3 . На основе табулированных данных по структуре, длинам оксидной связи нелинейно-оптическим (НЛО) кристаллов на плоскости $L(M_1-O)$, $L(E_1-O)$ построена розетка из двух пересекающихся эллипсов «ацентричности», внутри которых преимущественно находятся НЦС- кристаллы $(M_1)_m(E_1)_n\text{Bi}_2\text{O}_t$, $(M_1)_m(M_2)_n\text{Bi}_2\text{O}_t$. Эти эллипсы четко имеют 5 областей, содержащих кристаллы с различным уровнем НЛО – восприимчивости $\chi^{(2)}$, Рис.1: 1) Круглое ядро эллипсов, содержащее кристаллы с умеренными ацентричными свойствами. 2) Общая часть двух эллипсов – «луковица» с кристаллами вне ядра, обладающими более высокими НЛО свойствами.

3) Поле (3) боковых эллипсов, расположенное вне «луковицы», которое содержит кристаллы, обладающие наиболее высокими НЛО – свойствами. 4) Поле (4) боковых эллипсов вне «луковицы» с кристаллами, обладающими достаточно высокими НЛО – свойствами. 5) Круглые поля (5) на краях эллипсов с кристаллами, обладающими весьма слабыми НЛО – свойствами.

Отметим, что длина связи $\text{Bi}-\text{O}$ лежит в пределах 198-220 пм. То-есть оксид Bi_2O_3 располагается на биссектрисе координатного угла сразу за гра-

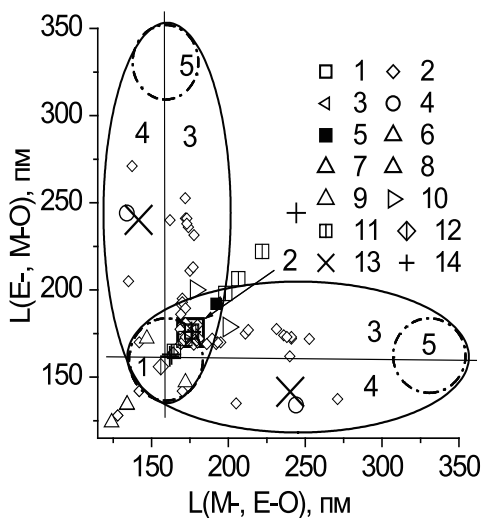


Рис.1. Эллипсы НЦС кристаллов, содержащих оксид висмута (Bi_2O_3). Символы: 1- C_{4v} ; 2 - C_{2v} ; 3- C_s ; 4 - C_6 ; 5 - C_4 ; 6- 9- C_2 ; 10 - C_1 ; 11- T, 12- D_2 ; 13- D_{2d} 14- T_d .

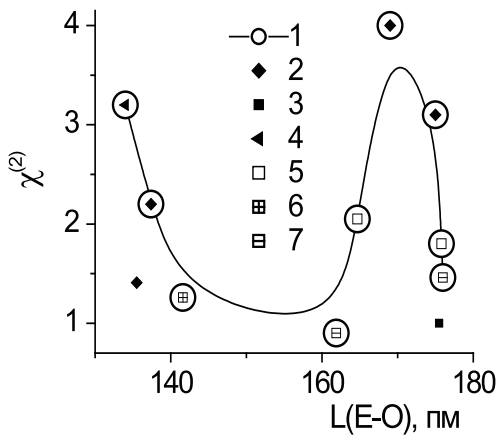


Рис.2. Зависимость верхней огибающей множества НЛО – восприимчивости кристаллов, содержащих оксид висмута (Bi_2O_3). Символы: 1-точки огибающей, 2 – C_{2v} ; 3 – C_{4v} , 4 – C_2 ; 5 – T ; 6- D_{2d} , 7 – T_d .

ницей обеих эллипсов, Рис.1. Именно поэтому множество тройных кристаллов НЦС– висмутитов охватывается розеткой из двух эллипсов. Ранее нами показано, что множество кристаллов тройных цинкатов уже располагается в розетке из трех эллипсов, поскольку длина Zn-O связи $L = 197$ пм. В этом случае точка кристалла Zn-O находится на биссектрисе координатного угла внутри розетки из трех эллипсов [2]. Таким образом, множества кристаллов цинкатов и висмутитов качественно разделяются по кристаллохимическим причинам на множества тройных НЦС – кристаллов, располагающиеся в трех, или в двух эллипсах ацентричности [1-2]. Это обстоятельство имеет существенное значение при априорном дизайне новых НЦС– кристаллов сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков [3].

Показано, что верхние огибающие линии нечетких эмпирических функций $\chi^{(2)} = F(L(E-O))$ кристаллов висмутитов имеют два экстремума, которые относятся к полярным кристаллам с моноклинной, или с ромбической структурами C_{2v} , C_{2v} , Рис.2. Ранее установлено, что наиболее высокие НЛО свойства имеют НЦС кристаллы, содержащие одновременно оксиды ниобия, и титана. Выявлено, что НЦС кристаллы ТОК с длинами химической связи в интервале $L \sim 167-195$ пм, и содержащие катионы V^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} или I^{5+} , являются более перспективными для поиска оксидов с высокой нелинейно-оптической (НЛО) восприимчивостью $c^{(2)}$.

1. Kidyarov B.I., Atuchin V.V., Pervukhina N.V. Physics of the Solid State. **51**, № 8, 548 (2009).
2. Кидяров Б.И., Атучин В.В.. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 7, № 2. .26 (2010).
3. Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н.* Новосибирск. (2011) – 40 с.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВЯЗИ СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ – ЛИТИЯ, ТИТАНАТОВ БАРИЯ – СТРОНЦИЯ, ФЕРРИТА ВИСМУТА

Садыков Х.А., Резниченко Л.А.

*НИИ физики Южного федерального университета.
г. Ростов-на-Дону. (E-mail: hizir-2010@mail.ru)*

Наиболее практически востребованным направлением в физике конденсированного состояния является физика функциональных материалов. При этом в настоящее время наибольшее внимание привлекают материалы, не содержащие токсичные элемент. Именно поэтому возобновился и усилился интерес к композициям на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), феррита висмута, титанатов бария–стронция – перспективным базовым средам для создания устройств микро-, наноэлектроники, спинтроники. В связи с этим представляется актуальным установление закономерностей фазообразования и формирования корреляционных связей между кристаллографическими характеристиками структуры, зерненным строением и макрооткликами твердых растворов (ТР) на основе НЩМ, BiFeO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, что и стало целью настоящей работы.

В ходе выполнения работы впервые

- установлены закономерности фазообразования в бинарной системе
- $(1-x) \text{NaNbO}_3 - x/2 \text{CuNb}_2\text{O}_6$ ($0.00 \leq x \leq 0.1625$, $\Delta x = 0.0125$) в процессе приготовления поликристаллических образцов; выявлены особенности их рекристаллизационного спекания, формирования микроструктуры; показана зависимость свойств от квалификации Nb_2O_5 ; построена фазовая диаграмма системы, содержащая сложную морфотропную область; обнаружены эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости, связанные с влиянием электропроводности;
- выявлены корреляционные связи состав – структура – свойства; разработана и экспериментально реализована схема модифицирования ТР, включающих $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$, монооксидами Mn , Cu , Ni и сложными добавками $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, рентгенографически установлены последовательности возникающих фазовых состояний, качественно-количественный состав которых зависит от характеристик вводимых модификаторов; комплексом методов установлена локализация ионов-модификаторов в структуре базовых ТР;
- показаны пути повышения термической устойчивости BiFeO_3 путем легирования d-элементами (Mn , Co , Ni), а также оксидами высокозарядных ионов (Nb^{+5} , Ti^{+4}); установлено влияние специфики вводимых ионов на характер связности и морфологию зерен керамик на основе

феррита висмута; выявлены механизмы увеличения сегнетожесткости BiFeO_3 при модифицировании высокозарядными и низкозарядными ионами; определена роль дефектной подсистемы в формировании диэлектрических свойств модифицированного BiFeO_3 в окрестности 100 °С;

- установлена последовательность фазовых превращений в системе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, зависящая от термодинамической предыстории образцов; выявлено взаимосвязь диэлектрических свойств ТР с локализацией их на фазовой диаграмме; показано, что электронное и кристаллическое строение BST-керамик критически зависят от температуры спекания образцов.

Установлено, что

- в формировании фазовых состояний, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств ТР системы $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x/2\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ($0.00 \leq x \leq 0.1625$, $\Delta x = 0.0125$) критическую роль играет термодинамическая предыстория, с которой связано образование сложных пространственно – неоднородных сред;
- рост механической добротности и пьезочувствительности на фоне снижения диэлектрических проницаемостей, потерь и электропроводности в модифицированных оксидами Cu, Ni, Mn керамиках на основе нитратов натрия–лития обусловлен образованием анионнодефицитных и анионноизбыточных ТР повышенной сегнетожесткости;
- аномалии диэлектрических спектров керамик на основе BiFeO_3 вблизи 100 °С являются следствием изменений его реальной структуры при модифицировании Co, Ni, Zn; в случае с Ti, его практически полное вхождение в базовую решетку обеспечивает снижение дефектности и повышение диэлектрической стабильности объектов;
- в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ во всем концентрационном ряду образуются беспримесные ТР замещения со структурой типа перовскита.

При этом;

- в отличие от общеизвестной морфотропной фазовой границы между тетрагональной и кубической фазами при $x=0.30$, ТР системы претерпевают два морфотропных фазовых перехода: первый ($0.20 < x < 0.40$), с выраженными признаками первого рода, – из тетрагональной фазы в псевдокубическую с возникновением модуляции в направлениях $\langle 110 \rangle$, свидетельствующей о распаде ТР и формировании нанодоменов новой фазы; второй ($0.60 < x < 0.80$), близкий ко второму роду, – из псевдокубической фазы в кубическую с признаками модуляции в направлениях $\langle 111 \rangle$, свидетельствующей о появлении нанодоменов, обогащенных Ba или Sr;
- при изменении температурных режимов изготовления керамик и качественно–количественного элементного состава исходных компонентов возможна трансформация фазовой диаграммы;
- поведение диэлектрических характеристик ТР полностью коррелирует с установленной фазовой диаграммой системы.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ NaNbO_3 - KNbO_3 - CuNb_2O_6 И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.

НИИ физики ЮФУ,

Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: mvtalanov@sfedu.ru)

Создание экологически чистых пьезоэлектрических материалов, не содержащих свинец, – одна из ключевых задач функционального материаловедения. Перспективной основой таких материалов являются керамики бинарной системы ниобатов натрия-калия $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ (KNN) с достаточно высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов (пьезомодуль $d_{33} \sim 100$ пКл/Н, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p \sim 0.4$). Для усиления пьезодиэлектрических откликов в твердые растворы (ТР) на основе KNN вводят Cu-содержащие соединения (CuO , CuNb_2O_6 , $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ и др.) [1-5]. Наилучшие результаты ($K_p \sim 0.4$, механическая добротность $Q_m \sim 2000$) были достигнуты при использовании в качестве модификатора CuNb_2O_6 [5]. Однако, в указанных работах рассматриваются только составы с равным содержанием ниобатов натрия и калия, что недостаточно для составления полного представления об особенностях фазообразования и формирования электрофизических свойств в этих керамиках. Целью данной работы явилось построение фазовой диаграммы системы $x\text{NaNbO}_3$ - $y\text{KNbO}_3$ - $z\text{CuNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.45$ - 0.90 , $y=0.05$ - 0.50 , $z=0.025$ - 0.075 .

Изучаемые составы расположены в трех квазибинарных разрезах с $z=0.025$, 0.050 и 0.075 , параллельных ребру KNN. Все ТР получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Рентгенографирование выполнялось на приборе ДРОН 3.0 (Co_{Ka} – излучение). Определение электрофизических характеристик осуществлялось при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444 87.

На рис. 1. представлена фазовая диаграмма исследуемой системы в указанном диапазоне концентраций компонентов (обозначения фаз на диаграмме: $P(M_2)$ – ромбическая фаза с моноклинной (М) перовскитной ячейкой (нижний индекс показывает мультипликацию параметра b М ячейки); T_2 – тетрагональная фаза с удвоенными параметрами перовскитной ячейки; $P(M)$ – ромбическая фаза без удвоения параметра b М ячейки). Кроме областей кристаллизации самостоятельных фаз видны области их сосуществования ($T_2+P(M)$ и $T_2+P(M_2)$).

На рис. 2. приведены зависимости K_p и Q_m от содержания NaNbO_3 в ТР изучаемой системы. При $z=0.025$ положение максимумов K_p (при $x=0.55$ и 0.70) коррелирует с фазовыми границами в бинарной системе KNN [6]. Увеличение содержания CuNb_2O_6 (z), кроме стабилизации T_2 -фазы, приводит к значительному снижению величины K_p во всем концентрационном интер-

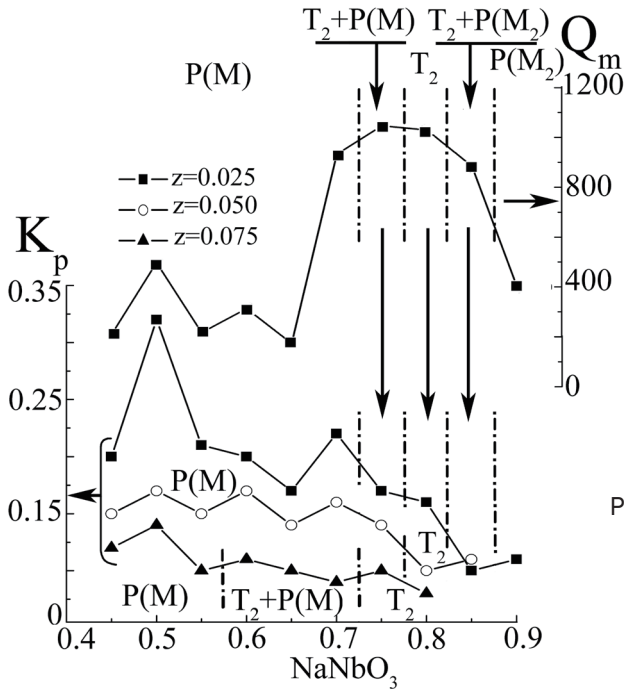


Рис. 2. Зависимости K_p и Q_m от содержания NaNbO_3 керамик с различными z . Штрихпунктирными линиями показаны фазовые границы системы.

вале NaNbO_3 . Вероятно, это может быть связано с вхождением ионов Cu^{2+} в В-позиции структуры перовскита, и, как следствие, с увеличением кислородных вакансий [4], обуславливающих появление внутренних электрических полей, тормозящих движение доменных стенок и приводящих к снижению пьезоэлектрической активности. Зависимость Q_m от содержания NaNbO_3 в ТР изучаемой системы с $z=0.025$ характеризуется наличием размытого максимума в морфотропной области, что нетипично для сегнетоэлектрических материалов. Возможные причины этого явления обсуждаются в докладе.

1. Park H.-Y., Ahn C.-W., Cho K.-H. et al. J. Am. Ceram. Soc., **90**, 4066 (2007).
2. Huang R., Zhao Y., Zhang X. et al. J. Am. Ceram. Soc., **93**, 4018 (2010).
3. Tan X., Fan H., Ke S. et al. Mater. Res. Bul., **47**, 4472 (2012).
4. Li E., Kakemoto H., Wada S. et al. IEEE transact. ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, **55**, 980 (2008);
5. Yang M.-R., Tsai C.-C., Hong C.-S. et al. J. Appl. Phys., **108**, 094103 (2010).
6. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. Ред. Л.А. Шувалов. (1974) – С. 289.

РЕЛАКСАЦИЯ СПОНТАННЫХ И ИНДУЦИРОВАННЫХ ДОМЕНОВ В ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ

Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Сорокина К.Л., Толстихина А.Л.

*Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова РАН,
Москва, 119333, Россия (E-mail: alla@ns.crys.ras.ru)*

Проблема создания регулярных полярных структур на основе сегнетоэлектриков выводит на первый план процессы доменной релаксации. Поскольку общепринятой теории динамики доменов еще нет, экспериментальная проверка различных моделей остается весьма актуальной. Сохраняется и существенное расхождение в значениях экспериментально определяемой ширины доменной стенки. Удобным модельным объектом для исследования процессов релаксации может служить триглицинсульфат (TGS), кристаллы которого имеют идеальную плоскость спайности (010), нормальную к направлению P_s и температуру Кюри $T_c = 49^\circ\text{C}$. В данной работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме пьезоотклика изучалась динамика стенок как естественных, так и искусственно созданных доменов на поверхности TGS.

Кристаллы TGS были выращены методом изотермического испарения при $T > T_c$ в ИК РАН. Из пирамиды роста грани m вырезались бруски, ориентированные вдоль сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывались по плоскости спайности на образцы толщиной 1,5–2 мм. Подготовка образцов и сами АСМ-эксперименты проводились в условиях чистого помещения TRACKPORE ROOM-05 с контролируемыми параметрами воздушной среды.

Процессы релаксации спонтанных доменов линзовидной формы изучались после выдержки образцов в течение нескольких часов при $T = 45^\circ\text{C}$. Сканирование поверхности образцов осуществлялось при той же температуре с периодичностью в 1–2 мин. Искусственно домены создавались в режиме СЗМ-литографии путем приложения импульса постоянного напряжения с амплитудой $U \approx 50$ В длительностью 2 мин. Область переполяризации первоначально имела форму круга, но затем приобретала равновесную линзообразную форму и окончательно исчезала за несколько часов. Регистрация доменной структуры проводилась раз в 6 мин. Для количественной характеристики процессов релаксации было выбрано временное изменение геометрических параметров доменов – радиуса R и площади S . Были зарегистрированы релаксационные кривые и рассчитаны скорости движения доменных стенок. Проведено сравнение процессов релаксации доменов естественного и искусственного происхождения. Установлены критические значения параметров, определяющие различные варианты релаксации. Обсуждаются возможные механизмы движения доменных стенок.

МЕХАНИЗМ ПОЯВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В МАЛОАТОМНЫХ МОДЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРАХ

Даринский Б.М., Флягина Е.М.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
Воронеж, Россия (E-mail: darinskii@mail.ru, flyagina@chem.vsu.ru)*

В настоящей работе поставлена цель исследовать влияние близкодействующих химических связей на образование сегнетоэлектрической фазы в кристалле титаната бария. Для ее достижения были проведены расчеты энергий и молекулярных орбиталей малых кластеров Ba_8TiO_6 , $Ba_{12}Ti_2O_{11}$, $Ba_{20}Ti_4O_{21}$, имеющих структуру кристаллического титаната бария. Энергии кластеров при разных смещениях иона титана вычислялась с помощью программы Gaussian методом V3LYP в базе ser-4g.

Показано, что энергия кластера Ba_8TiO_6 при размерах ячейки, близкой к размерам кристаллического кластера, имеет минимумы, соответствующие трем сегнетоэлектрическим фазам. Рассчитаны энергии орбиталей и проведен орбитальный анализ для парафазы и тетрагональной, и показано, углубление энергии кластера при смещении иона титана из центра куба обусловлено снятием вырождения по механизму Яна-Теллера. Аналогичные расчеты проведены для кластеров $Ba_{12}Ti_2O_{11}$, $Ba_{20}Ti_4O_{21}$.

Рассмотрен эффект упорядочивания соседних дипольных моментов в двух примыкающих ячейках кластера Ba_8TiO_6 . На основе расчета энергии и строения четырехъядерного кластера $Ba_{20}Ti_4O_{21}$ были смоделированы строение и энергия 180° -доменной границы а также решеточный барьер при ее перемещении. Показано, ширина доменной границы составляет несколько ячеек кристаллической решетки. Результаты исследования согласуются с представлениями о том, что в основе фазового перехода в титанате бария лежит короткодействующее взаимодействие между соседними атомами и эффект Яна-Теллера.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Харитонов Е. П., Воронкова В.И., Орлова Е.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Россия (E-mail: harit@polly.phys.msu.ru)*

Флюоритоподобные соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ привлекают внимание как материалы со смешанной электронной и кислородной проводимостью [1, 2]. По данным работы [3], пространственная группа соединений определена как $n\text{-}3n$. В зависимости от содержания кислорода в атмосфере при синтезе состав соединений может быть записан как $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($0 \leq y \leq 0.5$). Соотношение молибдена и редкоземельного элемента в соединении также может меняться. Так, в работе [4] было показано, что в двойной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ флюоритоподобные соединения со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ формируются в области составов 42.9 – 46.7% Nd_2O_3 . Проводящие и диэлектрические свойства исследовались только для соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ [1-2, 4]. Электрофизические свойства составов с иным соотношением неодима и молибдена с флюоритоподобной структурой, образующихся в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, не изучались.

Цель настоящей работы – синтез в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ соединений с флюоритоподобной структурой, как беспримесных, так и допированных катионами Ca, Pb, Nb, Zr, W. Исследование проводящих и диэлектрических свойств полученных соединений.

Поликристаллические образцы $\text{Nd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{21}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$, $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{45}$, $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$, $\text{Nd}_{5-x}\text{Zr}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($x = 0 - 0.1$), $\text{Nd}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($x = 0 - 1$), $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+y}$ ($x = 0 - 0.5$), $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+y}$ ($x = 0 - 0.6$) были получены методом твердофазного синтеза в атмосфере воздуха. Температура синтеза образцов с флюоритоподобной структурой значительно возрастала при увеличении концентрации примеси. Если беспримесные образцы $\text{Nd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{21}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$, $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{45}$ могут быть получены при температурах синтеза 1000 – 1050°C, то соединения $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.94}\text{W}_{0.6}\text{O}_{16+y}$ с флюоритоподобной структурой синтезируются при температурах выше 1250°C.

В области температур 400 – 1000°C на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости полученных соединений наблюдается размытый интенсивный пик диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{max}} \sim 2000 - 6000$ в зависимости от состава образца при измерениях на частоте 1 МГц). В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+y}$. Максимум диэлектрического пика смещается в высокотемпературную область при увеличении концентрации вводимых примесей. Указанный пик не может быть связан с релаксационными эффектами, поскольку его положение

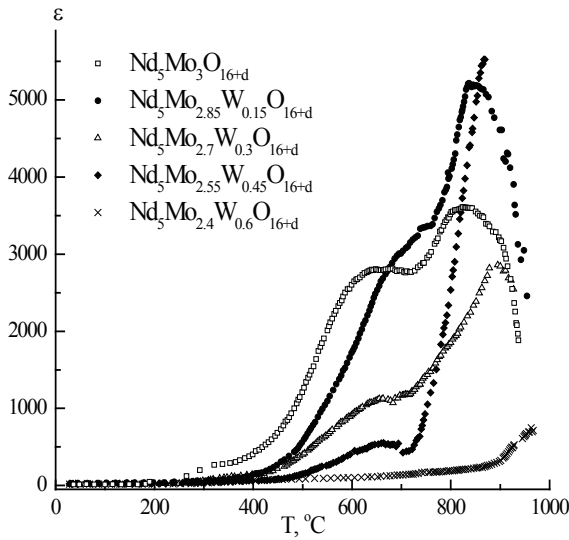


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+y}$ при измерении на частоте 1 МГц.

не зависит от частоты измерений [4], однако зависит от состава образца. Данный пик может быть связан с размытым анти- или сегнетоэлектрическим фазовым переходом, но это предположение находится в противоречии с данными [3], согласно которым при комнатной температуре соединение $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ имеет наивысшую симметрию $n-3n$.

Электропроводность флюоритоподобных соединений достаточно высока и составляет порядка 10^{-2} См/см при 800°C . Проводимость соединений $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{45}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$, $\text{Nd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{21}$ возрастает при увеличении содержания молибдена. Замещение молибдена вольфрамом в твердых растворах $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+y}$ приводит к возрастанию электропроводности на 0.5 порядка величины по сравнению с беспримесным соединением. При замещениях Nd и Mo на Ca, Pb, Nb и Zr проводимость соединений менялась слабо, что, по-видимому, может свидетельствовать о том, что кислородная электропроводность слабо зависит от вакансий, возникающих при этих гетеровалентных замещениях и предпочтительным является интерстиционный механизм кислородной проводимости, который ранее предполагался в работе [1].

1. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. H. Chem. Mater., **1**, 253 (1989).
2. Voronkova V. I., Kharitonova E. P., Belov D. A., Patrakeev M. V., Leonidova O. N., Leonidov I.A. The 19th International Conference on Solid State Ionics, June 2-7, 2013. Kyoto, Japan. Program. Mon-E-057.
3. Hubert P., Michel P., Thozet A., C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C **276**, 1779 (1973).
4. Voronkova V. I., Kharitonova E. P., Belov D. A. Solid State Ionics, **225**, 654 (2012).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ, ГЕНЕРИРУЕМОГО В ДВОЙНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ ПРИ НАКАЧКЕ ИЗЛУЧЕНИЕМ СУПЕРКОНТИНУУМА

Шахура И.Е.¹, Александровский А.С.^{1,2}, Зайцев А.И.^{1,2}

¹Сибирский Федеральный Университет,
Красноярск, 660041, Россия (E-mail: amatino@rambler.ru)

²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия

Граница области прозрачности тетрабората стронция (α -SBO) в вакуумной ультрафиолетовой области спектра лежит наиболее глубоко среди всех нелинейно-оптических кристаллов, однако использование этого обстоятельства затруднено отсутствием углового синхронизма. Как сообщается в докладе А. И. Зайцева [1], ростовые двойниковые структуры α -SBO являются средством повышения эффективности нелинейно-оптического преобразования за счёт так называемого случайного квазисинхронизма либо нелинейной дифракции. Существующие технологии позволяют получать пока только сильно рандомизированные структуры α -SBO, вследствие чего спектральная область, в которой возможно достижение эффекта случайного квазисинхронизма, является весьма широкой. Данное обстоятельство уменьшает эффективность преобразования для определённого узкого диапазона спектра, но привлекательно для нелинейно-оптического преобразования излучения широкополосных источников излучения, например, излучения фемтосекундного суперконтинуума. При преобразовании излучения суперконтинуума видимой и ближней инфракрасной области излучение, генерируемое в α -SBO должно попадать в ультрафиолетовую область спектра и могло бы образовывать ультрафиолетовый суперконтинуум. В настоящее время имеются два метода получения ультрафиолетового суперконтинуума [2,3], однако оба они требуют использования мощных фемтосекундных лазерных систем.

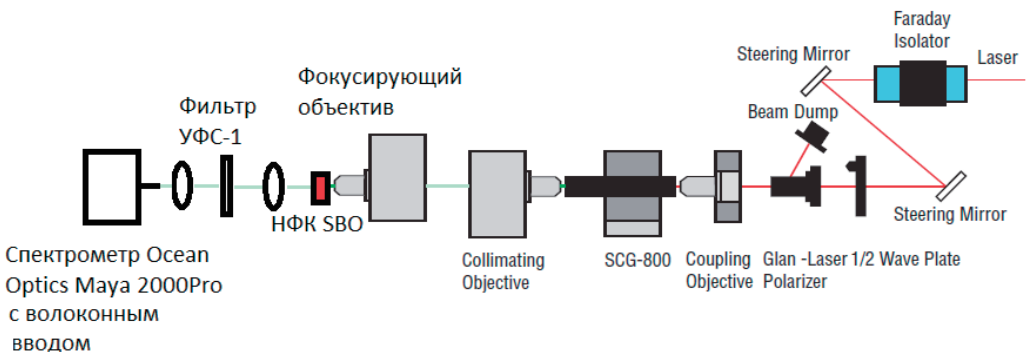


Рис. 1. Установка для нелинейно оптического преобразования излучения суперконтинуума в УФ область спектра.

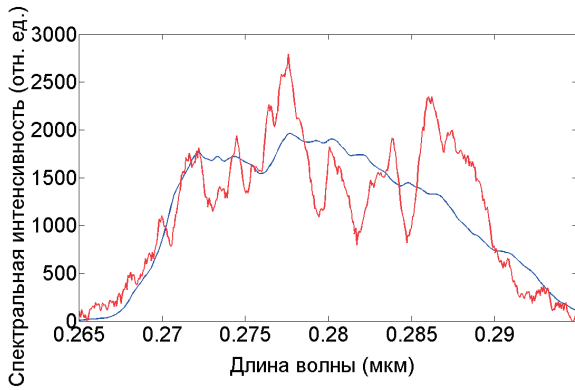


Рис. 2. Спектр УФ излучения, полученного в образце α -SBO, содержащем двойниковую структуру (красная). Расчётная кривая (синяя).

В эксперименте по нелинейно-оптическому преобразованию излучения фемтосекундного суперконтинуума (рис.1) использовался фемтосекундный задающий генератор Spectra Physics Tsunami/Millenia V низшего класса мощности. Его излучение преобразовывалось в суперконтинуум с помощью фотоннокристаллического световода NKT Photonics. Излучение суперконтинуума фокусировалось в двойниковую структуру α -SBO с помощью 20-кратного микроскопного объектива. Параметры фокусированного пучка измерялись с помощью профайлера Newport LBP-1, однако вследствие близости положения перетяжки пучка к объективу было возможно только определение его расходимости в дальнем поле, в то время как размер пучка в перетяжке и её положение в двойниковой структуре можно определить только косвенными методами. Спектры генерируемого излучения измерялись с помощью мини-спектрометра Ocean Optics Maya2000 Pro.

Моделирование спектров генерируемого излучения производилось методом минимизации разности расчётных и экспериментальных спектров. Основными варьируемыми параметрами являлись упомянутые выше размер пучка накачки в перетяжке и положение перетяжки относительно центра доменной структуры. Спектр генерируемого излучения в условиях оптимизации по мощности имеет пиковую структуру, однако при использовании жёсткой фокусировки принимает вид непрерывного спектра в диапазоне 265 – 295 нм. Для исследованной нерегулярной структуры с известными толщинами доменов существует единственный устойчивый минимум среднеквадратичного отклонения между расчётом и экспериментом. Пример экспериментальной и расчётной спектральных зависимостей для случая жёсткой фокусировки приведён на рис.2.

1. Зайцев А.И. Тезисы доклада ВКС-20. (2014).
2. N.Y. Joly, J. Nold, W. Chang, P. Hölzer, A. Nazarkin, G. K. L. Wong, F. Biancalana, and P. St. J. Russell, Phys. Rev. Lett. **106**, 203901 (2011)
3. P. J. M. Johnson, V. I. Prokhorenko, and R. J. Dwayne Miller, Opt. Express **17**, 21488 (2009).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

*Тихонов Ю.А., Разумная А.Г., Маслова О.А.,
Захарченко И.Н., Юзюк Ю.И.*

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: yuzuyuk@rambler.ru)*

Деформация, сопровождающая структурное согласование ячеек с разными параметрами в плоскости сопряжения эпитаксиальных слоев в сверхрешетках, обуславливает высокие значения поляризации и пьезоотклика, которые могут превышать величины, характерные для объемных сегнетоэлектриков. Варьирование толщин и химического состава компонентов, меняющих деформацию слоев, позволяет управлять уникальными характеристиками сверхрешеток. Создание сверхрешеток, составленных из трех чередующихся слоев разного состава, существенно расширяет диапазон возможных функциональных характеристик.

Методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы структурные параметры, особенности динамики кристаллической решетки и фазовые переходы в двухслойных $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BT/BST) и трехслойных сверхрешетках $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (BT/BST/ST), выращенных на подложках (001)MgO. Определены параметры элементарных ячеек слоев в направлении [001], периоды модуляции, средние размеры областей когерентности и средние микродеформации в двух- и трехслойной сверхрешетках с близкими периодами модуляции. Обсуждается различие структурных искажений в этих гетероструктурах.

В спектрах КРС при комнатной температуре обнаружено увеличение частоты мягкой E(TO) моды в трехслойной сверхрешетке по сравнению с двухслойной. Добавление слоя ST приводит к увеличению двумерных напряжений в трехслойной сверхрешетке, и изменяет последовательность фазовых переходов. При исследовании температурных зависимостей спектров КРС обнаружено, что в двухслойной сверхрешетке BT/BST фазовый переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую наблюдается при 450K, а при 220K происходит ещё один переход в низкосимметричную фазу. В трехслойной сверхрешетке низкотемпературный переход отсутствует, а переход в параэлектрическую фазу существенно сдвинут в область высоких температур ~ 650 K.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ СЕРНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

СЕКЦИЯ 2

устные доклады

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Eu^{3+} НА АНТИФЕРРОДИСТОРСИОННУЮ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ОБЪЕМНОМ КРИСТАЛЛЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ EuTiO_3

Жандун В.С., Замкова Н.Г., Зиненко В.И.

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия, Красноярск, Академгородок, 50, 660036 (e-mail: jvc@iph.krasn.ru)

Оксид EuTiO_3 кристаллизуется в структуре перовскита с пространственной группой $Rm\bar{3}m$ и с параметром элементарной ячейки $a=3.9\text{\AA}$ [1]. При $T_N = 5.3\text{K}$ EuTiO_3 испытывает антиферромагнитный фазовый переход [2]. Сегнетоэлектрический фазовый переход в объемном кристалле не наблюдается вплоть до температур жидкого гелия, но в то же время ряд авторов относит его, про аналогии со SrTiO_3 , к квантовым параэлектрикам [1,3]. В то же время, по поводу наличия антиферродисторсионного структурного перехода в EuTiO_3 в литературе существуют расхождения между экспериментальными данными, которые требуют объяснения. Одной из возможных причин такого расхождения является наличие примеси Eu^{3+} в исследуемых образцах. В данной работе был проведен расчет влияния трехвалентной примеси Eu^{3+} на антиферродисторсионную и сегнетоэлектрическую неустойчивости в объемном кристалле и тонких пленках EuTiO_3 в рамках неэмпирической модели поляризуемых ионов.

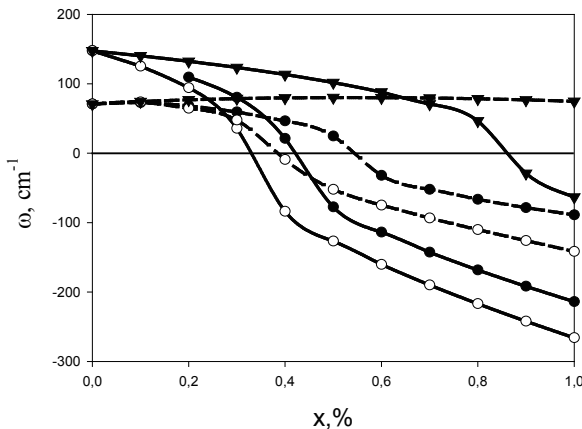


Рисунок 1. Зависимость частот сегнетоэлектрической (пунктирная линия) и антиферродисторсионных (сплошная линия) мод в объемном кристалле EuTiO_3 от концентрации примеси Eu^{3+} для разных вариантов зарядовой компенсации

Было обнаружено, что в объемном кристалле $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ нестабильные фононные моды отсутствуют, в то время как фононный спектр кристалла $\text{Eu}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ действительно содержит несколько нестабильных мод, соответствующих «вращению» октаэдров $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6^{2-}$.

Добавление примеси Eu^{3+} приводит к значительному смягчению поворотной моды (Рис.1), искажение по которой дает выгодность тетрагональной фазы $I4/m\bar{3}m$, реализующейся в тех соединениях, где антиферродисторсионный переход наблюдается экспериментально

В отличие от объемного кристалла фононный спектр тонкой пленки $\text{Eu}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$, содержит полярные и антиферродисторсионные нестабильные

моды. Они связаны, в основном, со смещением атомов, близких к поверхности пленки. Добавление примесей Eu^{3+} усиливает антиферродисторсионную нестабильность, которая частично или полностью подавляет сегнетоэлектричество в тонкой пленке.

1. T. Katsufuji and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 054415 (2001).
2. T. R. McGuire, M. W. Shafer, R. J. Joenk, H. A. Alperin, and S. J. Pickart, *Journal of Applied Physics* **37**, 981 (1966).
3. S. Kamba, D. Nuzhnyy, P. Vanek, M. Savinov, K. Knizek, Z. Shen, E. Santava, K. Maca, M. Sadowski and J. Petzelt. *EPL*, **80**, 27002 (2007)

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСОРОВ И ДИНАМИКА СВОЙСТВ ДЕФЕКТОВ В PLZT

Мамин Р.Ф.

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
Казань, 420029, Россия (E-mail: tamin@kfti.knc.ru)

Теория фазовых переходов в кристаллах с дефектами была развита в работах [1,2]. Она позволила объяснить размытие фазового перехода в кристаллах с дефектами, однако испытывала определенные трудности при объяснении проблем релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров), в которых наблюдается сильно размытый фазовый переход и характерные дисперсионные свойства. Релаксоры являются в настоящее время одними из наиболее интенсивно изучаемых материалов [3-9]. Интерес к этим соединениям обусловлен уникальностью их сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и оптических свойств. Известно, что релаксорное поведение связано с наличием в системе беспорядка. Также известно, что можно значительно изменять свойства релаксоров, добавляя некоторое количество примеси другой валентности. При этом температурный сдвиг максимума диэлектрической проницаемости может достигать 100 К и более. Например, увеличение концентрации лантана в $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [PLZT], который имеет отличную от свинца валентность [7,8], приводит к появлению релаксорного поведения в модифицированных составах.

В предыдущих работах были достигнуты определенные успехи при описании поведения релаксоров на основе модели, связывающей релаксорное поведение с динамикой образования поляронных состояний в результате локализации зарядов на дефектах [10-12]. В частности, в результате такого подхода удалось описать поведение релаксоров в низкотемпературной фазе после приложения постоянного электрического поля [9]. Удалось получить зависимости времени перехода в однородное состояние от величины электрического поля и от температуры [13] и показать, что параметры этих зависимостей связаны с параметрами локализации зарядов на дефектах. В настоящей работе мы хотим показать, как данная модель, связанная с теорией фазовых переходов в системе с дефектами [1,2], позволяет описать появление размытого фазового перехода в PLZT при увеличении концентрациях лантана. Рассмотрено поведение дефектов, свойства которых изменяются с температурой. Такими дефектами могут быть дефекты, обладающие дипольным моментом, темп реориентаций которого подчиняется термоактивационному закону. При низких температурах их подвижность замораживается, и мы имеем замороженные дефекты с хаотическим распределением поляризации. Рассмотрена модель, в которой дефекты являются точечными, и их концентрация и свойства ядра дефекта не меняются во всей области температур за исключением вероятности изменения направления поляризации на ядре дефекта. Это позволяет рассмотреть за-

дачу о фазовом переходе в рамках теории Ландау. В этой работе мы применяем подобный подход к описанию появления релаксорного поведения в PLZT. Процессы локализации носителей заряда на примесных центрах играют важную роль в настоящей теории и позволяют описать как размытие фазового перехода, так и возникновение дисперсионного поведения. Обсуждены свойства дефектной системы PLZT на основе известных [1,2] и вновь полученных экспериментальных данных. Настоящие исследования не претендуют на окончательное решение вопроса о природе релаксорного поведения, тем не менее, дают конкретные ориентиры для дальнейших исследований с целью как определения физических основ релаксорного поведения, так и обнаружения новых свойств этих материалов.

Таким образом, проведены теоретические исследования влияния дефектов со свойствами, меняющимися с температурой, на структурные фазовые переходы на примере PLZT. Обсуждено влияние дефектов на диэлектрическую восприимчивость, формирование распределения времен релаксации параметра порядка и время перехода в однородное состояние в низкотемпературной фазе релаксоров. Исследования спектральной зависимости люминесценции и фотопроводимости на монокристаллах магнито-ниобата свинца и PLZT керамике свидетельствуют в пользу обоснованности такого подхода и о возможном участии перестраиваемых с температурой дефектов в формирование размытого фазового перехода в релаксорах.

1. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. ЖЭТФ, **76**, № 1, 345 (1979).
2. Леванюк А.П., Сигов А.С. ФТТ, **22**, № 6, 1744 (1980).
3. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. ФТТ, **2**, № 10, 2906 (1960).
4. Cross L.E. Ferroelectrics, **76**, 241 (1987).
5. Klemann W. Int. J. Mod. Phys. B **7**, 2469 (1993).
6. Ye Z.-G., Ferroelectrics **184**, 513 (1996).
7. Krumin A.E., Ilyin U.I., and Dimza V.I. Ferroelectrics **22**, 695 (1978).
8. Dimza V.I., Strogis A.A., Kapenieks A.E. et al., Ferroelectrics **90**, 45 (1989).
9. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Phys. Rev. Lett., **74**, 1681 (1995).
10. Мамин Р.Ф. Известия РАН, сер. физическая **71**, вып. 10, 1398 (2007).
11. Мамин Р.Ф. ФТТ, **43**, № 7, 1262 (2001).
12. Mamin R.F., Migachev S.A., Nikitin S.I. et al. Ferroelectrics **296**, 157 (2003).
13. Мамин Р.Ф., Блинц Р. ФТТ, **45**, № 5, 897 (2003).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-02-01154 а.

О ВЛИЯНИИ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ДИСПЕРСИОННЫХ ПОПРАВОК ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Рогинский Е.М.¹, Марков Ю.Ф.¹, Смирнов М.Б.²

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

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

На примере молекулярных кристаллов каломели Hg_2Cl_2 , обладающих простой структурой, состоящей из параллельных оптической оси $C_4(Z)$ цепочек линейных молекул Cl-Hg-Hg-Cl , слабо связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса, выполнен анализ влияния полуэмпирических дальнедействующих дисперсионных поправок функционала плотности на дисперсию акустических ветвей, главным образом, на границе зоны Бриллюэна (ЗБ).

В результате неэмпирических расчетов в рамках теории функционала зарядовой плотности (DFT) с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн были выполнены расчеты электронной структуры кристаллов каломели, был изучен фононный спектр в различных точках обратного пространства. Начальные расчеты были выполнены с использованием гибридного функционала B3LYP. Эти расчеты показали стабильность тетрагональной фазы. При оптимизации геометрии параметры решетки получились несколько завышенными по отношению к экспериментальным данным. Мнимых частот как на границе, так и в центре ЗБ обнаружено не было. Поскольку из эксперимента известно, что в кристаллах каломели реализуется фазовый переход (ФП), который реализуется в этих кристаллах при низкой температуре ($T_c=186\text{K}$) путем конденсации самой медленной акустической ветви (мягкой моды) с границы ЗБ парафазы, то стабильность тетрагональной фазы указывает на недостаточность теоретической модели. Необходима модель, в которой будет по крайней мере одна мнимая частота в X-точке ЗБ. Поэтому была предпринята попытка (как оказалось в последствии удачная) учесть взаимодействие, главным образом Ван-дер-Ваальсовское, между соседними молекулами, расположенными вдоль диагонали базисной плоскости (что соответствует X-точке в обратном пространстве).

Был выполнен расчет в рамках расширенной теории функционала плотности DFT-D [1], учитывающей эмпирические поправки, описывающие затухающее межатомное взаимодействие вида C_6R^{-6} . В рамках этого метода было изучено электронное состояние кристаллов каломели. Оп-

тимизация геометрии показала лучшие результаты по сравнению с первоначальными расчетами, а также была обнаружена нестабильность одной акустической ветви (мягкой моды) на границе ЗБ (X-точка). В дальнейшем, в результате смещения по нормальным координатам мягкой моды было обнаружено существование ромбической фазы, которая показала себя стабильной при изучении фононного спектра. Модель ФП в рамках описанной выше теории полностью согласуется с экспериментальными результатами и моделью предложенной ранее[2].

В результате выполненных исследований, был предложен механизм изучения фазовых переходов в молекулярных кристаллах, где межмолекулярные силы играют весьма существенную роль.

1. Grimme S., J. Comput Chem 25,1463 (2004).
2. M.E.Boiko, Yu.F.Markov, V.S.Vikhnin, A.S.Yurkov and B.S.Zadokhin, Ferroelectrics, 130, 263 (1992).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-08-00930.

РАСЧЕТ ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ КОНЕЧНЫХ ТЕЛ

Юрков А.С.

644076, Россия, Омск (E-mail: fitec@mail.ru)

Точные уравнения упругого равновесия и граничные условия к ним, справедливые при наличии флексоэлектричества [1,2], слишком сложны для применения в случаях, интересных для приложений. Даже для столь простой геометрии, как однородно поляризованный шар, решение удается получить лишь ценой введения нестандартных специальных функций [2]. Для более сложных случаев получить точное решение весьма затруднительно даже численными методами. С математической точки зрения проблема здесь заключается в том, что при актуальных для практики параметрах соответствующая краевая задача оказывается сингулярно возмущенной.

В недавней работе [3] был предложен метод приближенного решения этих уравнений, позволяющий эффективно решать задачу определения флексоэлектрических деформаций для любых тел с достаточно гладкой поверхностью. Задача решается в ковариантном формализме для криволинейной системы координат x^α , в которой уравнение поверхности тела имеет вид $x^3 = x_S^3 = \text{const}$. Используя малость высших упругих модулей, упругие смещения u_α представляются в виде суммы неклассической \hat{u}_α и классической \tilde{u}_α частей.

Неклассическая часть смещений \hat{u}_α сосредоточена вблизи поверхности и экспоненциально затухает вглубь тела. Для ее нахождения достаточно решить систему трех одномерных линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, что не составляет большого труда.

Классическая часть смещений \tilde{u}_α находится с помощью уравнений классической теории упругости с граничными условиями, полученными в [3]. Эти граничные условия имеют классический вид и соответствуют телу, подверженному действию внешних сил на поверхности. Силы выражаются через неклассическую часть решения \hat{u}_α . Конечно, физически никаких внешних сил на поверхности тела нет, это лишь математическое представление, описывающее взаимодействие неклассической и классической частей решения.

В данной работе произведено сравнение решения по методу [3] с точным решением [2] для однородно поляризованного шара. При этом получено весьма неплохое соответствие, что иллюстрирует адекватность приближенного метода.

Можно решать и другие задачи. В частности, решена задача о флексоэлектрическом изгибе круглого однородно поляризованного стержня из изотропного материала. Для случая поляризации, перпендикулярной оси стержня, оказывается, что возникающие на боковой поверхности стержня эффективные (не физические, см. выше) силы направлены перпендику-

лярно оси стержня, причем их интеграл по окружности обращается в ноль. Следствием этого является то, что изгибающий момент сил постоянен вдоль стержня. Тем не менее, стержень изгибается за счет краевых эффектов на концах стержня. В итоге, получается стандартная задача об изгибе балки под действием моментов сил, приложенных к ее концам (см., например, [4]). Изгибающий момент сил (противоположный на двух концах балки) определяется формулой:

$$M = \frac{P\pi R^2(c_{44}f_{12} - c_{12}f_{44})}{c_{12} + 2c_{44}},$$

где P — поляризация, R — радиус стержня, c_{ij} и f_{ij} — упругие и флексоэлектрические модули в фойгтовских обозначениях.

Важно подчеркнуть, что применимость предложенного метода не ограничивается рассмотренными примерами. Единственное ограничение заключается в том, что радиусы кривизны поверхности тела должны быть всюду много меньше, чем характерная длина, на которой затухает неклассическая часть решения \hat{u}_α .

1. А.С. Юрков. Письма в ЖЭТФ **94**, 490 (2011).
2. A.S. Yurkov. arXiv:1304.1868 (2013).
3. A.S. Yurkov. Pis'ma v ZhETF **99**, 241 (2014); arXiv:1305.3874v3 (2013).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Курс теоретической физики. Т.7. Теория упругости.* (2001).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ СЕРНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

СЕКЦИЯ 2

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

МАГНИТНЫЕ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ LaPbMeSbO_6 (Me= Mn, Fe, Co, Ni) ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ.

Жандун В.С., Замкова Н.Г., Зиненко В.И.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия, Красноярск, Академгородок, 50, 660036 (e-mail: jvc@iph.krasn.ru)*

В данной работе проведено исследование сегнетоэлектрических, электронных и магнитных свойств двойных перовскитов LaPbMeSbO_6 (Me=Mn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺). Экспериментальное исследование магнитных свойств данных соединений, в которых катионы La и Pb разупорядочены, а катионы Me и Sb упорядочены в структуре NaCl, было проведено в работе [1].

В данной работе был рассмотрен вариант слоистого упорядочения ионов Pb²⁺ и La³⁺, и шахматного упорядочения ионов Me²⁺ и Sb⁵⁺. Расчет проводился в рамках теории функционала плотности, реализованного в пакете VASP. Высокосимметричная фаза данных соединений обладает тетрагональной неполярной группой симметрии P4/nmm. Искажение кристаллической решетки по неустойчивым поворотным и полярной модам приводит к основному состоянию, обладающему полярной группой симметрии P2₁. В полученной низкосимметричной фазе рассчитана величина спонтанной поляризации.

Наличие магнитного иона в данных соединениях приводит также к появлению магнитного параметра порядка, связанного с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов металла Me. В низкосимметричной фазе рассчитаны константы обменного взаимодействия и в приближении среднего поля оценены температуры Нееля антиферромагнитного перехода, которые оказались сравнимы с экспериментальными значениями.

1. D. G. Franco, R. E. Carbonio and G. Nieva, arXiv:1303.1834 (2013)

Работа поддержана грантом РФФИ №12-02-00025-а.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛДЕНФТОРИДА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ β – ФАЗЫ

Макимова О.Г., Максимов А.В., Казаков В.В.

*Череповецкий государственный университет,
Череповец, 162600, Россия (E-mail: og62@mail.ru)*

Классические электреты, полученные на основе полярных полимеров, мономерные звенья которых обладают нескомпенсированным дипольным моментом, нашли широкое применение благодаря их пьезоэлектрическим и пироэлектрическим свойствам [1, 2]. Одним из самых известных представителей этого семейства является поливинилденфторид (ПВДФ) и его сополимеры. При этом существует корреляция между его активными диэлектрическими свойствами в электретном состоянии и химическим строением [2]. Полимер ПВДФ состоит из углеродных цепей с расстоянием $\sim 2,6 \text{ \AA}$ между полярными боковыми группами $\text{CH}_2 - \text{CF}_2$. Поэтому макромолекулы ПВДФ имеют дипольный момент, направленный перпендикулярно остову цепи и связанный с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом в составе этих групп. ПВДФ – частично кристаллический полимер, имеющий, по крайней мере, четыре кристаллические модификации (α , β , γ и δ , из которых сегнетоэлектронической является β – фаза [1]).

В данной работе для описания сегнетоэлектрических полимерных систем используется трехмерная решеточная модель, в каждом узле которой находится анизотропная удлиненная частица – ротатор, обладающий вращательными (ориентационными) степенями свободы [3]. Предполагается, что эти ротаторы взаимодействуют между собой и внешним электрическим полем с потенциальной энергией дипольного типа:

$$U = - \sum_{i,j,k} K_1 \cos(\hat{O}_{i,j,k,i+1,j,k}) - \sum_{i,j,k} K_2 \cos(\hat{O}_{i,j,k,i,j+1,k}) - \sum_{i,j,k} K_2 \cos(\hat{O}_{i,j,k,i,j,k+1}) + pE \sum_{i,j,k} \cos(\theta_{i,j,k})$$

где $\Phi(i, j, k, i', j', k')$ – угол между ротаторами, расположенными в узлах решетки i, j, k и i', j', k' , p – модуль дипольного момента ротатора, E – напряженность внешнего электрического поля, $\theta_{i,j,k}$ – угол между направлениями ориентации ротатора и вектора напряженности поля, K_1 – энергетическая константа внутрицепных ориентационных взаимодействий, K_2 – характеризуют ориентационные взаимодействия между соседними звеньями разных цепей. Оценка энергетических констант K_1 и K_2 для полимерных систем приведена в работе авторов [4].

В данной работе было проведено компьютерное моделирование сегнетоэлектронических свойств ПВДФ динамическим методом Монте-Карло.

Разработанный авторами программный комплекс МК-ORDER [5] первоначально был протестирован при сопоставлении с аналитическими вычислениями и данными натуральных экспериментов [3]. В данной работе

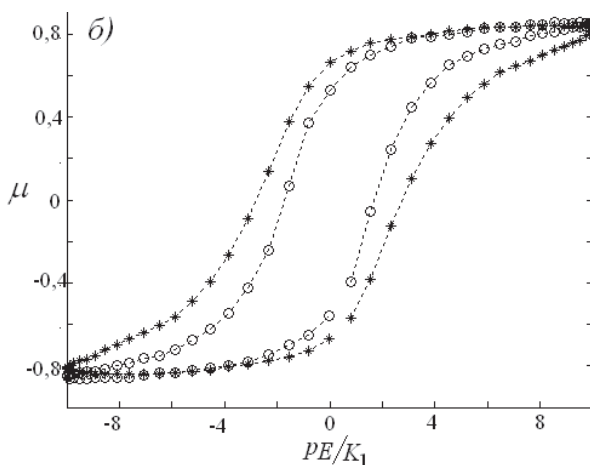
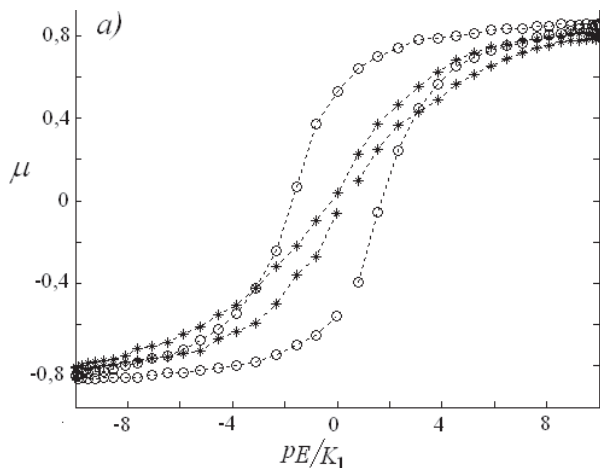


Рис.1. Изменение вида кривых гистерезиса, полученных методом компьютерного моделирования, при изменении параметров модели:

а – $K_2/K_1=1$ (о), $K_2/K_1=0,2$ (*);

б – $N = 2 \cdot 10^3$ (о), $N = 10^3$ (*);

были рассчитаны кривые гистерезиса (зависимости параметра дальнего ориентационного порядка μ от величины внешнего электрического поля E) при различных значениях энергетических констант, времени релаксации и температуры (рис.1). Учет времени релаксации проводился при помощи варьирования числа шагов Монте-Карло N .

Известно [6], что вид кривой гистерезиса зависит от кристаллической модификации ПВДФ, в частности, от содержания в образце β – фазы, доля которой может быть увеличена с помощью добавления небольшого числа многослойных углеродных нанотрубок, что приводит к значительному увеличению сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств ПВДФ. Сопоставление результатов компьютерного моделирования и экспериментальных данных [6] показало, что введение в образец ПВДФ углеродных нанотрубок в рассматриваемой модели можно трактовать как увеличение константы K_2 межцепных ориентационных взаимодействий или как уменьшение времени релаксации кинетических единиц полимерных цепей – ротаторов (увеличение числа шагов Монте-Карло N).

1. Eberle G., Schmidt H., Dehlen B., Eisenmenger W. Abstracts of Intern. Conference "Electrets". V. 2. USA: California. (1999) – P. 81.
2. Bauer S., Lang S.B. Abstracts of Intern. Conference "Electrets". V. 2. USA: California. (1999). – P. 129.
3. Petrova T.O., Maksimova O.G., Gerasimov R.A., Maksimov A.V.: Physics of the Solid State. **54** (5), 937 (2012).
4. Maksimov A.V., Maksimova O.G.: Polymer Science, A., **45** (9), 1476 (2003).
5. Петрова Т.О., Максимова О.Г. *МК-ORDER*. М.: Роспатент. (2013).
6. Yongsok Seo. PAT. Abstracts of 12-th Intern. PAT Conference, Germany: Berlin. S15-6, 34 (2013).
7. Результаты исследований получены при выполнении гос. задания № 2014/267 от 31.012014 г., № НИР 1715

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГНЕТОФАЗЫ В МОЛЕКУЛЯРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Ботвич А.Н., Позднякова Т.А.

Сибирский федеральный университет, 660036, Россия (E-mail: math@sfu-kras.ru)

Несмотря на большое количество работ, механизмы фазовых переходов, приводящих к возникновению несогласных и сегнетоэлектрических фаз в диэлектрических кристаллах по-прежнему привлекают пристальное внимание исследователей. Сложный характер колебательного спектра большинства кристаллов, испытывающих подобные структурные аномалии, значительно затрудняет проведение подобных исследований даже с использованием современных мощных методов, основанных на первопринципных подходах или использовании эмпирических потенциалов. В этом плане интересные новые возможности представляют молекулярные органические кристаллы: хорошо разделенные области внешних и внутренних колебательных мод позволяют существенно упростить модель динамики решетки, а сравнительно малое число образующих решетку структурных единиц с локализованными электронными оболочками облегчает проведение подобных расчетов.

Одним из подобных объектов является кристалл тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. При комнатной температуре структура кристалла описывается неполярной пространственной группой $Pnma$ ($Z = 4$); в этой неполярной фазе значительные (около $4 D$) дипольные моменты молекул тиокарбамида компенсированы. При охлаждении ниже 202 K происходит переход в несогласную фазу, и затем, при 169 K – в сегнетофазу $P2_1ma$ ($Z = 4$).

В данной работе выполнено моделирование динамики и устойчивости решетки тиокарбамида с использованием эмпирического атом-атомного потенциала, который представлен как сумма дисперсионного и мультипольного взаимодействия и потенциала водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{S}$. Константы потенциала были определены с использованием данных о спектре комбинационного рассеяния в различных фазах кристалла [1].

Установлено, что сокращение межмолекулярных расстояний при понижении температуры приводит к возникновению прочных водородных связей, что вызывает разворот и малые смещения молекул и, в свою очередь, – нарушение компенсации дипольных моментов. Возникающий дисбаланс энергий водородных связей и мультипольных взаимодействий при слабой связи компенсируется за счет возникающей длинноволновой модуляции решетки в несогласной фазе, а при упрочении водородных связей они становятся преобладающими и формируется полярная структура сегнетофазы.

1. A. N. Botvich, A. N. Vtyurin, T. A. Pozdnyakova, V. F. Shabanov, P. G. Shkuryaev. *Ferroelectrics*, **105**, 267 (1990).

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

СЕКЦИЯ 3

устные доклады

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА МЕТОДАМИ РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Андроникова Д.А.¹, Босак А.², Бурковский Р.^{2,3}, Вахрушев С.Б.⁴, Леонтьев Н.Г.⁵, Леонтьев И.Н.⁶, Филимонов А.В.³, Чернышов Д.²

¹ Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург, 195251, Россия (e-mail: andronikova.daria@gmail.com)

² ESRF, Гренобль, Франция

³ Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург, 195251, Россия

⁴ Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 19525, Россия

⁵ Азово-Черноморский инженерный институт, зерноград, 347740, Россия

⁶ Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

Цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) с момента своего открытия является одним из самых активно исследуемых сегнетоэлектриков. Внимание, уделяемое данному соединению, обусловлено его уникальными пьезоэлектрическими свойствами, которые делают ЦТС лидером на рынке пьезоэлектрических материалов.

При высоких температурах ЦТС имеет кубическую структуру перовскита. В ЦТС с малой концентрацией титана (до 5% Ti) при понижении температуры происходит переход сначала в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу, а затем в орторомбическую антисегнетоэлектрическую. Перестройка из кубической симметрии в ромбоэдрическую сопровождается возникновением сверхструктуры М-типа с координатами зоны Бриллюэна $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$. Согласно работам [1,2] в данной сегнетоэлектрической фазе имеет место несоразмерная модуляция структуры, наблюдаемая в виде рас-

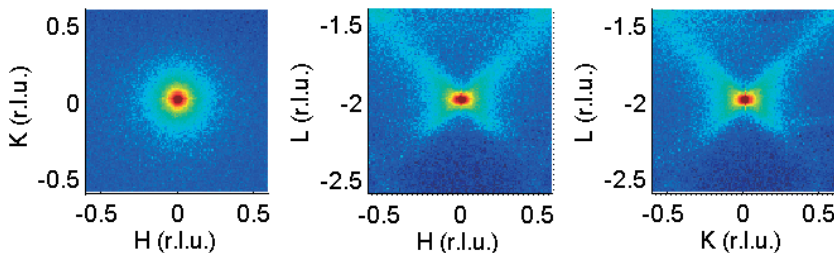


Рис.1. Картина распределения диффузного рассеяния в окрестности узла $(0 \ 0 \ -2)$ в параэлектрической фазе (513K) для $\text{PbZr}_{0.99}\text{Ti}_{0.003}\text{O}_3$

Temperature = 240 C, Q = 0.5 0 0.5

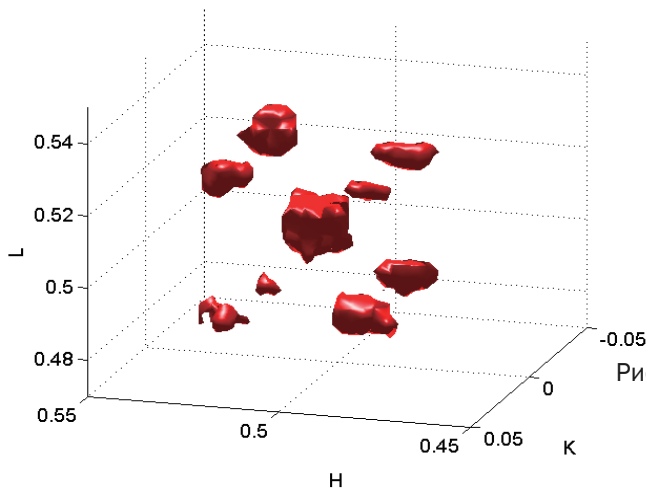


Рис.1. Трехмерная реконструкция сверхструктурного рефлекса в М-точке с координатами (0.5 0 0.5) в ромбоэдрической фазе (413К) для $\text{PbZr}_{0.997}\text{Ti}_{0.003}\text{O}_3$.

щепления М-пиков и связываемая с наличием антифазных границ в сетке антипараллельных смещений ионов свинца. Дальнейшее понижение температуры приводит к переходу в антисегнетоэлектрическую фазу, сопровождающемуся возникновением сверхструктурных рефлексов $\Sigma(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ – и $R(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ -типов. Несмотря на большое количество работ в данной области, полная картина, описывающая фазовые переходы в области малых концентраций Ti, для ЦТС отсутствует.

На линии SNBL синхротронного источника ESRF была проведена серия дифракционных экспериментов на монокристаллах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с малой концентрацией Ti ($x = 0.007, 0.015, 0.03$). Измерения производились в режимах нагрева и охлаждения в широком интервале температур.

В результате получена информация о распределении диффузного рассеяния в параэлектрической фазе. По форме диффузное рассеяние аналогично наблюдаемому в цирконате свинца. Исследованы особенности сегнетоэлектрической фазы. В области ромбоэдрической симметрии обнаружено расщепление М ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) сверхструктуры (Рис.2.). Обсуждение модуляции структуры, приводящей к данному виду рефлекса, будет проведено в докладе. Неоднозначным фактом является наличие в данной фазе анизотропного диффузного рассеяния. Проведение дифракционного эксперимента в широком интервале температур позволило проследить температурную эволюцию диффузного рассеяния. Интенсивность диффузного рассеяния критически возрастает при приближении к температуре перехода из кубической в сегнетоэлектрическую фазу. Также были извлечены температурные зависимости интенсивности сверхструктурных отражений.

1. D. Viehland, Phys. Rev. B **52**, 778 (1995)
2. S. Watanabe, Phys. Rev. B, **63**, 134103 (2001)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА ПРИ СИНТЕЗЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

Гусев А.А.¹, Раевский И.П.², Аввакумов Е.Г.¹, Исупов В.П.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия. (e-mail: gusev@solid.nsc.ru)*

²*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, пр-т Стачки 194, Россия. (e-mail: igorraevsky@gmail.com)*

Керамика феррониобата свинца Pb_2FeNbO_6 (PFN) относится к сегнетомагнетикам – материалам, сочетающим в себе электрическую и магнитную подсистемы. PFN используется в СВЧ и сенсорной технике, в радиотехнической и микроэлектронной промышленности. Эти материалы привлекают большое внимание исследователей из-за возможности создания устройств памяти, запись на которые производится электрическим полем, а считывание – магнитным.

В процессе синтеза PFN, наряду с образованием фазы $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ со структурой типа перовскита идет образование фазы $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$, имеющей структуру дефицитного пирохлора, которая изоструктурна соединению $Pb_{1.5}Nb_2O_6$. Это характерно не только для синтеза системы PFN [1], но и ряда других соединений имеющих структуру перовскита, например, таких как цирконат – титанат свинца [2], и для механохимического синтеза ниобата лития допированного медью [3].

В данной работе исследованы особенности формирования структур типа перовскита и пирохлора при синтезе феррониобата свинца с использованием механической активации и последующего спекания спрессованных образцов в интервале температур от 400 до 1100°C. Исследовались образцы как чистого феррониобата свинца, так и феррониобата свинца допированного литием.

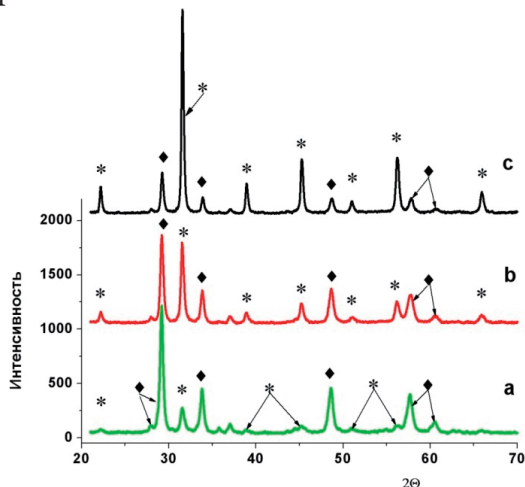


Рис.1. Дифрактограммы образцов после отжига при 600°C. Время механической активации:

- a) – 5 минут;
- b) – 15 минут;
- c) – 25 минут.

Рефлексы фазы:

□ – $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$; ♦ – $Pb_2Fe_4Nb_4O_{21}$

Показано, что в процессе механической активации в обоих случаях образуется структура перовскита, а затем в процессе спекания образцов начинает образовываться структура пирохлора. Диапазон её возникновения и существования находится в интервале температур от 500 до 650°C и зависит от условий механической активации исходных реактивов. Так, например, из рис. 1 видно, что в образцах, отожженных при 600°C, количество фазы со структурой перовскита после 5 минут активации исходных реагентов составляет 19%, после 15 минут – 45 %, а после 25 минут 82 % объёмных. При повышении температуры спекания выше 650-750°C, в зависимости от условий активации, снова образуется перовскит. Эта фаза устойчива до температур 900-1050°C, в зависимости от количества легирующей добавки, а также от состояния засыпки в тигле в процессе спекания.

Дается объяснение процессу образования структур перовскита и пирохлора. Показано, что условия механической активации оказывают существенное влияние на скорость и количество образующейся структуры перовскита при синтезе PFN. Представлены данные рентгеновских исследований, а также данные электронной микроскопии и элементного анализа.

Прослежено изменение фазового состава смесей в ходе механической активации и последующей термической обработки. Рассчитано процентное соотношение фаз перовскита и пирохлора в зависимости от этих условий. Представлены результаты расчетов параметров решетки, размеров и микродеформаций блоков когерентного рассеяния PFN.

1. Гусев А.А., Раевский И.П., Аввакумов Е.Г., Исупов В.П. Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т.21, №6. С. 623-629.
2. Gusev A.A., Avvakumov E. G., Karakchiev L. G., Lyakhov N. Z. Journal Materials and Manufacturing Processes. 2009, Vol.24, p.1072-1078.
3. Gusev A.A., Isupov V.P., Avvakumov E.G. KONA Powder and Particle Journal No.30 (2013) p. 236-243. © 2013 Hosokawa Powder Technology Foundation

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-00869а)

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЬПАСОЛИТАХ Rb_2KReF_6

Втюрин А.Н.¹, Крылов А.С.², Крылова С.Н.³, Орешонков А.С.⁴,
Воронов В.Н.⁵

¹Институт физики СО РАН,

Красноярск, 660036, Россия

(E-mail: ¹vtyrin@iph.krasn.ru, ²shusy@iph.krasn.ru ³slanky@iph.krasn.ru,

⁴oreshonkov@iph.krasn.ru, ⁵voronov@iph.krasn.ru)

Перовскитоподобные кристаллы Rb_2KReF_6 относятся к семейству эльпасолитов A_2BReX_6 , где А, В – катионы щелочных металлов, Re – редкоземельный ион, X – анионы кислорода либо галогенов (фаза G_0 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$).

Структурные свойства и фазовые переходы в кристаллах этого семейства ранее исследовались в [1–3]. При понижении температуры данные кристаллы испытывают структурные фазовые переходы: из кубической фазы в тетрагональную, при дальнейшем понижении температуры из тетрагональной в моноклинную; из кубической в моноклинную фазу. Фазовые переходы в таких соединениях связаны с нестабильностью кристаллической решетки в высокосимметричной кубической фазе. В большинстве кристаллов мягкая мода нормальных колебаний связана либо с «поворотом» октаэдра ReX_6 , либо с комбинацией «поворотов» октаэдра и смещений иона А. Подобная неустойчивость решетки по отношению к нормальным колебаниям является, по-видимому, характерной особенностью перовскитоподобных соединений. В большинстве галогидных и оксидных кристаллов со структурой перовскита такая неустойчивость приводит к структурным фазовым переходам с увеличением объема элементарной ячейки низкосимметричной фазы по сравнению с объемом исходной кубической фазы.

В данной работе была поставлена задача – исследовать спектры комбинационного рассеяния кристаллов Rb_2KReF_6 в широкой области температур для изучения механизмов происходящих в них фазовых переходов.

Спектры в геометрии 180° были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне от 20 до 1200 см^{-1} . С целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния для получения низкочастотных спектров использовался режим тройного монохроматора с вычитанием дисперсии, при этом спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался микроскоп Olympus с фокусным расстоянием объектива $f = 10.6\text{ мм}$ и числовой апертурой $NA = 0.50$. В качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 514.5 нм Ar+ лазера Spectra-Physics Stabilité 2017 мощностью 100 мВт (15 мВт на образце).

Спектры комбинационного рассеяния были исследованы в температурных диапазонах от 7 К до 500 К. Корреляционные диаграммы активных в КР мод кубической и моноклинной фазы приведены на рис. 1.

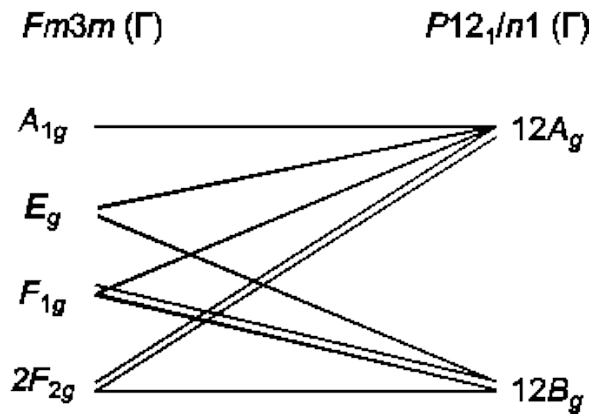


Рис.1. Корреляционная диаграмма мод колебаний решетки, активных в КР, для кубической и искаженной моноклинной фаз.

Количество обнаруженных линий в спектрах КР соответствует правилам отбора. Выполненный количественный анализ температурных зависимостей параметров спектра КР показал, что затухание колебаний в высокосимметричной фазе определяется распадом фононов за счет их ангармонизма и не связано с наличием беспорядка в структуре.

Для интерпретации результатов использованы эмпирические модели динамики решетки исследованных кристаллов, построенные с использованием известного программного продукта LADY [4]. Наилучшее согласие между экспериментальными частотами колебаний и расчетными данными было получено в рамках так называемой «гибридной» модели [5]. Данная модель является комбинацией модели валентно-силового поля (VFF) и модели «жестких» ионов (RIM). В ряде исследованных кристаллов обнаружено сильное взаимодействие восстанавливающихся ниже точки перехода мягких фононных мод с не критическими колебаниями решетки, что приводит к взаимодействию критического параметра порядка с не критическими степенями свободы и усложняет форму искажения решетки после фазового перехода.

1. Vtyurin A. N., Krylov A. S., Krylova S. N., Goryainov S. N., Voronov V. N., Oreshonkov A. S. *Ferroelectrics*, **440**, Is. 1, 100 (2012).
2. Krylov A. S., Vtyurin A. N., Oreshonkov A. S., Voronov V. N., Krylova S. N. *Journal of Raman Spectroscopy*, **44**, Is. 5, 763 (2013).
3. Gorev M.V., Flerov I.N., Voronov V.N., Misyul' S.V. *Phys. Solid State*, **35**, 524 (1993).
4. Smirnov M. B., Kazimirov V.Yu. In *JINR communications*. E14-2001-159, Dubna (2001).
5. Roginskii E. M., Kvasov A. A., Markov Y. F., Smirnov M. B. *Phys. Solid State*, **54**, 900 (2012).

РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ γ, δ - BiV_3O_6 *Павловский М.С., Зиненко В.И.**Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия
(E-mail: mspav@iph.krasn.ru)*

Соединение BiV_3O_6 известно достаточно давно, однако и по сей день интерес к нему не ослабевает. Триборат висмута привлекает внимание исследователей благодаря своим выдающимся оптическим свойствам, а также многообразием структурных модификаций. На данный момент известно 6 структурных модификаций данного соединения. Исследование механизмов формирования этих модификаций и фазовых переходов между ними является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию динамики решетки и упругих свойств γ – и δ -модификаций кристалла BiV_3O_6 . Между данными модификациями известен структурный фазовый переход по температуре. γ - BiV_3O_6 имеет centrosymmetric структуру с пространственной группой симметрии $P2_1/n$ и четыремя молекулами в элементарной ячейке, δ - BiV_3O_6 имеет полярную структуру с пространственной группой симметрии $Pca2_1$ и также с четыремя молекулами в элементарной ячейке. Общей структурной особенностью этих двух модификаций является то, что обе структуры содержат только четырехкоординированные по кислороду ионы бора (тетраэдры BO_4), тогда как остальные известные модификации содержат еще и трехкоординированные по кислороду ионы бора (треугольники BO_3).

Расчеты динамики решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов, сил осциллятора фононов, модулей упругости проведены в рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Детали модели приведены в работе [1]. Для обеих рассматриваемых модификаций построены полные и частичные плотности фононных состояний, вычислены значения модулей всестороннего сжатия. Для δ -модификации трибората висмута произведена оценка величины поляризации.

1. Максимов Е.Г., Зиненко В.И., Замкова Н.Г. УФН, 174, вып. 11, 1145 (2004).

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

СЕКЦИЯ 3

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА И ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

*Анохин А.С.¹, Кхабири Г.^{2,3}, Головки Ю.И.¹, Мухортов В.М.¹,
Юзюк Ю.И.²*

*¹Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, 344006, Россия (E-mail: anokhin.andrey@gmail.com)*

*²Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: yuzuuk@rambler.ru)*

³Fayoum university, Fayoum, Egypt

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновской дифракции были исследованы многослойные гетероструктуры содержащие от 1 до 20 слоев $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO) и $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3)$ (BST) на подложках (100) MgO. Толщины слоев варьировались от 3 до 200 нм. Для получения многослойной гетероструктуры BNFO/BST на (001) срезах монокристаллов MgO использовалась методика катодного ВЧ распыления.

На рентгенограммах многослойных гетероструктур, состоящих из слоев BNFO и BST с толщинами 60-105 нм, рефлексы представляют собой суперпозиции рефлексов рентгенограмм исходных соединений. Несмотря на большую толщину чередующихся слоев, с увеличением числа слоев обнаружены существенные изменения параметров решетки, свидетельствующие о наличии остаточных искажений как в BNFO, так и в BST. В спектрах КРС многослойных гетероструктур наблюдаются сдвиги $E(\text{TO})$ мягкой моды, указывающие на присутствие сжимающих напряжений в слоях BST. В рентгенограммах гетероструктур, состоящих из чередующихся слоев BNFO и BST с толщинами менее 30 нм наблюдается спутанная структура, характерная для сверхрешеток. В спектрах КРС сверхрешеток BNFO/BST/MgO с периодом модуляции менее 12 нм обнаружено значительное повышение частоты мягкой моды. Кроме того, в спектре КРС появляется интенсивная линия 705 см^{-1} , свидетельствующая об искажении FeO_6 октаэдров. Мы полагаем, что в сверхрешетке BNFO/BST/MgO имеют место сильные искажения слоев BNFO, приводящие к развороту октаэдров FeO_6 и формированию орторомбической ячейки.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, ($0 \leq x \leq 1$)

Волнянский М.Д., Трубицын М.П., Бибикина О.А.

*Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, 49010, Украина*

(E-mail: mdvoln@i.ua, trubitsyn_m@ua.fm, OksanaBibikova@i.ua)

В последнее время интерес исследователей привлекают свойства монокристаллов германогерманатов, структура которых представляет собой жесткий каркас, образованный германиевыми тетраэдрами и октаэдрами. Атомы одновалентных катионов (Li^+ и Na^+) располагаются в пустотах структурного каркаса. Наиболее подробно изучены свойства кристаллов в системе $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, $0 \leq x \leq 1$), что связано с наличием сегнетоэлектрического фазового перехода в них. При комнатной температуре $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG) имеет орторомбическую структуру с пространственной группой D_{2h}^8 [1]. Элементарная ячейка включает четыре формульные единицы $Z=4$ и имеет параметры: $a=9.31 \text{ \AA}$, $b=4.68 \text{ \AA}$ и $c=15.88 \text{ \AA}$. Ранее сегнетоэлектрический фазовый переход в LNG был изучен методом дифракции нейтронов [2]. Установлено, что симметрия низкотемпературной фазы принадлежит к пространственной группе C_{2v}^5 . Дальнейшие исследования были связаны с изучением влияния нестехиометрии по Li и Na в LNG на свойства кристаллов в системе $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9 - \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$.

Авторами [3, 4] показано, что в системе $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ наблюдается аномально большое, немонотонное смещение температуры фазового перехода (T_c) с изменением x . Как отмечалось в [4], не удалось вырастить монокристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ в области концентраций $0 < x < 0.2$, что связывалось с особенностями фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$. В тоже время авторы [1] отмечают плавное изменение параметров решетки от $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ к $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и считают, что здесь наблюдается непрерывный ряд твердых растворов.

Целью данной работы было проследить влияние нестехиометрии состава на структуру кристаллов системы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, и выяснить, почему не удается вырастить монокристаллы при концентрации $x < 0.2$.

Исследуемые кристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ были выращены вытягиванием из расплава по методу Чохральского, получить монокристаллы хорошего качества состава с $x=0.15$ и менее не удалось. Методом рентгенофазового анализа были получены дифрактограммы образцов состава $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x=1, 0.02, 0.15, 0.21, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8$. Анализируя полученные данные, можно заметить, что для составов с увеличением содержания лития (x уменьшается от 1 до 0.21) формируется однофазная структура $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ с орторомбической решеткой симметрии D_{2h}^8 . При дальнейшем увеличении концентрации лития (составы с $x=0.15$ и 0.02) на дифрактограммах наблюдается появление новой фазы, которая, согласно табличным данным, соответству-

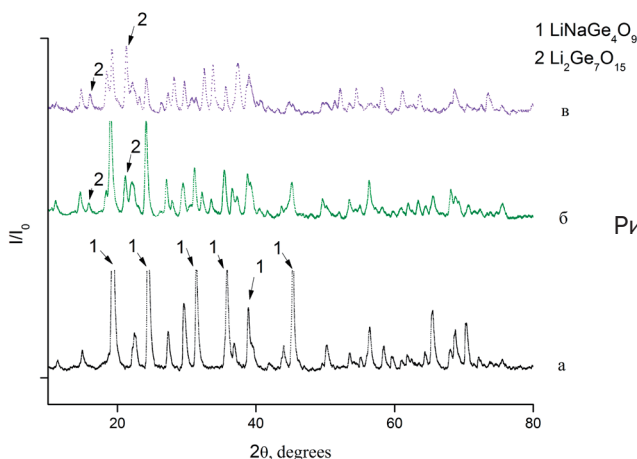


Рис.1 Дифрактограммы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $x=1$ (а), 0.15 (б), 0.02(в). Пики, отмеченные «2», соответствуют табличным данным для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, отмеченные «1», – $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

ет соединению $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (рис.1). Судя по росту интенсивности пиков можно сказать, что процентное содержание новой фазы растет.

Можно сделать вывод, что при выращивании кристаллов из шихты состава $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $0.2 \leq x \leq 1$ расплав представляет собой однофазную систему из которой кристаллизуются соединения с орторомбической решеткой типа D_{2h}^8 . Однако при увеличении содержания лития в пределах $0 < x < 0.2$ происходит образование дополнительной фазы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, что и препятствует росту монокристаллов.

1. Vollenkle H, Wittman A., Nowotny H. *Mh. Chem. Bd*, **100**, 79 (1969).
2. Iwata Y., Koyano N., Machida M., Wada M., Sawada A. *J. Korean Phys. Soc. Vol*, **32**, S195 (1998).
3. Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю. *ФТТ*, 33, вып. 6, 1903 (1991).
4. Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю., Катков В.Ф. *ФТТ*, 34, вып. 1, 309 (1992).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Tl(InS_2)_{1-x}(FeSe_2)_x$

Шелег А.У.¹, Гуртовой В.Г.², Чумак В.А.³, Мустафаева С.Н.⁴, Керимова Э.М.⁵

¹ГНПО «НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, 220072, Беларусь (E-mail: sheleg@physics.by)

²ГНПО «НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, 220072, Беларусь (E-mail: hurtavy@physics.by)

³ГНПО «НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, 220072, Беларусь (E-mail: chumak@physics.by)

⁴Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Аз-1143, Азербайджан (E-mail: solmust@gmail.com)

⁵Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Аз-1143, Азербайджан (E-mail: e.kerimova@physics.ab.az)

Кристаллы $TlInS_2$ относятся к большой группе соединений тройных таллиевых халькогенидов типа $TlA^{III}B_2^{VI}$ ($A = In, Ga; B = S, Se, Te$) с ярко выраженной слоистой структурой. Характерной особенностью кристаллов этого семейства является то, что большинство из них проявляют как полупроводниковые, так и сегнетоэлектрические свойства. Одной из особенностей кристаллов этого семейства является сильная анизотропия ряда их физических характеристик, обусловленная спецификой их кристаллической структуры [1]. Кроме того, в связи с тем, что силы межатомного взаимодействия между слоями достаточно слабые, в ряде кристаллов этого семейства при изменении температуры наблюдаются последовательности фазовых переходов, обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры [2-4]. Монокристаллы этих соединений оптически активны и обладают высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне и перспективны для применения в оптоэлектронике. Особый интерес представляют твёрдые растворы на основе соединений этого семейства, так как можно получить материалы с плавным изменением их физических характеристик. Нами получены сплавы в системе $Tl(InS_2)_{1-x}(FeSe_2)_x$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$). Сначала были синтезированы тройные соединения $TlInS_2$ и $TlFeSe_2$ из взятых в стехиометрических соотношениях особо чистых химических элементов путём непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Завершённость синтеза тройных соединений $TlInS_2$ и $TlFeSe_2$ контролировали методами ДТА и РФА. Сплавы системы $Tl(InS_2)_{1-x}(FeSe_2)_x$ синтезировали из тройных соединений $TlInS_2$ и $TlFeSe_2$ при 1050 ± 10 К (т.е. чуть выше 1048 К – температуры плавления $TlInS_2$) в течении 5-7 ч в вакуумированных до остаточного давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Образцы отжигали в вакууме в две

стадии: предварительный отжиг при температуре 953 К в течении 200 ч и окончательный отжиг при 933 К в течении 500 ч. Отожжённые сплавы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

Кристаллографические параметры системы $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ определяли рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α монохроматического излучения. Монохроматором служила монокристаллическая графитовая пластинка, установленная на пути следования отражённого от образца пучка. Исследования проводили на поликристаллических образцах $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$, запрессованных в пластмассовые кюветы. Регистрация дифракционных спектров проводилась автоматически с использованием компьютера. Определение параметров элементарной ячейки порошковых образцов твёрдых растворов системы $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ проводилось на основе записанных дифрактограмм с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с применением программы *Fullprof* [5].

Впервые рентгенографическим методом определены параметры элементарной ячейки a , b , c и β в системе $\text{Tl}(\text{InS}_2)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ и установлены закономерности их изменения в зависимости от состава в области $0 \leq x \leq 0.4$. Показано, что все кристаллографические параметры с ростом концентрации FeSe_2 изменяются плавно, что, согласно правилу Вегарда, свидетельствует об образовании в этой системе непрерывного ряда твёрдых растворов в области $0 \leq x \leq 0.4$.

1. Абдулаев Ф.Н., Керимова Т.Г., Абдулаев Н.А. ФТТ, **47**, вып. 7, 1180 (2005)
2. Mc. Morrow D.F., Cowley R.A., Halton P.O., Banys J., J.Phys.: Condens, Matter, **2**, 3699 (1990)
3. Mikailov F.A., Crystal Research and Technilogy, **44**, 1, 82 (2009)
4. Шелер А.У., Гуровой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., ФТТ, **53**, 3, 443 (2011)
5. Rodriguez-Carvojal J., Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter, **26**, 12 (2011)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛА ScF_3

*Втюрин А.Н.¹, Герасимова Ю.В.², Иваненко А.А.³,
Орешонков А.С.⁴, Ершов А.А.⁵*

*Институт физики СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: ¹vtyurin@iph.krasn.ru, ²jul@iph.krasn.ru,
³nico@iph.krasn.ru, ⁴oreshonkov@iph.krasn.ru, ⁵ershov@iph.krasn.ru)*

Фториды трехвалентных металлов MeF_3 с идеальной либо искаженной структурой $\alpha\text{-ReO}_3$ принадлежат к семейству перовскитоподобных соединений с общей формулой ABX_3 , в которых место одного из катионов вакантно. Подобно всем перовскитам, кристаллы трифторидов испытывают последовательные фазовые превращения при внешних воздействиях, и в большинстве из них кубическая структура устойчива только при высоких температурах. В тоже время в работах [1,2] было показано, что в ScF_3 , в отличие от ряда других перовскитоподобных трифторидов, устойчивой при нормальных условиях фазой является кубическая и она остается стабильной вплоть до гелиевых температур. В работе [3] методами дифракции синхротронного излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния было обнаружено, что в этом кристалле искаженные фазы возникают в условиях высокого гидростатического давления, произведено уточнение структуры этих фаз. Выполненные численные расчеты динамики решетки показали, что причиной возникновения решетки является фоновая неустойчивость. Исключительной особенностью данного кристалла является то, что он имеет отрицательный коэффициент теплового расширения [4]. Этот факт, а также отсутствие линий первого порядка в спектре КР кубической фазы делает актуальным исследование температурной зависимости фонового спектра методом спектроскопии ИК поглощения.

В данной работе была поставлена задача – исследовать спектры инфракрасного поглощения кристалла ScF_3 в широкой области температур.

ИК спектры были получены на вакуумном фурье-спектрометре Bruker Vertex 80V. Микрокристаллы ScF_3 тщательно растирались в порошок в ступке и смешивались с порошком KBr, также тщательно перетертым. В результате было определено оптимальное соотношение составляющее 1:100 ScF_3 в KBr. После этого смесь прессовали под давлением от 10 до 10^4 Н/см². Исследование спектров в дальнем ИК диапазоне также проводилось на образце в виде прессованной таблетки: исследуемое соединение тщательно растиралось в ступке с 0.1 г мелкодисперсного полиэтилена в пропорции 2:100. Смесь прессовалась в пресс-форме гидравлическим прессом при давлении от 2×10^4 Н/см².

Выполнен количественный анализ ИК спектров, количество обнаруженных в спектре линий соответствует правилам отбора. Спектр при комнатной температуре представлен на рис. 1.

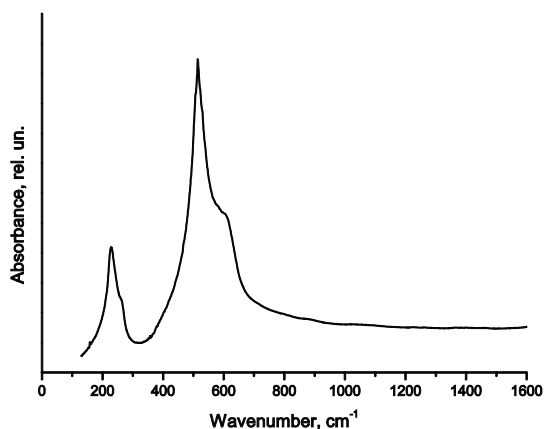


Рис. 1. ИК спектр ScF_3 при комнатной температуре.

Получены температурные зависимости параметров обнаруженных спектральных линий; результаты проанализированы с использованием построенной ранее эмпирической модели [1] с использованием данных об аномальном тепловом расширении кристалла ScF_3 .

- [1] Зиненко В. И., Замкова Н. Г. ФТТ, 42, вып. 7, 1310 (2000).
- [2] Александров К. С., Воронов В. Н., Втюрин А. Н., Горяйнов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С. ЖЭТФ, 121, 1139 (2003).
- [3] Александров, К. С., Воронов Н. В., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Молокеев М. С., Орешонков А. С., Горяйнов С. В., Лихачева А. Ю., Анчаров А. И. ФТТ, 53, вып. 3, 527 (2011).
- [4] Chan W. Li, Xiaoli Tang, Munoz J. A., Keith J. B., Tracy S. J., Abernathy D. L., Fultz B. Phys. Rev. Lett., 107, 195504 (2011).

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СТЕКОЛ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

*Стрикина Е.А.¹, Черепяхин А.В.², Крылов А.С.², Зайцев А.И.^{1,2},
Александровский А.С.^{1,2}*

¹ *Сибирский Федеральный Университет,
Красноярск, 660041, Россия (E-mail: nas-nas.strikina@yandex.ru)*

² *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия*

Исследования физических свойств стёкол, полученных в системе $\text{SrO} - 2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, представляет интерес в связи с тем, что в данной системе существует кристалл тетрабората стронция, являющийся перспективным материалом для преобразования излучения в вакуумную ультрафиолетовую (ВУФ) область спектра. Его структура является уникальной, т.к. данный кристалл, не являющийся сегнетоэлектриком, содержит двойниковые структуры, подобные доменным структурам, наблюдаемым в сегнетоэлектриках. Данные структуры полезны для достижения эффективного нелинейно-оптического преобразования, однако механизм их формирования остаётся неизученным. Необходимо понять природу происхождения двойниковых структур, чтобы управлять свойствами этих структур. В ИФ СО РАН были исследованы свойства и особенности двойниковых структур кристалла SrB_4O_7 [1], однако свойства стекла данного состава до сих пор остаются малоизученными. Недавно было установлено, что характер кристаллизации стекол состава $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ зависит от условий, в которых эти стекла готовились [2]. Различное поведение стекол при кристаллизации может быть обусловлено структурными нюансами образцов, подвергавшихся кристаллизации. Рентгеноструктурные исследования не позволили выявить различий между образцами стекол с разным кристаллизационным поведением, однако, известно, что в ряде работ информация о наличии тех или иных структурных групп, в частности, в боратных стеклах другого состава, была получена при анализе спектров комбинационного рассеяния (КР) [3].

В данной работе исследованы образцы стронциево-боратного стекла, полученные в атмосфере аргона либо обогащённого кислородом воздуха. Спектры микро-КР образцов стёкол толщиной около 100 мкм получены на конфокальном микроскопе, сопряжённом со спектрометром Т64000, при сканировании положения фокуса в направлении толщины образца. Анализ высокочастотной части спектра КР показывает, что исследуемое стекло содержит одни и те же структурные группы независимо от условий приготовления. Была произведена обработка низкочастотной части спектра КР, что позволило определить положение максимума бозонного пика как функции положения перетяжки возбуждающего излучения внутри



Рис. 1. Положение максимума бозонного пика как функция положения перетяжки относительно дна тигля для образцов стекла тетрабората стронция, приготовленных в бескислородной атмосфере и в атмосфере, обогащенной кислородом. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация полиномом третьего порядка

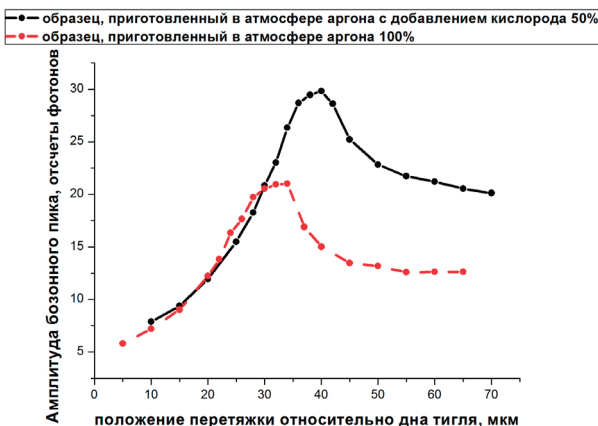


Рис. 2. Амплитуда бозонного пика как функция положения перетяжки относительно дна тигля для образцов стекол тетрабората стронция, приготовленных в бескислородной атмосфере и в атмосфере, обогащенной кислородом.

слоя стекла. Построена зависимость корреляционного радиуса от расстояния до поверхности раздела тигель – стекло (Рис.1). В образце, полученном в атмосфере обогащённой кислородом, корреляционный радиус вблизи поверхности образец – тигель стекла больше, чем в образце, полученном в бескислородной атмосфере. Этот результат коррелирует с обнаруженным ранее различием в кристаллизационном поведении указанных образцов. Рис.2 иллюстрирует зависимость амплитуды сигнала КР от положения перетяжки и указывает на то, что обнаруженная структурная особенность локализована у поверхности раздела стекла и тигля. Подобная локальная аномалия может оказать определенное влияние на процессы кристаллизации. В этом случае следует сделать вывод, что повышение концентрации кислорода в расплаве увеличивает корреляционный радиус в центральной части слоя стекла и подавляет образование сферолитов.

1. Зайцев А.И. Тезисы доклада ВКС-20. (2014).
2. Zaitsev A.I., Cherepakhin A.V., Zamkov A.V. Book of abstracts III International conference “Crystallogenesis and Mineralogy”, September 27 – October 1, 2013, Novosibirsk, Russia, P. 117-118.
3. Pascuta P, Lungu R., Ardelean I. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 21. P. 548-553 (2010).

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, УПРУГИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БОРАТОВ AB_4O_7 (где $A - Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd$)

Шинкоренко А.С., Зиненко В.И., Павловский М.С.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Россия (E-mail: shas@iph.krasn.ru)*

Поиск новых соединений с нелинейно оптическими характеристиками привлек исследователей к кристаллам тетраборатов вида $A^{+2}-B_4O_7$. Так, например, тетраборат стронция (SBO) имеет относительно высокие значения нелинейно оптических коэффициентов, широкое окно прозрачности (до 130 нм), а так же обладает высокой стойкостью к оптическому повреждению, что делает данные кристаллы перспективными для нелинейнооптического преобразования излучения в дальней ультрафиолетовой области спектра [1]. Однако, двупреломление кристалла SBO мало, что затрудняет возможность достижения углового синхронизма для такого преобразования в моно доменном образце [2]. Получение регулярной доменной структуры и поиск новых фаз соединений является основной темой данного исследования.

Было проведено исследование энергетических параметров данных тетраборатов в рамках обобщенной модели Гордона-Кима [3]. Все расчеты производились на экспериментальных параметрах решетки. В виду того что структуры соединений SBO, тетрабората свинца (PBO) [4], тетрабората кальция (CBO) [5] имеют высокую степень сходства, было сделано предположение: возможная полярная фаза соединения BBO будет иметь такие же координаты атомов как и у соединений SBO, PBO, CBO. В свою очередь полярные соединения гипотетически могут иметь антиполярную фазу, которая, вероятно, будет похожа на экспериментальную структуру BBO. Вычисленные энергии приведены в таблице.

Таблица. Вычисленные энергии E_{sbo} (структура типа SBO), E_{bbo} (структура типа BBO)

	SBO	PBO	CBO	BBO
E_{sbo} , эВ	-418.8066	-419.6878	-418.7141	-418.5509
E_{bbo} , эВ	-418.7630	-419.6742	-418.5454	-418.8093
ΔE , эВ	-0.0435	-0.0136	-0.1686	0.2584

Для исследования поляризационных свойств полярных фаз предположим, что имеется парафаза с более высокой симметрией. Что бы описать парафазу, путем небольших смещений атомов изменим экспериментальную структуру. Выразив параметры решетки через длину ребра правильного кислородного тетраэдра, и сделав необходимые смещения кислородов, получим правильный структурный каркас с новыми правильными поло-

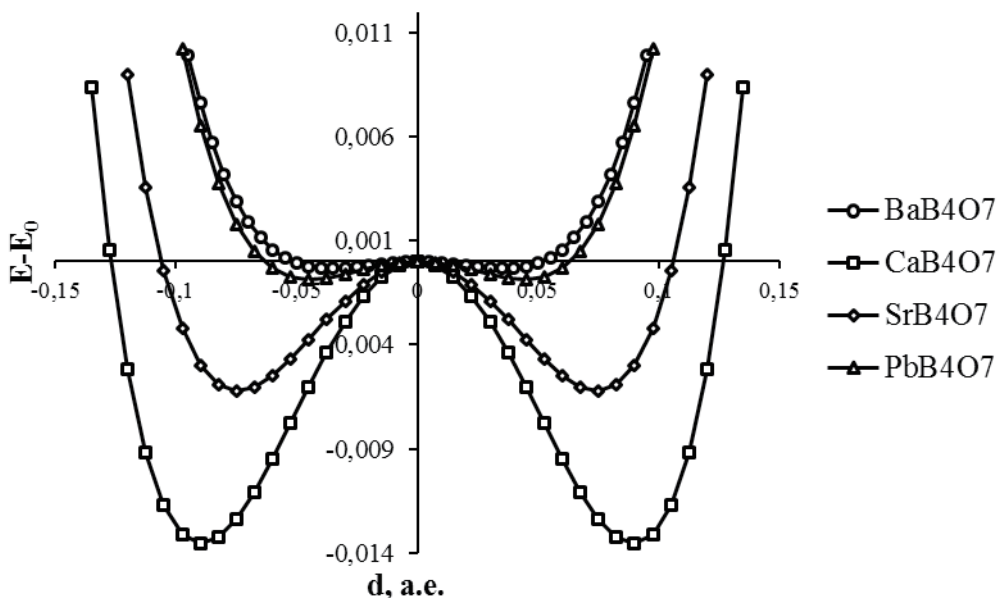


Рис. Зависимость энергии кристаллов от положения атома бора в бипирамиде

стями. В центр каждой такой полости поместим ион A^{+2} , а внутрь каждого тетраэдра помещаем ион бора. Таким образом, получаем идеализированную структуру в полярной фазе с группой симметрии $Rm\bar{2}_1$. В этой структуре каждый тетраэдр можно достроить до бипирамиды и тогда структурным элементом станет бипирамида. Разупорядочивая боры по той или иной части бипирамиды с вероятностью $\frac{1}{2}$ мы получаем модель парафазы с пространственной группой симметрии $Rm\bar{m}$. Была проведена оценка величины барьера между двумя положениями бора в бипирамиде (рисунок).

Как видно из рисунка, при равновесном объеме «идеальной» структуры минимуму энергии соответствует позиция бора, смещенная от центра тетраэдра в сторону его основания. При смещении центрального атома A^{+2} из идеального положения график становится ассиметричным, а глубина минимума зависит от величины смещения атома A^{+2} . Аргументом в пользу данной модели может служить существование кристалла BaB_4O_7 в неполярной β -фазе.

1. А.А. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, J. Liebertz, L. Bayarjargal, J. Hanuza, H.J. Eichler, H. Rhee, J. Dong. *Lasser Phys. Lett.* **4**, No. 9, 660 (2007).
2. В.Г. Дмитриев, Л.В. Тарасов. *Прикладная нелинейная оптика*. Физматлит, М. (2004). 512 с.
3. Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **174**, № 11, 1145 (2004).
4. K. Machida, H. Hata, K. Okuno et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 1425 (1979)
5. H. Huppertz. *Z. Naturforsch* **58b**, 257 (2003).

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
(МОНОКРИСТАЛЛЫ,
КЕРАМИКА, КОМПОЗИТЫ,
ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ,
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ)**

СЕКЦИЯ 4

устные доклады

ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КЕРАМИКИ



Болдырев Н.А.¹, Павленко А.В.^{1,2}, Вербенко И.А.¹, Шилкина Л.А.¹

¹НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия, (E-mail: huckwrench@gmail.com)

²ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, 344006, Россия (E-mail: avpavlenko@sfedu.ru)

Феррониобат свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), – представитель класса мультиферроиков со структурой типа перовскита, в настоящее время активно рассматривается в качестве компоненты новых многофункциональных материалов [1]. Однако, несмотря на более чем полувековую историю исследований, в научной литературе встречаются противоречия, касающиеся, например, его сегнетоэлектрических и магнитодиэлектрических характеристик. Причиной тому служит сильная зависимость фазового состава, зеренной структуры и свойств PFN от технологических регламентов его изготовления. В ряде работ предпринималась попытка улучшить функциональные характеристики PFN путем введения небольшого количества модификаторов [2,3], в том числе, оксида марганца (IV) [4]. Данная работа является продолжением наших исследований [4] и направлена на установление закономерностей влияния MnO_2 на процессы формирования структуры и диэлектрических характеристик керамики PFN в широком диапазоне концентраций вводимого модификатора.

Объектами исследования явились феррониобат свинца чистый и со сверхстехиометрическими добавками MnO_2 в количествах 1 масс. % (PFNM1), 2 масс. % (PFNM2) и 3 масс. % (PFNM3), соответственно. Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 – электрическая постоянная) при $T = (300 \div 500)$ К в диапазоне частот $f = (10 \div 10^5)$ Гц изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра НЮКИ 3522-50.

Рентгенографический анализ показал, что все образцы при комнатной температуре обладают ромбоэдрической структурой, при этом PFN, PFNM1, PFNM2 практически беспримесны, а в PFNM3 обнаружены небольшие следы примесной фазы. Модифицирование привело к росту параметра ячейки a , объема V и угла α РЭ ячейки исходного соединения.

Анализ зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ (рис. 1) исследуемых объектов показал, что введение модификатора приводит к снижению температуры СЭ фазового перехода в сторону низких температур и усилению размытия последнего. В окрестности температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ в PFN с (2 ÷ 3) масс. % MnO_2 наблюдалось поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров с формированием частотно-зависимых максимумов, сдвигающихся в область высоких температур при увеличении частоты переменного электрического поля, что не наблюдалось в исходном объекте.

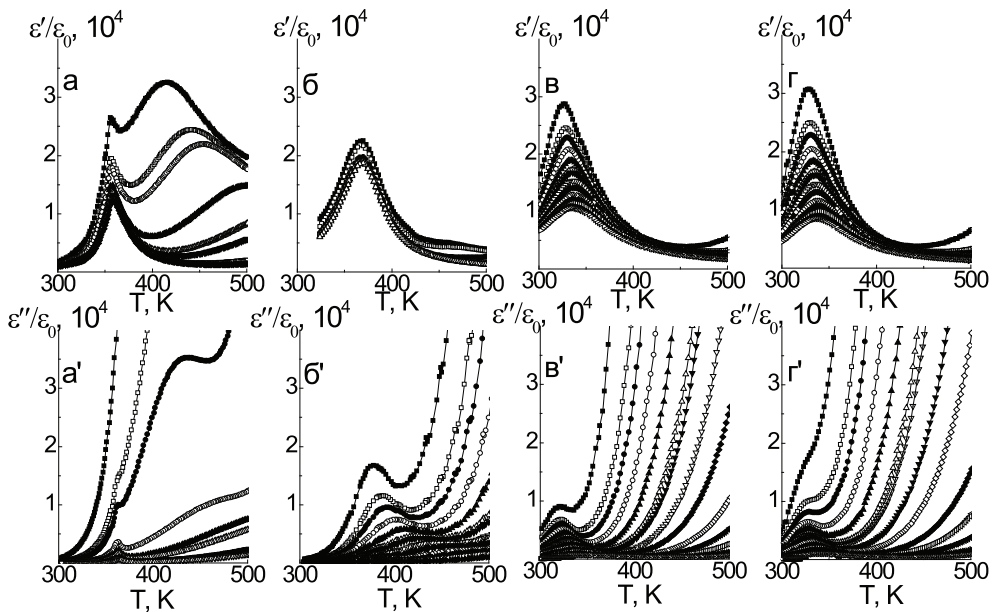


Рис.1. Температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервале температур (300–500) К и в диапазоне частот ($20 \div 10^5$) Гц для PFN (а, а'), PFNM1 (б, б'), PFNM2 (в, в') и PFNM3 (г, г') (Стрелкой указано направление роста f).

Наблюдаемые эффекты связаны, скорее всего, с тем, что катионы Mn^{4+} встраиваются не только в регулярные позиции, но и располагаются в нерегулярных пространствах, в том числе, в междоузлиях, формируя ТР внедрения, для которых характерно возрастание объема кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к снижению T_C и увеличению размытия СЭ→ПЭ перехода.

1. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомангнетики. М.:Наука, (1982). – 224 с.
2. Yang Y., Liu J.-M., Huang H.B. et al. Physical Review B. (2004). V. 70. P. 132101–1–4.
3. Bochenek D., Guzdek P. J. Magnetism and Magnetic materials. (2011.) V. 323. P. 369–374.
4. Павленко А.В., Болдырев Н.А., Резниченко Л.А, Константинов Г.М., Шилкина Л.А. Сб-к трудов Второго международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (2013) Т.2, С. 86-93.

ДИНАМИЧЕСКИЙ ПИРОЭФФЕКТ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК BaTiO_3 , $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

*Захаров Ю.Н., Лутохин А.Г., Раевский И.П., Бородин В.З.,
Раевская С.И., Малицкая М.А., Титов В.В., Емельянов А.С.,
Кузнецов В.Г.*

*НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: delta-46@mail.ru)*

Эффекты, возникающие при воздействии внешнего постоянного электрического поля E_{\perp} , такие как индуцированный сегнетоэлектрический переход, гигантское увеличение пиро – и пьезо – откликов, достаточно хорошо изучены для материалов с размытым фазовым переходом (ФП) на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, и др. [1-5]. Ранее нами было установлено [3-5], что для материалов с ярко выраженными релаксорными свойствами максимальные значения динамического пироэффекта (ДП) достигаются только в критических точках, соответствующих определенному соотношению значений температуры и напряженности E_{\perp} . В настоящей работе проведены исследования влияния E_{\perp} на ДП монокристаллов и керамик BaTiO_3 , PMN-PT с содержанием PT>32%, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN)-PT со слабо размытым первородным сегнето-параэлектрическим фазовым переходом. ДП исследовался двумя способами. В монокристаллах BaTiO_3 – методом лазерного зонда (диаметр пятна 100 мкм, длина волны 630 нм, мощность 0,2 мВт) с модуляцией интенсивности по прямоугольному закону на частоте 3Гц (скважность 10). Импульсный зональный нагрев образца проводился через нижний электрод с поглощающим излучением покрытием при одновременной визуализации динамики доменной структуры в отраженном поляризованном свете через прозрачный верхний электрод из катодно напыленного Au толщиной 20 нм. Температура (Т) образцов в объеме измерительной камеры и градиент Т, создаваемый вдоль образца дополнительным нагревателем, задавались с высокой точностью. Измерения проводили вблизи температуры Кюри (T_K), причем продольный градиент Т обеспечивал переход части образца в парафазу, а другая его часть оставалась в сегнетофазе с доменной структурой, содержащей –а и –с области. Сканирование по площади образцов выполнялось перемещением измерительной камеры с оптическим окном относительно луча зонда. Электрический отклик от этих областей регистрировался осциллографированием. Во втором способе применялась синусоидальная модуляция на частоте 3,5 Гц интенсивности потока излучения, полностью покрывающего поверхность образцов. Температурные зависимости диэлектрических и пироэлек-

трических откликов в условиях воздействия постоянного электрического поля E_{\perp} со ступенчато нарастающей напряженностью в последовательных циклах нагрев-охлаждение синхронно регистрировались компьютером. Оптические наблюдения в местах действия лазерного зонда при оптимальных соотношениях величин T и E_{\perp} обнаруживали активную перестройку a -структуры в a - c -доменных областях в виде обратимого возвратно-поступательного движения a -доменов в направлениях [100] и [010] с увеличением и уменьшением их объемов при нагреве и охлаждении соответственно. Этот процесс сопровождался резким возрастанием ДП, величина которого с ростом E_{\perp} вначале увеличивалась, однако затем уменьшалась. Аналогичные результаты получены на границе раздела сегнето-парафаза. Максимальная пироактивность достигалась при обратимом смещении этой границы в зоне действия лазерного зонда и оптимальном значении E_{\perp} . Дальнейшее увеличение E_{\perp} переводило эту область кристалла в сегнетоэлектрическое состояние с уменьшением пиросигнала. Исследования образцов других сегнетоэлектриков вторым методом (без визуализации доменной структуры) в области T_K , также показали наличие максимума в зависимости ДП от E_{\perp} . Сопоставление полученных данных с оптическими исследованиями монокристаллов $BaTiO_3$ в процессе импульсного теплового воздействия позволяет предполагать, что аномальное увеличение ДП сегнетоэлектриков в области T_K при критических значениях T и E_{\perp} могут быть обусловлены вкладом обратимого смещения доменных и межфазных границ. Этот вклад в 2-3 раза превышает величину ДП предварительно поляризованных образцов при $E_{\perp}=0$.

1. Смирнова Е. П., Александров С. Е., Сотников К. А., Капралов А. А., Сотников А. В. Физика твердого тела, **45**, вып.7, 1245 (2003).
2. Александров С. Е., Гаврилов Г. А., Капралов А. А., Смирнова Е. П., Сотникова А. В. Журнал технической физики, **74**, вып. 9, 74 (2004).
3. Raevskaya S. I., Zakharov Yu. N., Lutokhin A. G., Emelyanov A. S., Raevski I. P., Panchelyuga M. S., Titov V. V., Prosandeev S. A. Appl. Phys. Lett. **93**, 042903 (2008).
4. Zakharov Yu. N., Raevskaya S. I., Lutokhin A. G., Titov V. V., Raevski I. P., Smotrakov V. G., Eremkin V. V., Emelyanov A. S., Pavelko A. A. Ferroelectrics, **399**, No. 1, 20 (2010).
5. Raevskaya S. I., Lutokhin A. G., Pugachev A. M., Raevski I. P., Titov V. V., Zakharov Yu. N., Suzdalev D. V., Panchenko E. M., Prosandeev S. A. Ferroelectrics, **440**, No.1, 59 (2012).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 12-08-00887_а, 12-08-01137_а).

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦТС

*Константинов Г.М.¹, Рыбьянец А.Н.¹, Константинова Я.Б.²,
Швецова Н.А.¹*

¹НИИ Физики ЮФУ,

Ростов-на-Дону, 344090, Россия

(E-mail: georgy.konstantinov@yandex.ru, arybyanets@gmail.com, yfnfif_71@bk.ru)

²Северо-Кавказский филиал

Московского технического университета связи и информатики,

Ростов-на-Дону, 344002, Россия (E-mail: yanakonst@yandex.ru)

Вопросы взаимосвязи структурных дефектов (микродеформации кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния) с электрофизическими свойствами сегнетокерамик в настоящее время не являются однозначно разрешенными. Между тем, вполне очевидно, что реальная структура сегнетоэлектриков может оказывать существенное влияние на свойства таких объектов.

В настоящей работе методом аппроксимации дифракционных профилей определены величины микродеформаций и размеров областей когерентного рассеяния в параэлектрических фазах различных сегнетокерамик на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). Экспериментально установлено, что в параэлектрической фазе сегнетокерамик на основе ЦТС величина микродеформаций кристаллической решетки составляет от 2×10^{-5} до 5×10^{-3} , размеры областей когерентного рассеяния составляют от 300 \AA до более 1000 \AA . Конкретные значения указанных параметров определяются составом сегнетокерамик и технологией их приготовления. Показано, что изменяя технологические режимы приготовления сегнетокерамик, возможно изменять уровень структурных дефектов в параэлектрической фазе. Установлено, что изменения в уровне структурных дефектов (размеры областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций кристаллической решетки) коррелируют со структурными параметрами в сегнетоэлектрическом состоянии (концентрации ромбоэдрической и тетрагональной фаз, параметры кристаллической решетки, спонтанные деформации) и со значениями электрофизических параметров (коэффициенты электромеханической связи, диэлектрическая проницаемость, пьезомодули, температура Кюри).

Обсуждение полученных результатов проводится с позиции изменения однородности твердого раствора под влиянием технологических режимов приготовления сегнетокерамики.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ

*Сидоров Н.В.¹, Палатников М.Н.¹, Крук А.А.¹, Теплякова Н.А.¹,
Яничев А.А.¹, Пикуль О.Ю.²*

¹*Институт химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, 184209, Россия (E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru)*

²*Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
Хабаровск, 680021, Россия (E-mail: pikoul2008@gmail.com)*

Методами фотоиндуцированного (фоторефрактивного) рассеяния света (ФИРС), лазерной коноскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) стехиометрического состава, а также конгруэнтного состава (LiNbO_3 конг.), легированные катионами: Mg(0.078, 0.89 вес.%), Zn(0.03, 0.52, 0.62), Cu(0.015), B(0.12), Gd(0.51), Y(0.46), Gd(0.23):Mg(0.75), Mg(0.86):Fe³⁺(0.0036), Ta(1.13):Mg(0.011), Y(0.24):Mg(0.63). Исследованные кристаллы обладают сравнительно низким эффектом фоторефракции и перспективны в качестве материалов для преобразователей частоты, формирования микронных, субмикронных и нанометровых периодических структур. Для возбуждения спектров КРС использовалось излучение аргонового лазера малой мощности ($\lambda_0=514.5$ нм, $P < 3$ мВт), а при коноскопических исследованиях – излучение He-Ne лазера ($\lambda_0 = 632.8$ нм, $P = 1$ мВт) и лазера MLL-100 на Y:Al гранате ($\lambda_0 = 532.0$ нм, $P = 1$ и 90 мВт).

Установлено, что в зависимости от вида и характера раскрытия угла индикатрисы ФИРС все образцы подразделяются на три группы. Для кристаллов первой группы (LiNbO_3 конг., а также кристаллы LiNbO_3 конгруэнтного состава, легированные катионами: Mg(0.078, 0.89 вес.%), Zn(0.03), Gd(0.51), Gd(0.23):Mg(0.75), Mg(0.86):Fe(0.0036), Ta(1.13):Mg(0.011)) картина ФИРС не раскрывается даже при мощности лазерного излучения в 160 мВт. Для кристаллов второй (LiNbO_3 стех., LiNbO_3 :B(0.12 вес.%), LiNbO_3 :Cu(0.015), LiNbO_3 :Zn(0.52, 0.62)) и третьей (LiNbO_3 :Y(0.46 вес.%), LiNbO_3 :Y(0.24):Mg(0.63)) групп раскрытие индикатрисы ФИРС происходит, причем для второй группы – за время порядка 60 с, а для третьей группы очень быстро – в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением, что потенциально ставит кристаллы третьей группы в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов. Для кристаллов третьей группы а также для LiNbO_3 стех. обнаружено существенное влияние эффекта фоторефракции на коноскопические картины.

Впервые показано, что асимметрия индикатрисы ФИРС кристаллов LiNbO_3 обусловлена двулучепреломлением возбуждающего лазерного излу-

чения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла, а асимметрия спектра КРС – наличием спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси, и двулучепреломлением. При этом вид картины ФИРС зависит от разницы значений показателей преломления $\Delta n = n_o - n_e$ и энергий E обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей. Если $En_o \gg En_e$, то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий картина имеет вид симметричной восьмерки. При $En_o < En_e$, восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток» направлен в положительном направлении полярной оси кристалла.

В спектре КРС кристалла LiNbO_3 эффект фоторефракции максимально проявляется в поляризационных геометриях рассеяния (ZX), (ZY), (ZZ), (XZ), (YZ). При этом вследствие преимущественного изменения показателя преломления вдоль оси Z, происходит сильная дефокусировка лазерного луча кристаллом. В спектре КРС в таком случае проявляются линии, соответствующие фононам, «запрещенным» в данной геометрии рассеяния. Измеряя интенсивность линий, соответствующих «запрещенным» фононам, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта. При этом вследствие наличия в кристалле выделенного направления (полярная ось), интенсивности «запрещенных» линий в геометриях рассеяния, которые для неполярных кристаллов с нулевым эффектом фоторефракции являются эквивалентными, в полярных фоторефрактивных кристаллах должны различаться. Выполнено сравнение параметров асимметрии, определенных методом ФИРС и КРС. Показано, что асимметрии КРС соответствует асимметрия центрального пятна картины ФИРС, которая возрастает с ее увеличением, т.е. с возрастанием эффекта фоторефракции в кристалле. Показано, что асимметрия спектра КРС обусловлена двумя факторами: двулучепреломлением и наличием спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси. Величина спонтанной поляризации определяется, в том числе, порядком расположения катионов вдоль полярной оси. Для количественной оценки вкладов величин двулучепреломления и спонтанной поляризации в параметр асимметрии КРС необходимы дальнейшие исследования спектров КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава, отличающихся величиной эффекта фоторефракции, в 90-то градусных геометриях рассеяния в широком диапазоне мощностей возбуждающего лазерного излучения.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА АНИЗОТРОПИЮ ПЬЕЗОСВОЙСТВ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКИ

*Макарьев Д.И., Рыбьянец А.Н., Константинов Г.М., Швецова Н.А.,
Луговая М.А., Науменко А.А.*

НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

(E-mail: dmakarev@rambler.ru, yfnfif_71@bk.ru, arybyanets@gmail.com,
georgy.konstantinov@yandex.ru)

Эффективность работы пьезоэлемента в таких устройствах, как ультразвуковые преобразователи определяется не только абсолютным значением величин, характеризующих пьезосвойства материала, таких как пьезомодули и коэффициенты электромеханической связи, но и соотношением различных компонентов тензоров этих величин, т.е. анизотропией пьезосвойств данного материала. Под анизотропией пьезосвойств обычно подразумевают соотношение пьезомодулей материала d_{ij}/d_{kn} или соотношение коэффициентов электромеханической связи различных мод колебаний пьезоэлемента. Практически анизотропию удобнее определять через энергетические характеристики как отношение коэффициентов электромеханической связи толщинной и радиальной мод колебаний, поскольку качество сигнала зависит именно от этого соотношения.

В данной работе нами проведено исследование зависимости анизотропии пьезоэффекта от пористости сегнетопьезокерамики. В качестве экспериментальных образцов были выбраны образцы из материала ПКР-1 с пористостью 0, 20, 24, 26, 28 %.

Исследование показало, что с ростом пористости коэффициент электромеханической связи толщиной моды колебаний незначительно растет, в то время как аналогичный коэффициент для радиальной моды значительно-

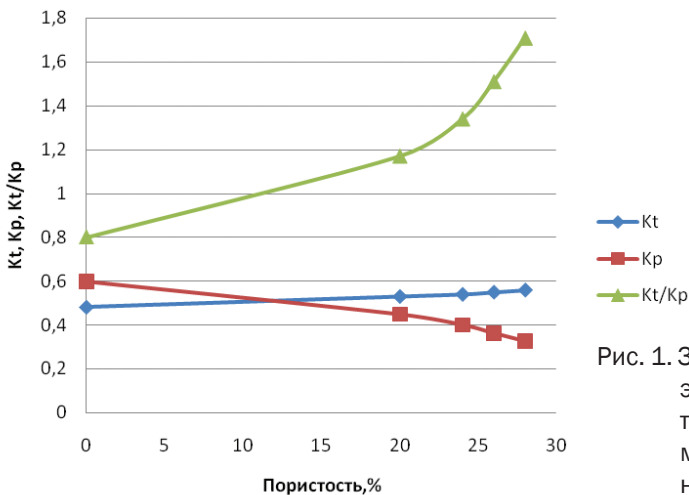


Рис. 1. Зависимость коэффициентов электромеханической связи толщиной K_t и радиальной K_p мод колебаний и их отношения K_t/K_p от пористости пьезокерамики ПКР-1.

но падает. В связи с этим, анизотропия пьезосвойств, определяемая как соотношение данных коэффициентов существенно увеличивается с ростом пористости. Это придаёт пьезоэлементам из материала ПКР-1 с пористостью 20% и выше качественно новые свойства, характеризующиеся прежде всего низким уровнем реверберационных шумов низкочастотных мод колебаний пьезоэлементов, что позволяет применять такие пьезоэлементы в широкополосных импульсных и радиоимпульсных ультразвуковых преобразователях, которые широко применяются в дефектоскопии и медицинской технике [1]. Изготовленные нами на основе этих пьезоэлементов преобразователи по качеству импульсных характеристик не уступали преобразователем изготовленным на основе пьезокерамики или пьезокомпозитов с бесконечной анизотропией пьезоэффекта.

Вывод: Для ряда применений, необязательно использовать пьезоэлементы с бесконечной анизотропией пьезоэффекта [2], т.е. пьезоэлементы с отсутствующими планарными модами колебаний. В ряде случаев [3] достаточно применять пьезоэлементы с анизотропией пьезоэффекта $K_t/K_p = 0,8$ и выше и это обеспечит нужные характеристики ультразвукового преобразователя. Пористая пьезокерамика с пористостью не менее 20% способна обеспечить такие характеристики.

1. Рыбьянец А.Н., Мирошниченко Е.С., Макарьев Д.И., Маяк Г.М., Федорук В.И. *Материалы международной научно-практической конференции «Пьезотехника – 2003»*, Ростов-на-Дону, (2003)
2. Дулькин Е.А., Гребенкина Л.И., Макарьев Д.И., Клевцов А.Н, Гавриляченко В.Г. Письма в ЖТФ, **25**, выпуск 22, С. 21-25. (1999)
3. Макарьев Д.И., Гавриляченко В.Г., Клевцов А.Н., Резниченко Л.А., Сервули В.А., Дудкина С.И. *Труды международной научно-практической конференции «Пьезотехника-97»*, Обнинск, С. 213-215. (1997)

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Малышкина О.В.¹, Калугина О.Н.², Малышкин Ю.А.³

¹Тверской государственный университет,
Тверь, 170100, Россия (E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru)

²Тверской государственный университет,
Тверь, 170100, Россия (E-mail: beliyuca8607@rambler.ru)

³Тверской государственный университет, Тверь, 170100;
МГУ им. Ломоносова, 119991, Россия (E-mail: Yury.Malyshkin@mail.ru)

При изменении температуры сегнетоактивного материала, во внешней цепи будет наблюдаться пироэлектрический ток. Определяющим фактором в данном случае являются условия изменения температуры образца. При нагревании поверхности образца модулированным тепловым потоком, от поверхности вглубь образца распространяется модулированная температурная волна. В случае прямоугольной модуляции теплового потока, пироотклик повторяет форму тепловых импульсов, когда частота модуляции ($\omega = 2\pi f$) много больше обратного времени термической ре-

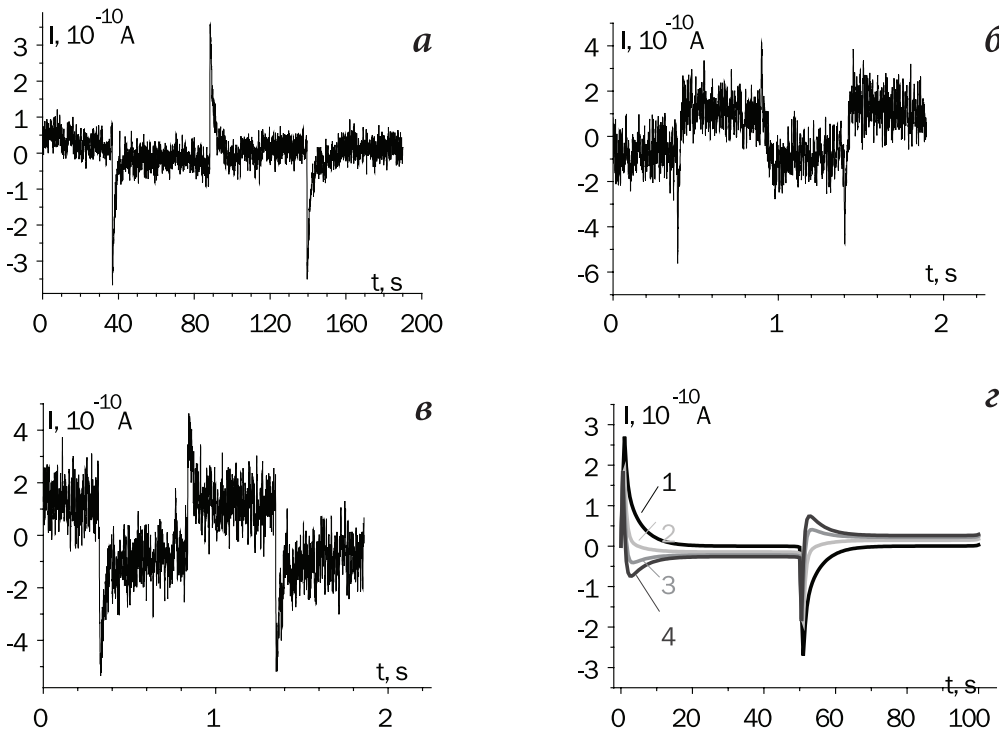


Рис. 1. Пироотклик биморфов

а-в – эксперимент: а – $h/d = 1/2$, $d = 2$ мм; б – $h/d = 1/3.4$, $d = 240$ мкм;
в – $h/d = 1/1.4$; а – $f = 0.01$ Гц; б, в – $f = 1$ Гц.

г – расчет: $d = 2$ мм, $f = 0.01$ Гц; для толщины слоя кривая 1 – $d/2$, 2 – $d/3$, 3 – $d/4$, 4 – $d/5$.

лаксации [1]. Эксперименты, проведенные на кристаллах танталата лития (у данного материала отсутствует вклад в пироток токов переключения), показали, что пироотклик имеет прямоугольную форму, только когда $l < 1/3d$, где d – толщина образца [2], $l = \sqrt{2\alpha/\pi f}$ – глубина проникновения температурной волны в кристалл, α – коэффициент тепловой диффузии.

Рассмотрение биморфа, состоящего из слоев одного материала, поляризованных в противоположных направлениях выявило общие закономерности связи пироотклика с толщиной образца. Пичек, свидетельствующий о наличии слоя, поляризация которого противоположна поляризации остальной части образца [3], наблюдается только тогда, когда толщина этого слоя $h \leq 1/3d$ (рис.1 б) в другом случае наблюдается «классический» пленочный отклик (рис.1 а, в) [4]. Расчет формы пироотклика биморфа для различных отношений толщины слоя к толщине образца подтвердил, что наблюдаемый в эксперименте результат есть свойство распространения температурной волны в веществе (рис. 1 г).

Для анализа пироотклика многослойных структур со слоями, имеющими различные тепловые характеристики, распределение температурного поля в сегнетоэлектрическом слое находим из решения системы уравнений теплопроводности

$$\frac{\partial \Theta_j}{\partial t} = \alpha_j \frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial x^2} \quad \text{при } x \in [d_j, d_{j+1}], \quad (1)$$

где α_j – коэффициент температуропроводности j -того слоя, d_j – координата начальной границы j -того слоя, с учетом следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_1 H_1 \Theta_1 \Big|_{x=0} &= W_o(t) \\ k_j \frac{\partial \Theta_j}{\partial x} \Big|_{x=d_j} &= k_{j+1} \frac{\partial \Theta_{j+1}}{\partial x} \Big|_{x=d_j} \\ \Theta_j \Big|_{x=d_j} &= \Theta_{j+1} \Big|_{x=d_j} \\ \frac{\partial \Theta_d}{\partial x} \Big|_{x=d} &= 0 \end{aligned}, \quad (2)$$

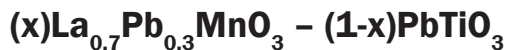
где k_j – коэффициент теплопроводности соответствующего слоя, H_1 характеризует потери на излучение. Последнее условие (3) означает, что температурная волна не выходит за последний слой. В эксперименте за такой слой можно принимать как подложку, на которой находится образец, так и любой из слоев слоистой структуры, расположенный после сегнетоэлектрической пленки. Граничные условия (3) только тогда будут соответствовать условиям эксперимента, когда частота модуляции теплового потока много больше обратного времени термической релаксации системы слоев. Если в случае монослоя, температурная волна проникает в образец не больше чем на $1/3$ его толщины, т. е. когда $\omega \geq 2\alpha/(d/3)^2 = 18\alpha/d^2$,

то для системы из i слоев возникает необходимость введения эффективной частоты, рассчитываемой с учетом времени прохождения температурной волной каждого слоя:

$$\omega_{\text{эф}} = \frac{\pi}{9\alpha_i/d_i^2 + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j/d_j^2} . \quad (3)$$

1. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир, 1981. 736 с.
2. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Прокофьева Н.Б., Калугина О.Н. Вестник ТвГУ. Серия: Физика. вып. 7, 48 (2009).
3. Богомолов А.А., Малышкина О.В. Известия РАН, серия физическая, **50**, №3, 199 (1993).
4. Малышкина О.В. ФТТ. **52**, №4. 704 (2010).

КАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПОЗИТАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК – ФЕРРОМАГНЕТИК



*Михалёва Е.А.¹, Флёров И.Н.^{1,2}, Горев М.В.^{1,2}, Карташев А.В.¹,
Саблина К.А.¹, Михашенок Н.В.¹*

¹ *Институт физики им. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия*

² *ИИФиРЭ СФУ, ул. Киренского, 28, Красноярск, 660074, Россия
(E-mail: katerina@iph.krasn.ru)*

В настоящее время активные исследования сосредоточены на поиске и разработке различного вида материалов, на основе свойств которых возможно создание альтернативных способов охлаждения. В результате сложилось обоснованное представление о возможности реализации эффективного обратного термодинамического цикла на основе калорических эффектов (КЭ) в твердых телах.

Для осуществления такого типа циклов необходимо поочередное приложение/снятие внешнего поля (электрического, магнитного или механических напряжений). Одним из главных показателей работы циклов на основе КЭ является отклик материала на внешнее воздействие, а именно, либо изменение температуры (ΔT_{AD}) рабочего элемента в адиабатических условиях, либо энтропии ($\Delta S_{KЭ}$) в изотермическом процессе.

В настоящей работе представлены результаты приоритетных исследований системы мультиферроидных композиционных материалов $(x)\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ с позиции возможности использования их в качестве рабочего элемента в холодильном цикле. Сочетание сегнетоэлектрика и ферромагнетика при их разном соотношении позволяло ожидать увеличения и/или индуцирования магнето(МКЭ)-, электро(ЭКЭ) – и баро(БКЭ) – калорического эффектов за счет магнотстрикционных и пьезоэлектрических явлений.

Выбор одного из ярких представителей семейства сегнетоэлектриков (титаната свинца) связан с тем, что для него характерны большие величины интенсивных и экстенсивных ЭКЭ и БКЭ [1]. В качестве второго компонента использован достаточно известный магнитный материал $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$, в котором КЭ разной физической природы исследованы ранее [2].

Для композитов с $x=0.85$ и 0.18 определены величины МКЭ, ЭКЭ и БКЭ в зависимости от температуры и напряженности внешних полей. Для оценки калорической эффективности материала введен интегральный параметр «относительная мощность охлаждения» (RCP – Relative Cooling Power) [3]. Величина RCP определяется как произведение максимальных величин ΔT_{AD} и $\Delta S_{KЭ}$ на разность температур ветвей пика на его полувысоте (FWHM): $RCP(T) = \Delta T_{AD} \times \partial T_{FWHM}$; $RCP(S) = -\Delta S^{MAX} \times \partial T_{FWHM}$.

В Таблице представлена совокупность данных об RCP исследованных материалов. Величина $RCP(T)^{МКЭ}$ для композита $x=0.85$, пересчитанная на компонент чистого LPM, превосходит параметры для керамики и монокристалла LPM. Обнаруженное увеличение КЭ при ферромагнитном переходе связано с появлением БКЭ за счет механического взаимодействия магнитных и сегнетоэлектрических гранул в магнитном поле.

Таблица. Интегральные калорические параметры некоторых ферроиков

Материал	$T_{\text{фп}}$	$T_{\text{фп}}$	$T_{\text{фп}}$	$RCP(T)^{МКЭ}$, К ²	$RCP(S)^{ЭКЭ}$, Дж/кг	$RCP(S)^{МКЭ}$, Дж/кг	$RCP(S)^{МКЭ}$, Дж/кг
PbTiO ₃ [1] (1.5 кВ/см, 1 кбар)	763	763	763	-130	1,7		-120
La _{0,7} Pb _{0,3} MnO ₃ [2] (5 кЭ, 1 кбар)	339 <i>кристалл</i>	339 <i>кристалл</i>	339 <i>кристалл</i>	15		12	20
	326 <i>керамика</i>	326 <i>керамика</i>	326 <i>керамика</i>	20		14	30
0.85La _{0,7} Pb _{0,3} MnO ₃ – 0.15 PbTiO ₃ (1.5 кВ/см, 5 кЭ, 1 кбар)	321	321	321	22		13	20
	760	760	760	-1	1		-0,4
0.18La _{0,7} Pb _{0,3} MnO ₃ – 0.82 PbTiO ₃ (1.5 кВ/см, 5 кЭ, 1 кбар)	316	316	316			3	
	766	766	766	-25	2,2		-17
Gd [3] (60 кЭ)	294	294	294			850	
MnAs [3] (50 кЭ)	318	318	318			550	
Ni-Mn-Sn (Cu) [4] (50 кЭ, 50 бар)	320	320	320			35	5

Хотя по калорическим параметрам композиты уступают популярным моноферроикам, нужно учитывать, что нами выполнены исследования в полях малой напряженности. Однако, так как RCP параметры нелинейно увеличиваются с ростом поля [4], то $(x)La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3 - (1-x)PbTiO_3$ композиты конкурентоспособны в качестве твердотельных хладагентов.

1. Михалева Е.А., Флёров И.Н. и др. ФТТ, **54**, вып. 9, с.1719-1726 (2012).
2. Kartashev A.V., Mikhaleva E.A. at all J. Appl. Phys., **113**, 073901 (2013).
3. Gschneidner K.A., Pecharsky Jr.K. and V.K. Annu. Rev. Mater. Sci., **30**, 387 (2000).
4. Castillo-Villa P.O., Manosa L. at all J. Appl. Phys., **113**, P. 053506 (2013).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mn_{3-x}Co_xTeO_6$

Иванов С.А.^{1,2}, Голубко Н.В.¹, Мосунов А.В.¹, Политова Е.Д.¹, Мэттью Р.², Нордبلاد П.², Теллгрэн Р.², Риттер С.³, Вайл М.⁴

¹Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6, 105064, Москва, Россия (politova@cc.nifhi.ac.ru)

²Университет Уппсалы, 534, SE-751 21 Уппсала,
Швеция (rte@mkem.uu.se)

³Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция

⁴Венский университет технологии, А-1060 Вена, Австрия

Ортотеллулаты переходных металлов A_3TeO_6 с корундоподобными структурами интенсивно исследуют с целью создания новых сегнетомагнетиков [1, 2].

В данной работе в широком интервале температур изучены особенности атомной и магнитной структуры, теплоемкость, диэлектрические и магнитные свойства нового сегнетомагнетика Co_3TeO_6 (СТО), полученного в виде керамики и монокристаллов, а также исследовано влияние катионных замещений на параметры структуры и свойства керамических твердых растворов на основе антиферромагнетика (АФМ) Mn_3TeO_6 (МТО) в системе $Mn_{3-x}Co_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2.4$) [3 – 5].

СТО и МТО принадлежит к семейству ортотеллулатов и имеют моноклинную и тригональную корундоподобные структуры, соответственно. Магнитные катионы занимают в структуре этих соединений кристаллографически неэквивалентные позиции, и обменные взаимодействия приводят к формированию магнитного упорядочения ниже 23 К в МТО. Установлено, что в интервале температур 5-300 К кристаллическая структура СТО (пр. гр. С2/с) не претерпевает структурных фазовых переходов, тогда как магнитная структура характеризуется сложной последовательностью АФМ переходов. Выявлены переходы в несоизмерные АФМ фазы при 26 К, при 21.1 К и в соизмерную фазу при 17.4 К. Сложная последовательность магнитных фазовых переходов, вероятно, связана с наличием в сильно деформированной моноклинной ячейке большого объема пяти независимых магнитных катионов кобальта.

Магнитная структура МТО может быть описана как несоизмерная модулированная со спиральным упорядочением спинов вдоль цепи октаэдров MnO_6 . С увеличением содержания Co^{2+} меняется магнитная анизотропия, приводя к переориентации спирального упорядочения.

В результате измерений магнитной восприимчивости выявлены максимумы, соответствующие АФМ упорядочению во всех образцах. Температура Нееля повышается от $T_N = 23$ К ($x=0$) до 42 К ($x=2.7$).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса, и эффект магнитной фрустрации, измеряемой как θ/T_N , уменьшается при увеличении x .

Методом диэлектрической спектроскопии в керамиках и монокристаллах оксидов СТО и МТО вблизи 1000 К выявлены максимумы диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, не зависящие от частоты измерения, очевидно, связанные со структурными фазовыми переходами и указывающие на возможное формирование спонтанно поляризованного антисегнетоэлектрического состояния. В интервале температур 400 – 750 К выявлены также аномалии релаксационной природы.

Обсуждается возможность сосуществования магнитного и дипольного упорядочения в твердых растворах $Mn_{3-x}Co_xTeO_6$.

1. L. I. Kosse, E. D. Politova, Yu. N. Venevtsev, Neorg. Khim., **28**, 1689 (1983).
2. S. A. Ivanov, P. Nordblad, R. Mathieu, R. Tellgren, C. Ritter, N.V. Golubko, E.D. Politova, M. Weil, Mat. Res. Bull., **46**, 1870 (2011).
3. S. A. Ivanov, R. Tellgren, C. Ritter, P. Nordblad, R. Mathieu, G. André, N. V. Golubko, E. D. Politova, M. Weil, Mat. Res. Bull., **47**, 63 (2012).
4. R. Mathieu, S.A. Ivanov, P. Nordblad, M. Weil, Eur. Phys.J. B, **86**, 361 (2013).
5. S.A. Ivanov, R. Mathieu, P. Nordblad, C. Ritter, R. Tellgren, N. Golubko, A. Mosunov, E.D. Politova, M. Weil, Materials Research Bulletin, **50** 42 (2014).

Работа выполнена при поддержке Академии наук Швеции и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00132).

УПРУГИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ЦТС/ α - Al_2O_3

*Рыбьянец А.Н., Константинов Г.М., Науменко А.А.,
Швецова Н.А., Макарьев Д.И., Луговая М.А.*

*НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия
(E-mail: arybyanets@gmail.com, charliekorablik@gmail.com,
georgy.konstantinov@yandex.ru, yfnfif_71@bk.ru, dmakarev@rambler.ru)*

За последние годы достигнут значительный прогресс в улучшении свойств керамических материалов с использованием технологии керамических композитов. Конструкционные керамические композиты с улучшенными механическими и термическими свойствами находят широкое применение в аэрокосмической, автомобильной и энергетической промышленности.

Функциональные керамические композиты в отличие от конструкционных исследованы значительно меньше и их использование в электронной промышленности весьма ограничено. Сравнительно недавно эффективные механизмы упрочнения конструкционных керамик были перенесены в область функциональных керамик для улучшения их механических и электрических свойств. За последние несколько лет были предложены новые конструкционные идеи в области функциональной керамики.

Было показано, что присутствие второй пассивной фазы в керамических пьезокомпозитах существенно улучшает механические и электрические свойства пьезокерамической матрицы. Однако проблема компромисса свойств, а именно ухудшения пьезоэлектрических свойств с ростом концентрации пассивной фазы, обусловленного изменением микроструктуры керамики (подавление роста зерен и, как следствие, зажатие и снижение подвижности доменов), оставалась нерешенной.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии получения и исследование упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также микроструктуры керамоматричных композитов ЦТС/ α - Al_2O_3 в широком диапазоне концентраций α - Al_2O_3 от 0 до 60 об. %.

В качестве исходных компонентов для изготовления керамоматричных композитов использовались синтезированные порошки ЦТС и порошок кристаллического α - Al_2O_3 (корунд). Средний размер кристаллитов α - Al_2O_3 составлял 140-150 мкм. Смешивание порошков производилось по специально разработанной методике, обеспечивающей гомогенное распределение компонентов без дополнительного измельчения и разрушения кристаллитов α - Al_2O_3 . Спекание и поляризация элементов проводились в одинаковом режиме, соответствующем обычным режимам получения пьезокерамик ЦТС.

Измерения параметров пьезоэлементов выполнялись по стандартным методикам с использованием метода импедансной спектроскопии (PRAP). Микроструктурные исследования проводились на полированных срезах образцов с помощью микроскопа отражённого света «Неофот-21».

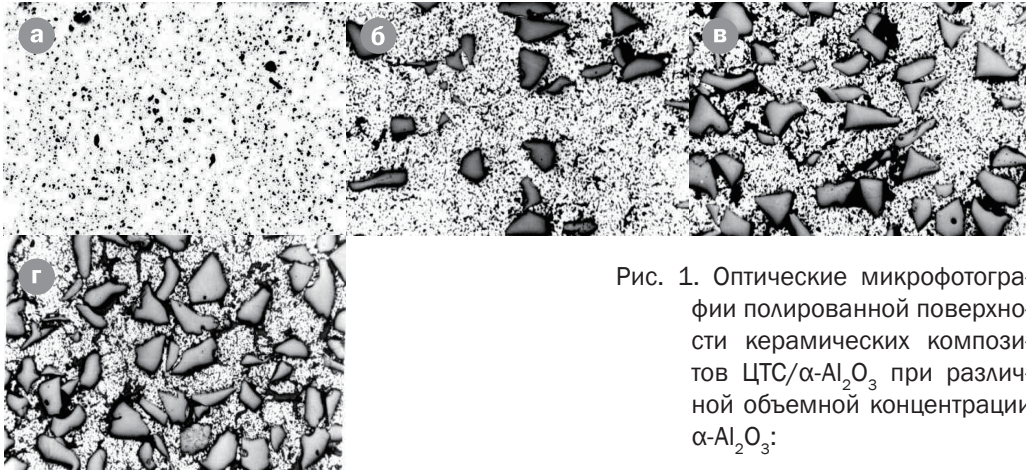


Рис. 1. Оптические микрофотографии полированной поверхности керамических композитов ЦТС/ α - Al_2O_3 при различной объемной концентрации α - Al_2O_3 :

а) 0% – обычное спекание,

б) 18%,

в) 33%,

г) 46%.

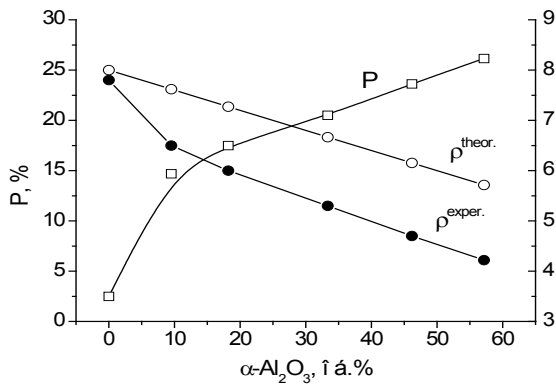


Рис.2. Зависимости теоретической $\rho^{\text{theor.}}$ и измеренной $\rho^{\text{exper.}}$ плотности и относительной пористости P % керамического композита ЦТС/ α - Al_2O_3 от объемной концентрации α - Al_2O_3 .

Получены зависимости плотности, относительной пористости, а также упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамоматричных композитов ЦТС/ α - Al_2O_3 от содержания α - Al_2O_3 .

Полученные результаты позволили установить, что введение пассивной безусадочной фазы в пьезокерамическую матрицу приводит к появлению микропористости, существенно влияющей на параметры керамического композита. Показано, что полученные зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамических композитов от содержания α - Al_2O_3 определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и роста содержания жесткой непьезоэлектрической фазы α - Al_2O_3 . Показано, что керамические композиты ЦТС/ α - Al_2O_3 с содержанием пассивной фазы до 20 об.% обладают улучшенными по сравнению с исходной керамикой электрофизическими и механическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных элементов пьезоустройств и ультразвуковых датчиков. Разработанная технология может рассматриваться как один из альтернативных методов получения пористых керамик и является основой для создания нового поколения поликристаллических композитных материалов для перспективных ультразвуковых, пьезоэлектрических и “smart” применений.

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
(МОНОКРИСТАЛЛЫ,
КЕРАМИКА, КОМПОЗИТЫ,
ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ,
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ)**

СЕКЦИЯ 4

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ТИТАНАТА СВИНЦА.

Акбаева Г.М.¹, Малышкина О.В.², Иванова А.И.³, Посадова Е.⁴

¹НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: gakbaeva@mail.ru)

Тверской государственный университет,
Тверь, 170100, Россия (E-mail: ²Olga.Malyshkina@mail.ru,
³alex.ivaova33@yandex.ru, ⁴aurette@bk.ru)

В работе исследовались структура двух керамик 4-х (S2) и 5-ти (S1) компонентного состава на основе цирконата-титаната свинца и вольфрам-омовых бронз (PZT+PWC+PWL) в получении которых использовались разные модификаторы. Структура (топография) образца определялась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На боковых сколах неполяризованных образцов S2 после травления смесью кислот в течение 30 секунд обнаружены структуры (Рис.1а, б), аналогичные дендритным структурам, имеющим место при кристаллизации многокомпонентных сплавов. В то же время у образца S1, отличающегося от S2 только используемым модификатором, подобные структуры наблюдаются в незначительных количествах и в целом картина бокового скола аналогична наблюдаемой у керамики ЦТС-19. Таким образом, можно сделать вывод о существенном влиянии модификатора на механизм кристаллизации, происходящий в процессе спекания керамики.

У обоих составов на зернах боковых сколов после травления наблюдается ярко выраженная доменная структура (Рис.1). Доменная структура наблюдается и на фронтальной поверхности (Рис.2), но в этом случае зерна на РЭМ

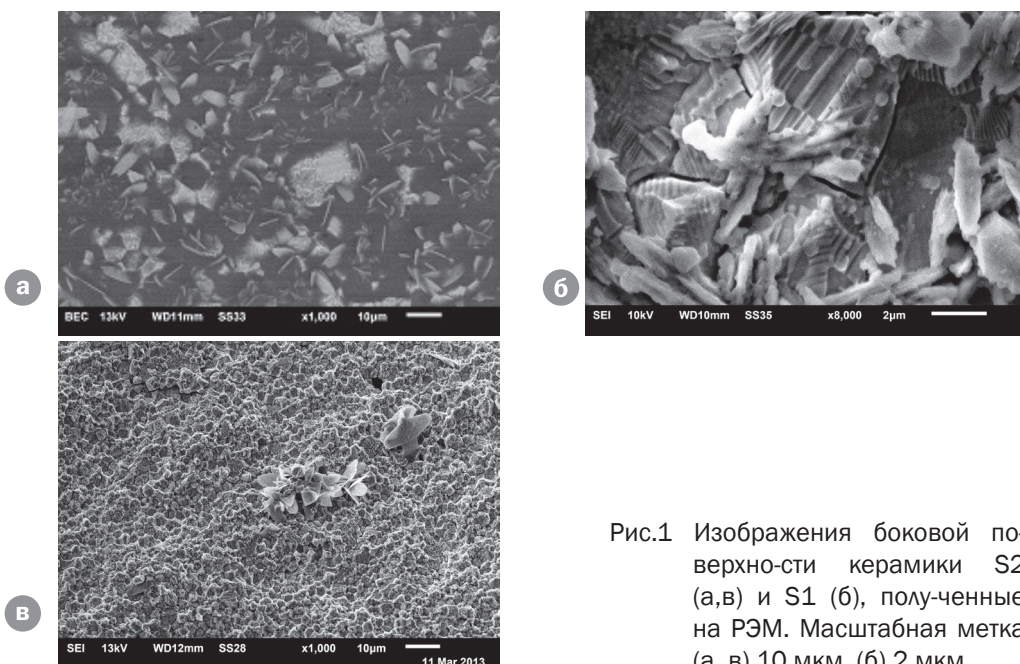


Рис.1 Изображения боковой поверхности керамики S2 (а,в) и S1 (б), полученные на РЭМ. Масштабная метка (а, в) 10 мкм, (б) 2 мкм.

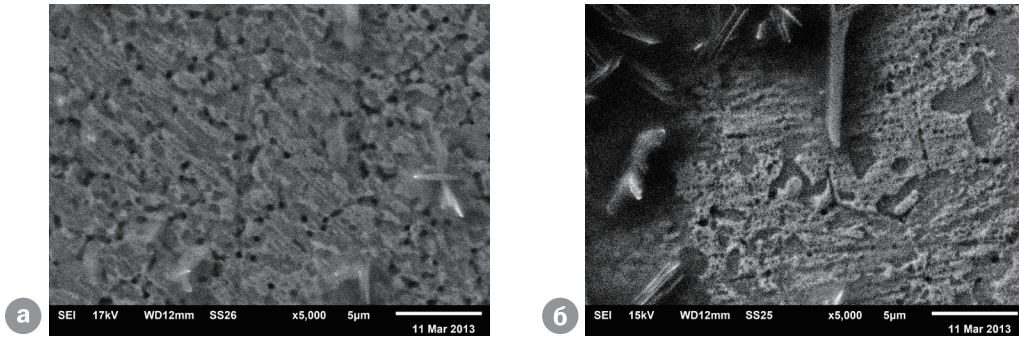


Рис.2 Изображения фронтальной поверхности керамики S1 (а) и S2 (б), полученные на РЭМ. Масштабная метка 5 мкм.

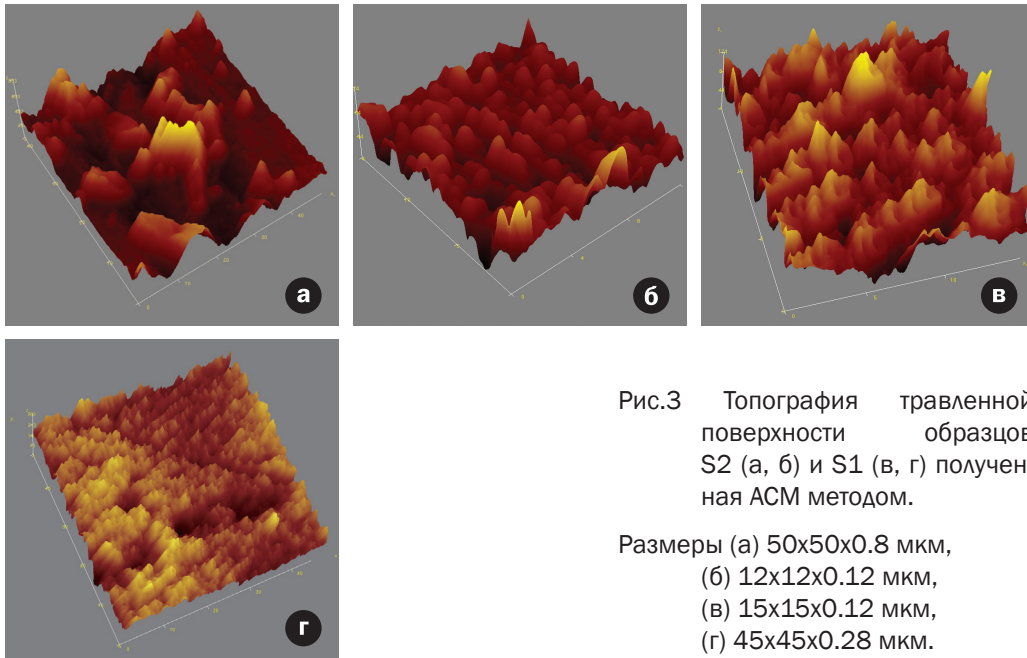


Рис.3 Топография травленной поверхности образцов S2 (а, б) и S1 (в, г) полученная ACM методом.

Размеры (а) 50x50x0.8 мкм,
(б) 12x12x0.12 мкм,
(в) 15x15x0.12 мкм,
(г) 45x45x0.28 мкм.

не просматриваются, но дендритные структуры, которые, по всей видимости, имеют значительно меньшую скорость травления, видны отчетливо (Рис.2б).

Исследования фронтальной поверхности образцов методом ACM подвергнутой травлению также показали наличие у состава S2 структур подобных дендритным (Рис.3а), их высота над поверхностью составляет $\sim 0,8$ мкм. Более ровные участки поверхности (Рис.3б) покрыты «бугорками» диаметром ~ 2 мкм. Подобные «бугорки», но с ассиметричным верхом, наблюдаются и на травленной поверхности образца S1 (Рис.3в), тогда как в целом его поверхность более однородна (Рис.3г), что хорошо коррелирует с изображениями, наблюдаемыми на РЭМ. Размеры (диаметр) наблюдаемых «бугорков» совпадает с размерами зерен, наблюдаемых на боковых сколах образцов (Рис.1).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СЕГНЕТОМЯГКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦТС

Акбаева Г.М.¹, Бородин В.З.²

¹Институт физики ЮФУ,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: gakbaeva@mail.ru)

²Российский государственный метеорологический университет,
Ростов-на-Дону, 344025, Россия (E-mail: rggmurd@mail.ru)

Сегнетомягкие материалы (СММ), принадлежащие многокомпонентным системам твердых растворов на основе ЦТС [1], например, PbTiO_3 – PbZrO_3 – $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ – $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbW}_{3/5}\text{Li}_{2/5}\text{O}_3$ – Yb_2O_3 , находящиеся в ромбоэдрической области фазовой (x , T) – диаграммы вблизи границы морфотропной области имеют дополнительный низкотемпературный фазовый переход между двумя ромбоэдрическими фазами $R3c \rightarrow R3m$. В работе изучались характеристики переключения СММ по параметрам диэлектрического гистерезиса в температурном интервале, включающем области фазовых переходов.

Петли гистерезиса, полученные при комнатной температуре и частоте внешнего поля $f = 50$ Гц, отличаются повышенной прямоугольностью ($k_{\text{пр}} \approx 0,9$). Оценка времени переключения, t_n , показывает, что при $t_n \leq 4$ мс область насыщения $P(E)$ во всех образцах достигается при амплитуде поля $E_0 = (10 \dots 15)$ кВ/см, напряженность коэрцитивного поля $E_c = 5$ кВ/см, а остаточная поляризованность – $P_{\text{ост}} = (31 \dots 37) \cdot 10^{-6}$ Кл/см². Симметричность петель гистерезиса относительно осей P и E свидетельствует о слабом влиянии на процесс переключения внутреннего поля смещения, обусловленного дефектами кристаллической структуры [2]. На характерных для исследуемых СММ кривых температурных зависимостей остаточной поляризованности, индуцированной поляризованности и коэрцитивного поля выявляются особенности, которые демонстрируются на рис. 1.

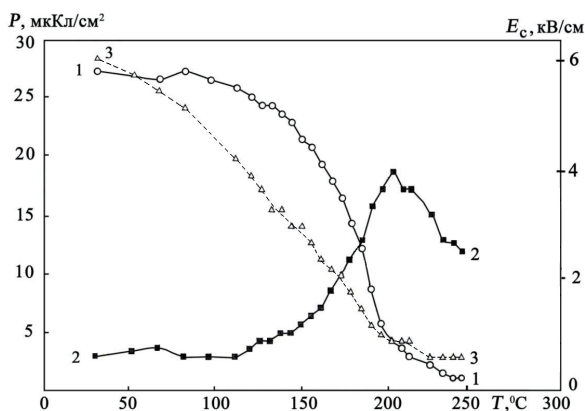


Рис. 1. Температурные зависимости остаточной (кривая 1) и индуцированной (кривая 2) поляризованности P и коэрцитивного поля E_c (кривая 3), определенных по петлям диэлектрического гистерезиса при напряженности поля $E_m = 10$ кВ/см и частоте $f = 50$ Гц

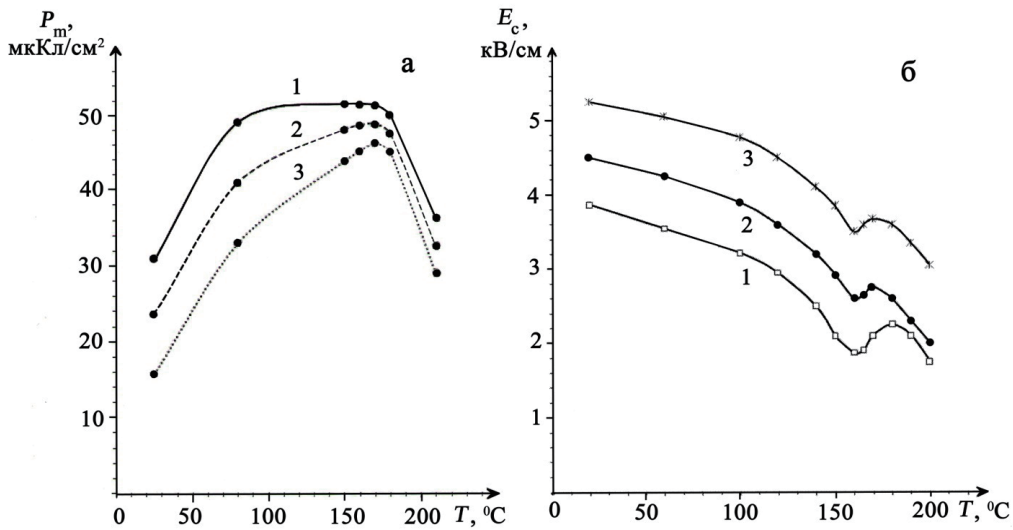


Рис. 2. Температурные зависимости максимальной поляризованности P_m (а) и коэрцитивного поля E_c (б), построенные по данным петель гистерезиса при фиксированной амплитуде переменного поля $E_m = 8,4 \text{ кВ} / \text{см}$ на следующих частотах: $f=0,1$ (кривые 1), $1,0$ (кривые 2) и 10 Гц (кривые 3)

Диэлектрический гистерезис исследовали при разных частотах сильного поля с амплитудой $E_m = 8,4 \text{ кВ}/\text{см}$ (рис. 2). В зависимостях $E_c(T)$ отмечается плавный спад E_c вплоть до области температур, где протекает этот размытый ФП. Там проявляется минимум E_c , наиболее выраженный при низкой частоте поля. Данные по диэлектрическому гистерезису дополняются реверсивными зависимостями диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{рев}}(E)$, полученными при разных температурах [3]. В температурном интервале размытого ФП между полярными фазами $R3c \rightarrow R3m$ при переполяризации на изменения доменного состояния накладываются изменения фазового состава, что приводит к снижению коэрцитивного поля и исчезновению эффекта доменного зажатия, который проявляется по обе стороны от области неустойчивости фаз.

1. Akbaeva G.M., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. *Ferroelectrics*. **154**, 1 (1994).
2. Бородин В.З., Турик А.В., Крамаров О.П., Кривцова С.П., Янчич В.В., *Электронная техника. Сер. 14. Материалы*. № 1, 145 (1969).
3. Бурханов А.И., Шильников А.В., Мамаков Ю.Н., Акбаева Г.М. *ФТТ*, **44**, вып. 9, 1665 (2002).

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДОГО РАСТВОРА



Гриднев С.А.¹, Боcharов А.И.², Толстых Н.А.³

Воронежский государственный технический университет,
394026, Россия (E-mail: ¹s_gridnev@mail.ru,
²lekha.bocharoff@yandex.ru, ³mad_nik@bk.ru)

До настоящего времени остаётся не решенным вопрос о замене содержащих свинец сегнетоэлектрических материалов, базирующиеся на твердых растворах $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) [1], широко применяемых в различных областях промышленности и приборостроения на менее токсичные соединения. Исходя из этого целью данной работы являлось получение и экспериментальное исследование кристаллической структуры и диэлектрических свойств нового материала $\text{Na}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{Sc}_{0,3}\text{O}_3$ в котором, согласно теоретическим расчётам [2], можно ожидать возникновения сегнетоэлектрического состояния.

Исследуемое соединение $\text{Na}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{Sc}_{0,3}\text{O}_3$ было приготовлено по стандартной двухстадийной керамической технологии [1]. В качестве исходных компонентов использовали порошки оксида висмута (Bi_2O_3), ок-

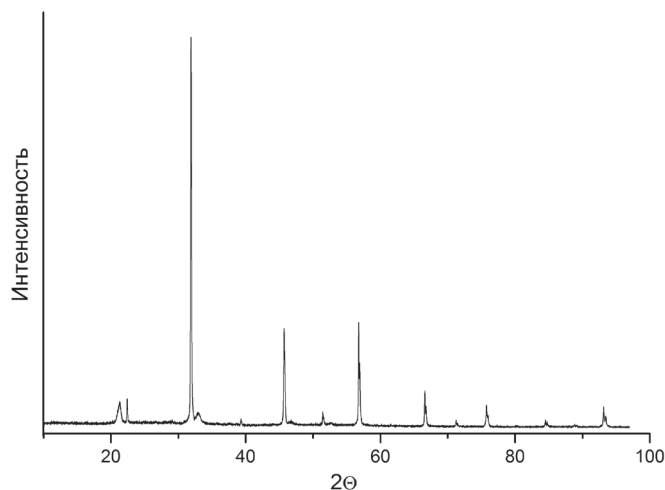


Рис.1. Рентгенограмма $\text{Na}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{Sc}_{0,3}\text{O}_3$

сида скандия (Sc_2O_3), оксида ниобия (Nb_2O_5) и карбоната натрия (Na_2CO_3), взятые в стехиометрическом соотношении.

Предварительный синтез материала проходил при температуре 630°C в течение 3-5 часов, необходимый для предотвращения потерь висмута. В дальнейшем температура поднималась до 950°C при выдержке отжига 10 – 14 часов.

Для стадии спекания керамики были сформованы заготовки в виде дисков высотой – 3 мм, диаметром – 11 мм, методом одноосного прессования при давлении 250 МПа. Спекание заготовок проводили при темпе-

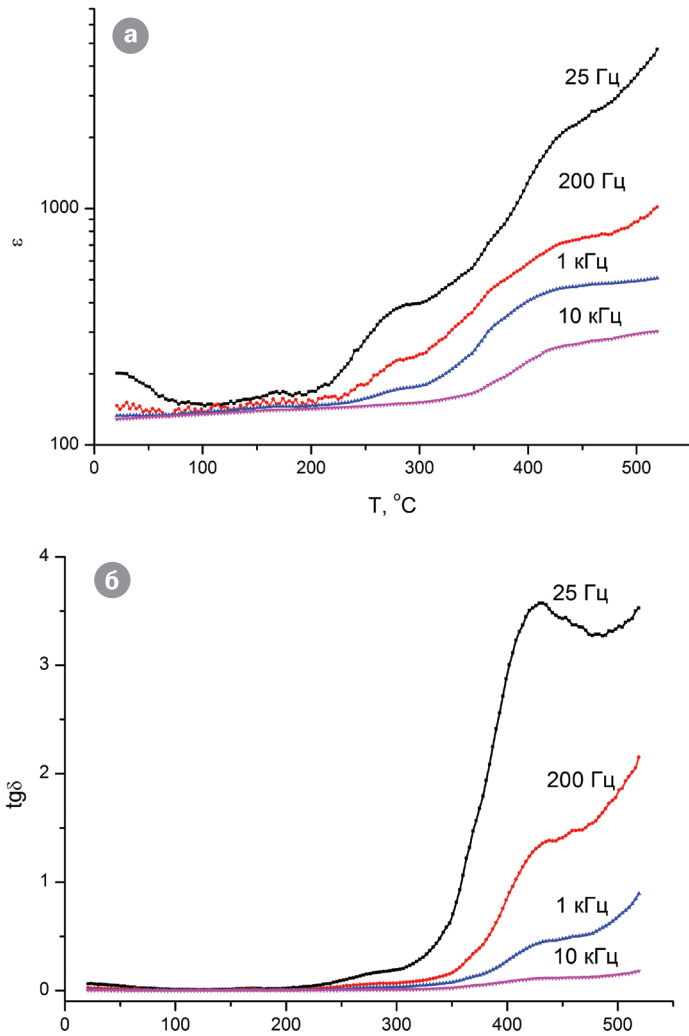


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$.

ратурах 1050 °С – 1100 °С, в течении 2 – 5 часов. Электроды были нанесены на параллельные грани образцов методом вжигания серебряной пасты[1].

Предварительный рентгеноструктурный анализ керамики $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ показал, что соединение обладает псевдокубической кристаллической решеткой. Остались непроиндексированными несколько слабых рефлексов (Рис.1). Уточнение структуры, проведенное при помощи программы TOPAS 4.2 [3], показало, что атомы Bi и Na имеют одинаковые координаты и тепловые параметры, а заселенности их позиций уточнялись в предположении, что сумма заселенностей равна 1. Аналогичный подход применен для атомов Sc и Nb. Исходя из заселенности позиций можно сделать предположение, что состав $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ действительно является таковым.

Были проведены измерения диэлектрических свойств данного материала в широком интервале температур при различных частотах. Результаты исследования приведены на рисунке 2.

При температурах $\sim 270^\circ\text{C}$ и $\sim 430^\circ\text{C}$ обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, позволяющие сделать предположение о существовании при данных температурах структурных фазовых переходов. Дальнейшие исследования материала позволят выяснить природу аномального поведения диэлектрических свойств.

1. Глозман И.А. Пьезокерамика. М: Энергия, 1972. 288 с.
2. Зиненко В.И., Замкова Н.Г., Жундин В.С., Павловский М.С. Сегнетоэлектрическая и структурная неустойчивость в двойных перовскитах $\text{Me}^{1+}\text{Bi}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6$ ($\text{Me}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$) // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – вып. 6. – С. 1093-1101.
3. Bruker A X S 2008 TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.–User's Manual (Karlsruhe: Bruker AXS)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-31163 мол_а)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МИКРОТРУБОК ДИФЕНИЛАЛАНИНА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СМЕСИ МЕТАНОЛА С ВОДОЙ

Васильев С.Г.¹, Нураева А.С.¹, Петухова Д.С.¹, Шишкина Е.В.¹, Зеленовский П.С.¹, Шур В.Я.¹, Kholkin A.L.^{1,2}

¹Лаборатория Нанофер, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия (E-mail: semen.vasilev@gmail.com)

²Department of Materials and Ceramic Engineering & CICECO, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal (E-mail: kholkin@ua.pt)

В работе рассматривается зависимость морфологии и пьезоэлектрических свойств кристаллов дифенилаланина, выращенных из растворов на основе смеси метанола с водой, от концентрации воды.

Дифенилаланин ($C_{15}H_{15}NO_2$, FF) является модельным объектом для исследований процессов самосборки и самоорганизации органических молекул, поскольку он легко формирует микро – и нанометровые трубки и стержни [1]. Кроме того, пьезоэлектрические свойства этих кристаллов, интенсивно изучаемые на протяжении последнего десятилетия, позволяют использовать их при разработке биосовместимых сенсоров [2], покрытий, пьезоэлектрических элементов медицинской техники и др. [3].

Обычно пептидные наноструктуры выращивают из растворов на основе чистых органических растворителей. В данной работе кристаллы

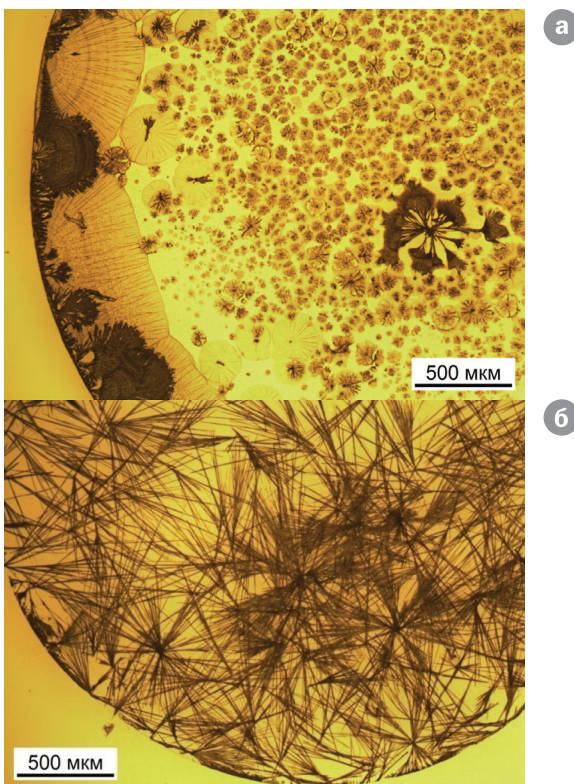


Рис. 1. Кристаллы FF, выращенные из раствора с концентрацией метанола: а) 90%, б) 75%. Оптическая микроскопия.

FF выращивались из смеси метанола с водой с концентрацией воды от 0 до 35%. Изменение концентрации воды в растворе позволило в широких пределах изменять морфологию кристаллов.

Исследовано, изменение морфология кристаллов при уменьшении концентрации метанола в растворе. При росте из чистого метанола образуются преимущественно плоские дендритные структуры диаметром от 10 до 300 мкм и толщиной около 5 нм (рис. 1а). При добавлении 10% воды максимальный диаметр плоских структур уменьшается, и появляются микро-трубки средней длиной около 300 мкм (рис. 1б). дальнейшее уменьшение концентрации метанола приводит к увеличению средней длины микро-трубок и уменьшению максимального диаметра и общей площади плоских структур (Табл. 1),

Таблица 1. Зависимость размеров наноструктур от концентрации метанола

Концентрация метанола, %	Максимальный диаметр дендритных плоских структур, мкм	Средняя длина микро-трубок, мкм
100	300	0
90	150	300
80	40	400
75	40	550
65	40	750

Для всех полученных микрокристаллов измерены высокие значения пьезоэлектрического отклика.

1. Gazit E., The Royal Society of Chemistry, **36**, 1263 (2007).
2. Braun H.-G., Cardoso A. Z., Colloids Surf. B, **97**, 43 (2012).
3. Kholkin A., Amdursky N., Bdikin I., Gazit E. and Rosenman G., ACS Nano, **4**, 610 (2010).

Работа выполнена на оборудовании УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

РАСЧЕТ ЭКЭ В КРИСТАЛЛАХ И ПЛЕНКАХ ВТ, РТ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ PST, PZT В РАМКАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Горев М.В.^{1,2}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

²ИИФиРЭ СФУ,

ул.Киренского, 28, Красноярск, 660074, Россия (E-mail: gorev@iph.krasn.ru)

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) представляет собой адиабатическое изменение температуры, ΔT , материала при приложении внешнего электрического поля. Эффект интенсивно исследуется в последнее время с целью применения в устройствах твердотельного охлаждения [1]. Для практического использования эффекта необходимо, чтобы величина ΔT составляла не менее 2-4 К при подаче на ЭК-элемент напряжения порядка 100 В в области температур около 300 К. При создании таких элементов экспериментаторам необходимо оценить величину ЭКЭ при различных электрических полях и воздействие на нее различных факторов: ориентации электрического поля, наличие деформации в пленках, концентрации твердых растворов и т. д. Эффективным методом таких оценок является расчет ЭКЭ в рамках термодинамической теории фазовых переходов Ландау-Девоншира.

В работе представлены результаты расчета электрокалорического эффекта для кристаллов и монокристаллических пленок перовскитов BaTiO_3 , PbTiO_3 и некоторых твердых растворов на их основе. При расчетах использовались коэффициенты разложения термодинамического потенциала, приведенные в [2].

Для кристаллов BaTiO_3 (см. рис. 1) и PbTiO_3 получены зависимости $\Delta T(T, E)$ в области фазовых переходов при приложении электрических полей вдоль направлений [001], [101] и [111]. В BaTiO_3 $\Delta T > 2$ К наблюдается в широкой области температур при приложении поля $E > 200$ кВ/см вдоль направления [111]. Значительный ЭКЭ $\Delta T > 18$ К ($E^3 100$ кВ/см) существует в кристаллах PbTiO_3 лишь в узком интервале температур вблизи $T \sim 800$ К.

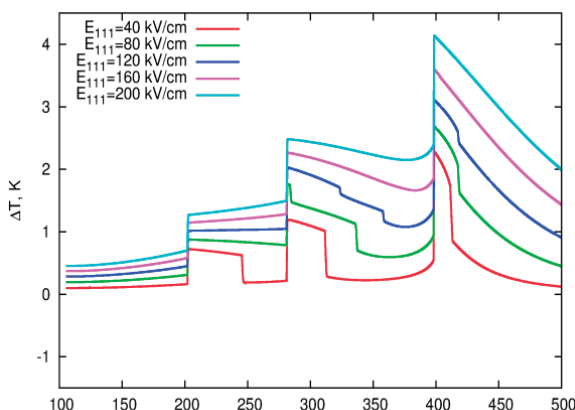


Рис. 1. Температурные зависимости ЭКЭ в BaTiO_3 в электрическом поле вдоль [111].

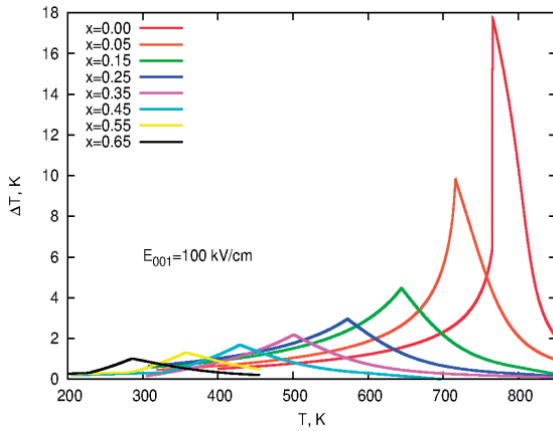


Рис. 2. Зависимости ЭКЭ в твердых растворах $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ от температуры в поле 100 kV/cm.

Понижение температуры фазового перехода в твердых растворах на основе $PbTiO_3$ приводит и к существенному уменьшению величины ЭКЭ. Рассмотрены зависимости ЭКЭ от концентрации твердых растворов $PbTiO_3$ - $SrTiO_3$ (рис. 2) и возможность создания комбинированных ЭКЭ-элементов для расширения температурного диапазона значительных величин ΔT . В твердых растворах $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ исследована область вблизи морфотропной фазовой границы.

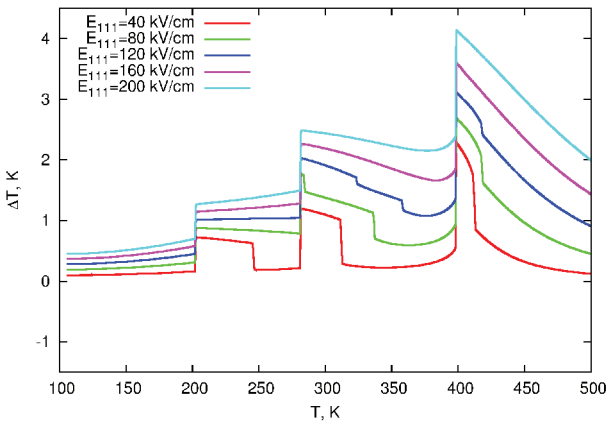


Рис. 3. Температурные зависимости ЭКЭ в пленке $BaTiO_3$ в электрическом поле 120 kV/cm при “сжимающих” напряжениях $u_m < 0$.

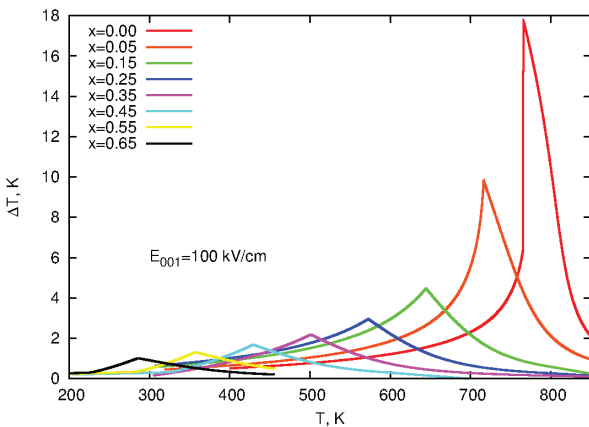


Рис. 4. Температурные зависимости ЭКЭ в пленке $BaTiO_3$ в электрическом поле 120 kV/cm при “растягивающих” напряжениях $u_m > 0$.

В эпитаксиальных напряженных пленках последовательность фазовых переходов и ЭКЭ существенно отличаются от свободного объемного кристалла. Для пленок BaTiO_3 (рис. 3 и 4) и PbTiO_3 исследовано влияние деформации (“misfit”) $\epsilon_m = (a_{\text{sub}} - a_0) / a_{\text{sub}}$ на величину и температурные зависимости ДТ.

Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

1. Scott J. F. Annu. Rev. Matter. Res., **41**, 1 (2011) ; Valant M. Progress in Materials Science, **57**, 980 (2012).
2. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Ана. (2011) – 440 с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИРТУАЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Вендик О.Г.¹, Зубко С.П.², Медведева Н.Ю.³

С.-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ»,

С.-Петербург, 197376, Россия (¹E-mail: ogvendik@rambler.ru,

²E-mail: spzubko@gmail.com, ³E-mail: nyumedvedeva@mail.ru)

Температурная зависимость бездефектных монокристаллов сегнетоэлектрика $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ в параэлектрическом состоянии подчиняется закону Кюри-Вейсса

$$\varepsilon(T)^{-1} = T_0 \eta(T)/C, \quad \eta(T) = T/T_0 - 1, \quad (1)$$

где C – постоянная Кюри-Вейсса; T_0 – температура Кюри-Вейсса. Для бездефектного материала, характеризующегося фазовым переходом второго рода, температура Кюри-Вейсса совпадает с температурой Кюри T_c , или температурой фазового перехода, при которой исчезает спонтанная поляризация.

Свойства твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ определяются его компонентным составом. При $x = 0$ (SrTiO_3) он, являясь виртуальным сегнетоэлектриком, обладает всеми свойствами сегнетоэлектриков: диэлектрической нелинейностью, большими значениями диэлектрической проницаемости и зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Однако в данном материале не возникает спонтанной поляризации вплоть до нулевого значения температуры. Такое поведение виртуальных сегнетоэлектриков объясняется квантовыми эффектами – влиянием нулевых квантовых колебаний. Барретт в работе [1] ввел характерную температуру, ниже которой необходимо учитывать квантовые эффекты. Позже модель температурной зависимости диэлектрической проницаемости, предложенная Барреттом, была доработана с использованием подхода Дебая и переписана в следующем виде [2]:

$$\eta(T) = \frac{\theta_F}{T_0} \sqrt{\frac{1}{16} + \left(\frac{T}{\theta_F}\right)^2} - 1, \quad (2)$$

где $\theta_F = h\nu_F / k_B$ – температура Дебая подрешеток титана и кислорода; ν_F – частота отсечки спектра Дебая для данных подрешеток. Если температура Дебая много меньше температуры Кюри, то выражение (2) сводится к закону Кюри-Вейсса (1).

В тонкопленочных образцах сегнетоэлектрика помимо квантовых эффектов необходимо учитывать и размерный эффект – зависимость диэ-

лектрических свойств пленки от ее толщины [3-6]. В случае если причиной возникновения размерного эффекта в тонкой пленке является пространственная корреляция поляризации, то вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости зависит от значения параметра корреляции λ_1 [5]:

$$\varepsilon(T, h)^{-1} = \varepsilon(T)^{-1} + 2\sqrt{2\lambda_1}/h, \quad (3)$$

здесь h – толщина пленки.

Объединив уравнения (1)-(3) можем записать выражение для эффективной диэлектрической проницаемости тонкопленочного образца виртуального сегнетоэлектрика:

$$\varepsilon_{eff}(T, h)^{-1} = \frac{1}{C} \left[\sqrt{(\theta_F/4)^2 + T^2} + 2C\sqrt{2\lambda_1}/h - T_0 \right]. \quad (4)$$

Для того чтобы разделить влияние на диэлектрическую проницаемость квантовых и корреляционных эффектов, введем эффективную термодинамическую температуру T_{eff} :

$$T_{eff} = T_{eff}^{(1)} + T_{eff}^{(2)}, \quad (5)$$

где

$$T_{eff}^{(1)} = \sqrt{\theta_F/4^2 + T^2}; T_{eff}^{(2)} = 2C\sqrt{2\lambda_1}/h.$$

Введение эффективной термодинамической температуры позволяет переписать уравнение (4) в виде, аналогичном виду закона Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon_{eff}(T_{eff}) = C / (T_{eff} - T_c).$$

1. Barret J.H. Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
2. Vendik O.G., Zubko S.P. J. of Appl. Phys. **82**, 4475 (1997).
3. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N. Journal of Electroceramics **11**, 5 (2003).
4. Gerra G., Tagantsev A.K., Setter N., and Parlinski K. Phys. Rev. Lett. **96**, 107603 (2006).
5. Vendik O.G., Zubko S.P. J. of Appl. Phys. **88**, 5343 (2000).
6. Vendik O.G., Zubko S.P., Medvedeva N.Yu. J. of Appl. Phys. **105**, 053515 (2009).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА КОНТАКТОВ НА ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ЦТС

Казаков В.В., Максимов А.В., Вахромеев П.С., Максимова О.Г.

Череповец, Россия, Череповецкий государственный университет
E-mail: vbkazakova@yandex.ru

Сегнетоэлектрики широко используются в современной науке и технике благодаря высоким значениям их диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации, и пьезоэлектрических коэффициентов в микроэлектромеханических преобразователях для сверхточного позиционирования в сканирующих зондовых микроскопах, элементах памяти с электрическим и оптическим считыванием и других устройствах. В последнее время интенсивно исследуются полимерные материалы, обладающие большими пьезоэлектрическими и пирозэлектрическими коэффициентами. Полимерные диэлектрики при малой себестоимости имеют преимущества при изготовлении образцов любой формы и размеров. Поэтому классические сегнетоэлектрики, которые обладают уникальными диэлектрическими свойствами, до сих пор остаются объектом исследований [1].

Целью данной работы является определение влияние электрических контактов на изучение диэлектрических свойств керамики на примере цирконата – титаната свинца (ЦТС). Исследовались образцы с процентным содержанием титана $x = 0, 14, 17, 18, 19, 44$ и 60% . У цирконата свинца температура перехода составляет 230°C . В этой области температур и ниже (до температур жидкого азота) проблем с подключением образцов практически не возникает. У чистого титаната свинца температура перехода составляет 493°C , и при таких температурах начинает сказываться собственная проводимость образцов, что затрудняет процедуру диэлектрических измерений.

Электрические контакты на сами образцы наносились вжиганием серебряной пасты. В первой области температур для улучшения электрических контактов держатели образцов дополнительно натирались индием или галлием. Во второй же области температур эвтектика испаряется,

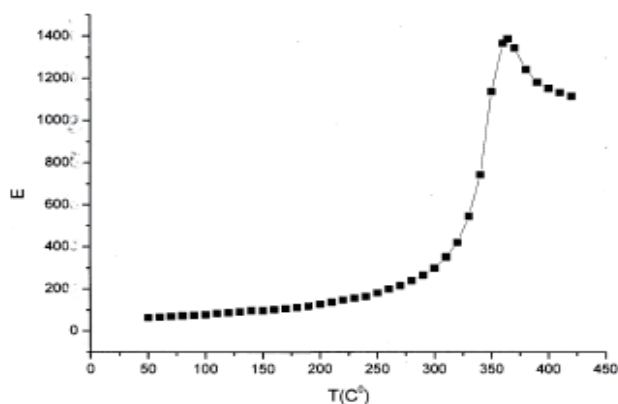


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ при содержании титана $x = 19\%$.

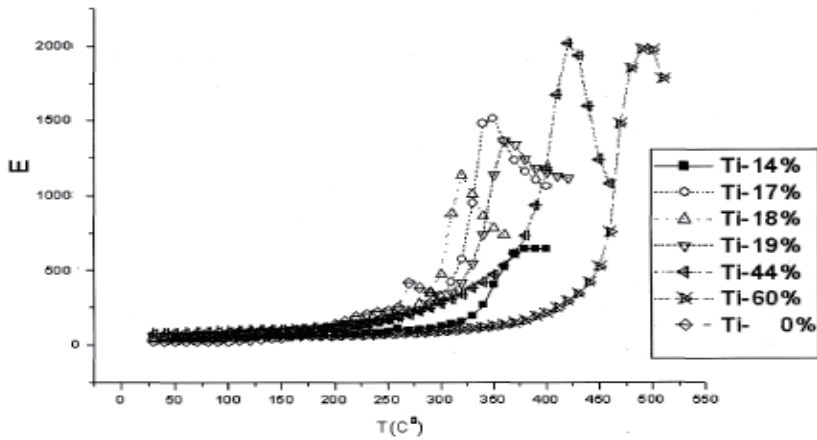


Рис 2. Зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики ЦТС от температуры (состав указан на вкладке).

и ее использование становится не только нецелесообразным, но и вредным. Можно было бы ожидать, что для серебряных контактов на образцах будут наиболее подходящими и серебряные же держатели. Однако опыты показали, что эти контакты эффективны только при нескольких циклах измерений. В работе были последовательно исследованы медные, алюминиевые, никелевые держатели и держатели их нержавеющей стали. Оказалось, что все они не обеспечивают достаточную высокую омичность контактов.

Наиболее эффективными оказались платиновые электроды, которые обеспечивали хорошую повторяемость результатов при большом числе измерений. Наиболее типичные результаты измерений диэлектрической проницаемости образцов керамики ЦТС с платиновыми держателями образцов показаны на рис. 1.

На рис. 2. показаны результаты измерения диэлектрической проницаемости для всех перечисленных выше образцов с различным содержанием титана.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что при высоких температурах точность измерения емкости образцов оказывается зависящей от материала контактов. Наилучшие результаты для проведения диэлектрических измерений достигаются только при использовании платиновых электрических контактов.

1. Камынин А.А., Гриднев С.А. Материалы XII-ой Международной конференции “Физика диэлектриков” (Диэлектрики 2011), Санкт – Петербург, Том 2, **25**, (2011).

Результаты исследований получены при выполнении гос. задания № 2014/267 от 31.012014 г., № НИР 1715

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ BaTiO_3

*Каллаев С.Н.^{1,2}, Омаров З.М.¹, Ферзилаев Р.М.¹,
Садыков С.А.², Абдулвахидов К.³*

¹Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия (E-mail: kallaev-s@rambler.ru)

²Дагестанский государственный университет,
Махачкала, 3670...., Россия (E-mail: ssadyk@yandex.ru)

³Южный федеральный университет,
Ростов н/Д, 344090, Россия (E-mail: phys.kam@mail.ru)

Исследования различных оксидных нанокристаллических керамических материалов, в частности, керамики титаната бария BaTiO_3 , показывают существенную зависимость фазового перехода и физических свойств от технологических условий синтеза и размера зерен. В этой связи становится принципиально важным вопрос о возможности управления размерами зерен в технологии получения керамических материалов.

В данной работе исследована температурная зависимость теплоемкости наноструктурированной керамики BaTiO_3 , полученной твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией. Обнаружено существенное размытие сегнетоэлектрического перехода и нелинейное убывание температуры фазового перехода с увеличением приложенного давления. Рассмотрены физические причины экспериментально наблюдаемого размытого фазового перехода: высокая концентрация точечных дефектов, образование дислокационного каркаса, границы кристаллитов и макроскопически неоднородная пластическая деформация. Отмечено, что смещение фазового перехода в область низких температур при повышении давления может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов (размерный эффект).

Из температурной зависимости теплоемкости BaTiO_3 определены изменение энтропии фазового перехода и температурная зависимость спонтанной поляризации.

Результаты работы показывают возможность получения нанокристаллитной керамики BaTiO_3 и управления его физическими свойствами методом СВСД. Показано, что дефектная структура играет доминирующую роль в формировании физических свойств керамики.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА

Анфимов И.А.¹, Бузанов О.А.², Козлова А.П.³, Козлова Н.С.⁴

¹НИТУ «МИСус», Москва, 119049, Россия (E-mail: ilan@astelecom.ru)

*²ОАО «Фомос-Материалс»,
Москва, 105023, Россия (E-mail: buzanov@newpiezo.com)*

*НИТУ «МИСус», Москва, 119049, Россия
(E-mail: ³ane4kot@mail.ru, ⁴kozlova_nina@mail.ru)*

Лантан-галлиевый танталат ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, Лангатат, ЛГТ) успешно используется для изготовления устройств на поверхностных акустических волнах. Это один из перспективных материалов для применения в датчиках давления, работающих на прямом пьезоэффекте.

Кристаллы лантан-галлиевого танталата имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными пьезоэлектрическими материалами (пьезокерамикой и кварцем), применяемыми в датчиках давления. В отличие от используемых для высокотемпературного применения материалов (кварц, ортофосфат галлия) лангатат не испытывает фазового перехода вплоть до температуры плавления ($T=1510$ °C). В лангатате не наблюдается температурного дрейфа пьезокоэффициента и отсутствует двойникование. Высокое значение коэффициента электромеханической связи, низкие акустические потери и как следствие высокая добротность, а также возможность промышленно производить крупные кристаллы при сравнительно низких затратах обеспечивают успешное использование ЛГТ.

При подготовке к использованию в датчиках давления кристалл лангатата подвергается различным видам механической обработки (резка, шлифовка, полировка). Измерение микротвердости является одним из наиболее легко и быстро выполняемых видов механических испытаний, что позволяет осуществлять быстрый и точный контроль качества изделий и материалов.

В данной работе исследована микротвердость, анизотропия микротвердости и микрохрупкость кристаллов лангатата, выращенных в различных атмосферах аргон (Ar), аргон с кислородом ($\text{Ar}+\text{O}_2$) и воздух. Наблюдается влияние атмосферы выращивания на величину микротвердости кристаллов ЛГТ; обнаружена анизотропия микротвердости в кристаллах на разных срезах.

Следует отметить, что при изготовлении датчиков физических величин из монокристаллического ЛГТ на противоположные поверхности кристалла полярного среза наносят токопроводящие покрытия. Недостатком таких датчиков является деградация поверхности при эксплуатации изделий, особенно при повышенных температурах. Механизм деградации поверхностей полярных срезов кристалла ЛГТ при нанесении токопроводящих

ших покрытий, а также критические температурные интервалы изменения поверхности мало изучены.

Для эксперимента использовались образцы полярных срезов, изготовленные из кристаллов, выращенных в атмосферах аргон (Ar), аргон с кислородом (Ar+O₂) и воздух. (Монокристаллы ЛГТ выращены в компании ОАО «Фомос – Материалс» методом Чохральского). Материалы нанесенных токопроводящих покрытий: иридий (Ir), золото с подложкой титана (Au+Ti), золото (Au), серебро с подложкой хрома (Ag+Cr) и тантал (Ta).

В работе проводились исследования электрофизических параметров лангата в постоянном и в переменном электрических полях. Изучены частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_{11}/ϵ_0), адмитанса, импеданса и $\text{tg } d$ в зависимости от атмосферы выращивания кристаллов и материала нанесенных токопроводящих покрытий в частотном диапазоне 5-500 000 Гц.

Наглядным способом анализа результатов измерения импеданса и адмитанса является построение годографа, по форме которого можно судить об эквивалентной схеме исследуемых процессов. На основании анализа годографов импеданса и адмитанса для данных твердоэлектrolитных систем были выбраны эквивалентные схемы: Эршлера-Рендлса и Фрумкина-Мелик-Гайказяна. Для всех образцов аналитическим методом были определены составляющие импеданса Z для вышеуказанных схем замещения.

Полученные результаты свидетельствует, что в подобных ячейках существенную роль играют электрохимические процессы на границах электрод/ЛГТ/электрод.

Для выявления взаимодействия электродных покрытий с поверхностями полярного среза кристалла использовался метод термостимулированной токовой спектроскопии – исследования температурных зависимостей токов короткого замыкания (ТКЗ). Были измерены зависимости термостимулированных ТКЗ кристаллов ЛГТ, выращенных в различных атмосферах, с разными электродами с предварительной поляризацией образцов и без неё. ТКЗ зависят от ориентации кристалла: ток не наблюдается на образцах вырезанных параллельно полярной оси, и наиболее силён в образцах, вырезанных перпендикулярно полярным направлениям.

Обнаружены влияние атмосферы выращивания кристалла и материала токопроводящих покрытий на характер температурных зависимостей ТКЗ. Данные процессы наиболее активно протекают в кристаллах, выращенных в атмосфере аргона. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что деградация поверхности начинается при температуре выше 200 °С. Наиболее интенсивно идут процессы в области температур 400-500 °С.

ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВЫЙ ТАНТАЛАТ: СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ

Диденко И.С.¹, Забелина Е.В.², Козлова А.П.³, Козлова Н.С.⁴,
Симинел Н.А.⁵, Бузанов О.А.⁶

НИТУ «МИСиС», Москва,
119049, Россия (E-mail: ¹7771777@mail.ru, ²zabev@mail.ru, ³ane4kot@mail.ru,
⁴kozlova_nina@mail.ru, ⁵E-mail: siminel.n@gmail.com)

⁶ОАО «Фомос-Материалс», Москва, 105023, Россия (E-mail: buzanov@newpiezo.com)

Лантан – галлиевый танталат ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, лангатат, ЛГТ) – один из перспективных пьезоэлектрических материалов. Он принадлежит к классу симметрии 32 и является одним из изоморфных соединений лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). Благодаря своим пьезоэлектрическим и электрофизическим свойствам, лангатат может применяться в качестве чувствительного элемента в высокотемпературных датчиках давления.

Сложности при выращивании кристаллов лангатата обусловлены рядом причин: несовпадение конгруэнтного состава со стехиометрическим, расстехиометрирование расплава в процессе выращивания, связанное с испарением окиси галлия, высокая вязкость расплава, отличие температур плавления исходных компонентов от температуры плавления непосредственно кристалла. Все это приводит к дефектности структуры лангатата, как в пределах одного кристалла, так и от кристалла к кристаллу. Это в свою очередь ведет к неоднородности и невоспроизводимости физических свойств.

Структура кристаллов группы лангасита весьма сложна и многокомпонентна. Если рассматривать структуру этих кристаллов в координационном рассмотрении, то в одной элементарной ячейке образуются додекаэдрические, октаэдрические и несколько тетраэдрических позиций. Слоистость структуры и наличие трех позиций для иона Ga^{3+} не вносит простоты в структурное рассмотрение образования дефектов в данных кристаллах.

В данной работе исследовались кристаллы лангатата, выращенные в ОАО «Фомос-Материалс» методом Чохральского с разным содержанием кислорода в атмосфере роста: Ar , $\text{Ar} + (2\%)\text{O}_2$ и $\text{Ar} + (\sim 0,5\%)\text{O}_2$. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 2 мм. На основании комплексных исследований выявлена определяющая роль атмосферы выращивания на оптические свойства. При выращивании в атмосфере аргона кристаллы лангатата получают практически бесцветные, а при добавлении в атмосферу выращивания кислорода цвет кристаллов меняется вплоть до оранжевого.

Исследование образцов кристаллов лангатата методом интерферометрии на интерферометре «Физо» ИФ-77 проводилось по трем различным схемам. При этом наблюдалось наложение интерференционных картин,

образованных разными типами интерференционных полос. Причины возникновения таких полос были последовательно изучены. Расчетные рельефы поверхностных интерференционных полос имеют сложный характер и не коррелируют с формой интерференционных полос в объеме пластины. Было установлено, что интерференционные полосы в объеме кристалла обусловлены наличием неоднородностей показателей преломления.

Это было подтверждено прямыми измерениями показателей преломления методом измерения угла наименьшего отклонения (метод призмы) в направлении от центра кристалла к периферии кристалла. Измерения однородности показателей преломления проводились на длине волны $\lambda = 587,5$ нм.

Анализ результатов показывает, что величины показателей преломления неоднородны по длине образцов и меняются уже в третьем знаке после запятой. Обнаружено, что показатели преломления уменьшаются от центра кристалла к периферии, независимо от атмосферы выращивания. Неоднородность N_0 в кристалле, полученном в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, выше, чем в кристалле, полученном в атмосфере Ar , что свидетельствует о большей однородности кристаллов, выращенных в атмосфере аргона.

Спектры пропускания кристаллов, выращенных в различных атмосферах, исследованы в диапазоне длин волн 200-3000 нм. На спектрах пропускания кристалла, выращенного в атмосфере аргона, проявляются только две полосы поглощения с максимумами на длинах волн 290 нм и 360 нм. Интенсивность последней очень мала. Центры, ответственные за данные полосы поглощения, слабо подвержены различного рода воздействиям и образуются первыми в процессе роста кристаллов. При добавлении кислорода в атмосферу выращивания образцы приобретают оранжевую окраску, что проявляется в последовательном уменьшении коэффициента пропускания кристаллов [1].

Центры, ответственные за полосы поглощения в видимой и ближней УФ области спектра, обладают существенной анизотропией. Это особенно отчетливо проявляется на спектрах пропускания кристаллов ЛГТ($\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$) с различной линейной поляризацией падающего света (s – и p -поляризация).

1. Бузанов О.А., Диденко И.С., Козлова А.П, Козлова Н.С., Скрылева Е.А., Симинел Н.А. Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. №1, 22 (2012).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТОМ

Миловидова С.Д.¹, Рогазинская О.В.², Сидоркин А.С.³, Нгуен Х.Т.⁴

Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия (E-mail: ¹milovidova@phys.vsu.ru,
²olamil@mail.ru, ³sidorkin@phys.vsu.ru, ⁴hthuongphysics@yahoo.com)

Благодаря уникальному комплексу свойств нанокompозитные материалы в настоящее время становятся объектом интенсивного изучения. В работах [1,2] показано изменение свойств сегнетоэлектриков, внедренных в нанопористые оксид алюминия, кремний, стекло. В последнее время появилось большое число работ по исследованию свойств нанокристаллической целлюлозы, которая перспективна в областях медицины и техники [3]. С этой точки зрения представляет интерес получение и исследование композита на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с триглицинсульфатом (ТГС). Нанокристаллическая целлюлоза состоит из микрофибриллярных лент, обладающих большим количеством нанофибрил (волокна) шириной 50-100 nm, и длиной, превышающей этот диаметр в тысячу раз и более [4].

В настоящей работе приведены результаты исследований диэлектрических свойств композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом (НКЦ+ТГС).

Для исследований были приготовлены две серии образцов нанокompозитов: первая – с перпендикулярным (НКЦ1+ТГС) и вторая – параллельным (НКЦ2+ТГС) направлением нановолокон относительно поверхности образцов нанокompозитов.

При исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости обнаружены смещения характерной для обычного ТГС точки Кюри в область более высоких температур и сильно размытый сегнетоэлектрический фазовый переход в композитах и первой, и второй серии. Кроме того величины максимумов в композитах второй серии НКЦ2+ТГС меньше, чем в образцах первой серии НКЦ1+ТГС.

Результаты исследований диэлектрической дисперсии в низко – и инфранизкочастотном диапазоне (10^{-3} – 10^3 Гц) при комнатной температуре представлены на рис. 1. Как видно из рисунка 1(а) для чистого триглицинсульфата (кривая 1, рис. 1а) в области частот ($f < 10^{-2}$ Гц) наблюдаются колебания диэлектрической проницаемости, которые согласно работе [5] связывается с эффектом Баркгаузена. Для образцов обычной НКЦ, в которых наноканалы и перпендикулярны, и параллельны поверхности образцов, значения диэлектрической проницаемости меньше (кривые 2, 3; рис. 1а), чем в триглицинсульфате. Для композитов НКЦ+ТГС и первой, и второй серии наблюдается резкое увеличение диэлектрической проницаемости при уменьшении частоты (кривые 4, 5; рис. 1а). Следует отметить, что

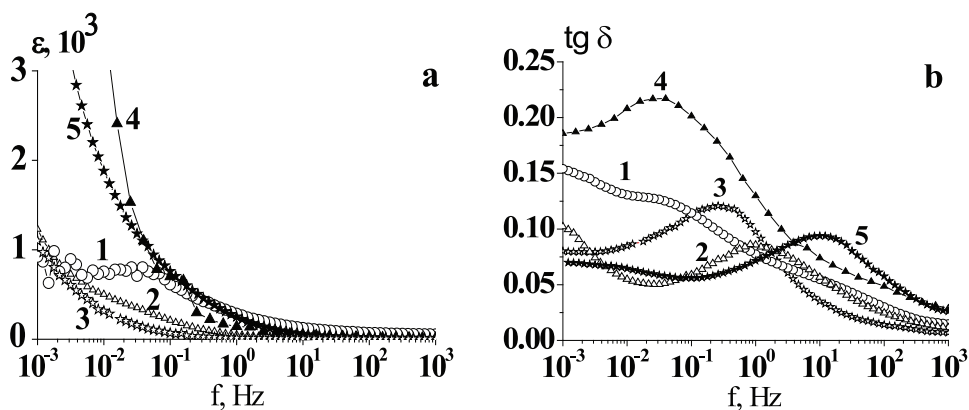


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) при комнатной температуре: 1–объёмный ТГС, 2– обычный НКЦ первой серии, 3–обычный НКЦ второй серии, 4 – композиты первой серии НКЦ1+ТГС, 5– композиты второй серии НКЦ2+ТГС.

колебания величины $\varepsilon(f)$, которые были отмечены выше для чистого ТГС, не обнаружены в композитах НКЦ+ТГС.

Анализируя полученные результаты можно сделать следующие выводы. Размытие фазового перехода и его смещение в область более высоких температур может быть связано с возникновением внутреннего смещающего поля большой величины. Другая причина может определяться уменьшением деполяризующего поля, т.к. заполняемые триглицинсульфатом наноканалы НКЦ имеют сильно вытянутую форму. Значительная диэлектрическая дисперсия в композитах НКЦ+ТГС в низко – и инфранизкочастотном диапазоне может быть обусловлена активностью характерных для обычной нанокристаллической целлюлозы групп первичных гидроксил по механизму Максвелла-Вагнера.

1. Рогазинская О. В., Миловидова С. Д., Сидоркин А. С., Чернышев В.В., Бабичева Н. Г. ФТТ, **51**, вып. 7, 1430 (2009).
2. Барышников С. В., Чарная Е. В., Шацкая Ю. А., Милинский А. Ю., Самойлович М. И., Michel D., Tien C. ФТТ, **53**, вып. 6, 1146 (2011).
3. Хрипунов А. К., Ткаченко А. А., Баклагина Ю. Г., Боровикова Л. Н., Нилова В. К., [и др.]. Журн. прикл. химии, **80**, вып. 9, 1516 (2007).
4. Баклагина Ю. Г., Хрипунов А. К., Ткаченко А. А., Копейкин В. В., Матвеева Н. А., [и др.]. Журн. прикл. химии, **78**, вып. 7, 1197 (2005).
5. Лотонов А. М., Новик В. К., Гаврилова Н. Д. Вестник Московского университета, **5**, 3, 27 (2006).

ВЛИЯНИЕ ИЗОПРОПАНОЛА НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТГС

*Миловидова С.Д.¹, Рогазинская О.В.², Сидоркин А.С.³, Попов А.Н.⁴,
Нгуен Х.Т.⁵*

*Воронежский госуниверситет, Воронеж, 394006, Россия,
(E-mail: ¹milovidova@phys.vsu.ru, ²olamil@mail.ru,
³sidorkin@phys.vsu.ru, ⁴dzhey7@mail.ru ⁵hthuongphysics@yahoo.com)*

Свойства кристаллов, выращиваемых из водных растворов, определяются не только качеством солей и специально вводимых примесей, но состоянием самой воды и водородных связей в ней [1]. Водородные связи в воде непрерывно образуются и рвутся, причем эти процессы протекают кооперативно в пределах короткоживущих (пикосекунды) групп молекул воды, называемых «мерцающими кластерами». Поэтому вода служит одним из самых универсальных растворителей [2].

Одним из классических водородосодержащих сегнетоэлектриков, широко используемых на практике в качестве чувствительных элементов пироприемников, является кристалл триглицинсульфата (ТГС). При этом важным является возможность сохранения в таких кристаллах монокристаллического состояния в течение длительного времени, что достигается путем создания в кристаллах различного рода дефектов. Дефекты обычно создаются в кристалле ТГС в процессе выращивания (введение в раствор примесей внедрения или замещения) или путем воздействия на кристалл электромагнитных квантов высоких энергий [3].

Целью настоящей работы явилось исследование свойств кристаллов ТГС, выращенных из водного раствора с изопропиловым спиртом ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Все спирты геометрически подобны молекуле воды. Их можно рассматривать как производные воды (Н-О-Н), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу (R-О-Н). Молекула изопропанола имеет дипольный момент, равный 1,66 D. Изопропанол хорошо смешивается с водой во всех соотношениях. С ростом концентрации изопропанола (ИПС) в воде температура её замерзания уменьшается, например, до -7°C при 20 % содержания ИПС. В водных растворах спиртов происходит изменение водородных связей, что должно приводить к изменению структуры и свойств кристаллов, выращенных из таких растворов.

Исследования настоящей работы проводились на кристаллах ТГС, выращенных при постоянной комнатной температуре $+23^\circ\text{C}$ при естественном испарении насыщенного водного раствора с 20 % содержанием изопропилового спирта из неконтролируемых точечных затравок (в дальнейшем ТГС+ИПС).

Приготовление образцов и методики исследований описаны в работе [4]. Присутствие изопропанола в воде при выращивании кристалла ТГС привело к смещению температуры фазового перехода T_c вниз по шкале

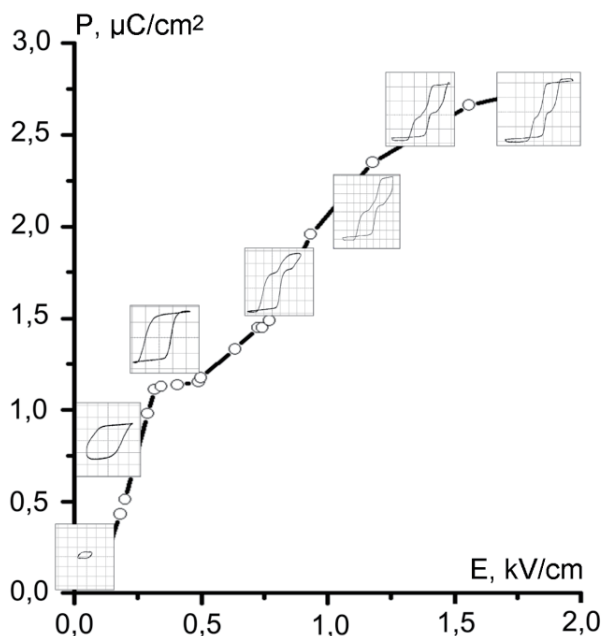


Рис. 1. Зависимость поляризации от напряженности измерительного поля для образца кристалла ТГС с изопропанолом.

температур на $0,5 \div 1,0$ $^{\circ}\text{C}$ в разных образцах. Однако значения диэлектрической проницаемости ϵ остались практически такими же во всем температурном интервале, как и у чистого ТГС. В точке Кюри значения ϵ достигают величин порядка 10^4 .

На рис.1 показаны результаты исследований зависимости $P(E)$ для одного из образцов кристалла ТГС. Можно отметить два участка формирования петли гистерезиса: 1 – от 0 до 500 V/cm и 2 – при дальнейшем увеличении напряженности поля ($E \sim$). На первом участке наблюдается униполярная петля с небольшим смещающим полем (50 V/cm). На втором – наблюдается рост поляризации с формированием двойной петли гистерезиса.

Вероятно, в водном растворе ТГС с изопропанолом присутствуют в большом количестве макроскопические объекты – так называемые кластеры – группа упорядоченных, связанных водородными связями, молекул воды. Указанные кластеры являются полярными и, по-видимому, в процессе роста воздействуют на кристаллическую решетку, создавая небольшие полярные вкрапления в структуру кристалла и вызывая тем самым появление внутреннего смещающего поля, которое и наблюдается в исследуемом кристалле ТГС с изопропанолом.

1. Яценко О.Б., Конденсированные среды и межфазные границы, 7, 467 (2005)
2. Самойлов О.Я., Структура водных растворов электролитов и гидротация ионов, М.: Изд-во АН СССР, 181 (1957).
3. Lines M., Glass A. Ferroelectrics and related materials, М., "Mir", 736 (1981).
4. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D. et al., Ferroelectrics, 307 251 (2004).

РОСТ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ БАРИЕМ И ХРОМОМ

Орлова Е.И.¹, Верин И.А.², Сорокина Н.И.², Воронкова В.И.¹

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

²Институт кристаллографии РАН, Москва, 119333, Россия

Семейство кристаллов титанил фосфата калия KTiOPO_4 (КТР) в течение длительного времени привлекает внимание исследователей благодаря необычному сочетанию свойств: сегнетоэлектрических, суперионных и нелинейных оптических. Задачей настоящей работы было выращивание кристаллов КТР с различным содержанием хрома (КТР:Cr) и бария и хрома (КТР:Ba:Cr), исследование физических свойств и атомной структуры полученных кристаллов, поскольку существуют определенные разногласия в отношении механизма вхождения хрома в структуру КТР: находится ли он в каналах структуры, как предполагают авторы [1], или же замещает атомы титана в октаэдрах [2].

Для роста монокристаллов КТР:Cr был использован метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с добавлением 0.05 и 1 мол.% Cr_2O_3 в расплав. Кристаллы KTiOPO_4 с различным содержанием Ba (1, 2, 3 мол.%) и Cr (0.1 мол.%) также были выращены из раствора в расплаве. Средний размер образцов составляет около 5-6 мм. Особенностью морфологии является отсутствие или слабое развитие граней {100}. При этом наблюдается сильное развитие граней {201} и {011}. Параметры кристаллической решетки меняются незначительно. Монокристаллы КТР:Ba:Cr и КТР:Cr(0.05 мол.%) имеют светло-зеленую окраску, которая указывает на присутствие Cr^{3+} в структуре. КТР:Cr (1 мол.%) – коричневые, что позволяет предположить, что хром присутствует в структуре в двух валентностях 3+ и 6+ [2].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности полученных кристаллов КТР:Cr и КТР:Ba:Cr были измерены от 20 до 950°C на частоте 1 МГц. Введение хрома почти не повлияло на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода для кристаллов КТР:Cr, но значительно уменьшило их проводимость, понизив ее почти на два порядка величины (Рис. 1). Это может быть объяснено уменьшением количества вакансий в позициях атомов калия вследствие компенсации разницы между зарядами трехвалентных катионов хрома и четырехвалентных катионов титана [3, 4]. Также, это является непрямым подтверждением нахождения хрома в положении атомов титана в структуре КТР:Cr. Для кристаллов КТР:Ba:Cr температура сегнетоэлектрического фазового перехода падает с увеличением концентрации бария. Для образца с максимальным содержанием бария она снижается примерно на 40°C. Проводимость кри-

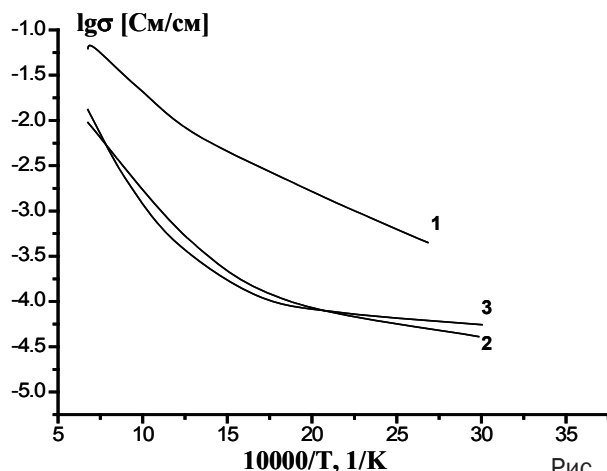


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности для (1) чистого КТР, (2) КТР:0.01mol%Cr и (3) КТР:1mol%Cr.

сталлов, легированных Ва и Cr, уменьшается примерно на полпорядка по сравнению с беспримесными кристаллами КТР.

Рентгеноструктурный анализ образцов КТР:Cr(0.05мол%) и КТР:Cr(1мол%) позволил уточнить химическую формулу исследуемых образцов: $K_{0.996}Cr_{0.005}Ti_{0.995}OPO_4$ и $K_{1.00}Cr_{0.02}Ti_{0.98}OPO_4$, соответственно. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что атомы хрома в данных структурах расположены вблизи позиций Ti1 и Ti2, с наибольшей вероятностью занимая позицию в октаэдре Ti(2)O₆ меньшего объема. В кристаллах КТР:Cr титановые октаэдры становятся менее искаженными по сравнению с чистым КТР, что согласуется с результатами исследований [2]. Чтобы прояснить механизм вхождения бария и хрома в кристаллы $KTiOPO_4$, предполагается выполнить подробное исследование их атомной структуры.

1. Kannan C.V., Ganesamoorthy S., Bocelli G., Righi L., Ramasamy P. *J.of Cryst. Growth*, **252**, 328 (2003).
2. Norberg S., Streltsov V., Svensson G., Albertsson J. *Acta Cryst*, **56**, 980 (2000).
3. Morris P.A., Ferretti A., Bierlein J.D., Loiacono G.M. *J. Crystal Growth*, **109**, 367 (1991).
4. Hörlin T., Bolt R. *Solid State Ionics*, **78**, 55 (1995).

КОНОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ

Сидоров Н.В.¹, Крук А.А.¹, Пикуль О.Ю.², Палатников М.Н.¹,
Н.А. Теплякова¹, А.А. Яничев¹, О.В. Макарова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
Апатиты, 184209, Россия (E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru)

²Федеральное государственное бюджетное учреждение образования
Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
Хабаровск, 680021, Россия (E-mail: pikoul2008@gmail.com)

В нашей работе методами ФРПС, спектроскопии КРС, лазерной коноскопии и электронной спектроскопии исследованы структурные особенности и фоторефрактивные свойства серии номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного ($\text{Li/Nb}=0.946$) и стехиометрического ($\text{Li/Nb}=1$) составов, а также конгруэнтных кристаллов, легированных катионами: Mg^{2+} (0.078, 0.89 вес.%), Zn^{2+} (0.03, 0.52, 0.62), Cu^{2+} (0.015%), V^{3+} (0.12), Gd^{3+} (0.51), Y^{3+} (0.46), Cu^{2+} (0.039): Gd^{3+} (0.075), Gd^{3+} (0.23): Mg^{2+} (0.75), Mg^{2+} (0.86): Fe^{3+} (0.0036), Ta^{5+} (1.13): Mg^{2+} (0.011), Y^{3+} (0.24): Mg^{2+} (0.63). Обладая малым эффектом фоторефракции и малым уровнем ФРПС, данные кристаллы перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов. Установлено, что исследованные образцы подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФРПС. К первой группе относятся кристаллы, отличающиеся малым эффектом фоторефракции. Индикатриса ФРПС в таких кристаллах не раскрывается даже при мощности обучения в 160 мВт. Вторую и третью группы составляют кристаллы, для которых характерен фоторефрактивный отклик и происходит раскрытие индикатрисы рассеяния с появлением спекл-структуры ФРПС. Контроль структурных искажений в кристаллах осуществлялся методом лазерной коноскопии, который позволяет наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения. При проведении коноскопического эксперимента монокристаллический образец устанавливался на подвижном двухкоординатном оптическом столике, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Методика подробно описана в работах [1, 2]. В эксперименте зарегистрированы коноскопические картины кристаллов при возбуждении излучением He-Ne лазера ($\lambda_0 = 632.8$ нм) малой мощности ($P=1$ мВт) и лазера MLL-100 на Y:Al гранате ($\lambda_0 = 532$ нм, $P=90$ мВт). При возбуждении излучением 632.8 нм ($P=1$ мВт) фоторефрактивный эффект для большинства исследованных кристаллов не проявляется и ФРПС

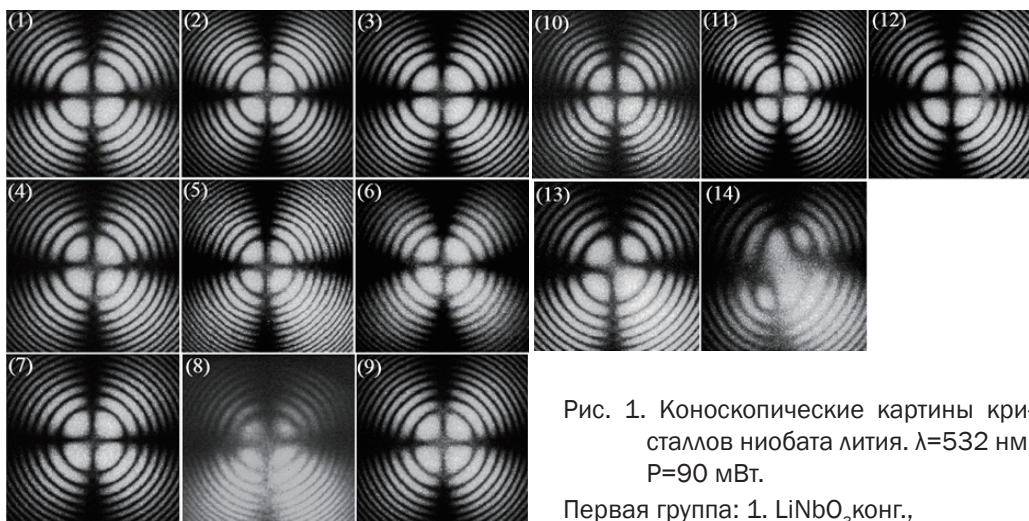


Рис. 1. Коноскопические картины кристаллов ниобата лития. $\lambda=532$ нм. $P=90$ мВт.

Первая группа: 1. LiNbO_3 конг.,

2. $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес. } \%)$,

3. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.89)$,

4. $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75)$,

5. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.86):\text{Fe}(0.0036)$,

6. $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011)$,

7. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03)$.

Вторая группа: 8. LiNbO_3 стех.

9. $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.12)$,

10. $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015)$,

11. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.52)$,

12. $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.62)$.

Третья группа: 13. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46)$;

14. $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63)$.

отсутствует. Выполненные нами эксперименты не обнаруживают заметного влияния фоторефрактивного эффекта на коноскопические картины монокристаллов ниобата лития первой и второй групп.

Наиболее сильные искажения в виде значительных признаков аномальной оптической двуосности, наблюдаемые в коноскопических картинах при увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт, однозначно возникают у монокристаллов третьей группы ($\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес. } \%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ вес. } \%):\text{Mg}(0.63)$), для которых характерно очень быстрое раскрытие индикатрисы ФРПС (рис. 1, (13), (14)).

При этом самые заметные искажения зарегистрированы для образца $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24 \text{ вес. } \%):\text{Mg}(0.63)$. Именно для этих кристаллов наблюдается наиболее быстрое раскрытие индикатрисы ФРПС, что ставит их в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов.

1. Pikoul O.Y. J. Appl. Cryst., 43, 949 (2010).

2. Palatnikov M., Pikoul O., Sidorov N., Makarova O., Bormanis K., Ferroelectrics, 436, № 1, 19 (2012).

СВОЙСТВА СМЕСЕВОГО КОМПОЗИТА НАНОДИСПЕРСНЫЙ ГИДРОЗОЛЬ КРЕМНЕЗЕМА – ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ

*Миловидова С.Д.¹, Рогазинская О.В.², Сидоркин А.С.³,
Воротников Е.В.⁴, Нгуен Х.Т.⁵*

Воронежский госуниверситет, Воронеж, 394006, Россия,

(E-mail: ¹milovidova@phys.vsu.ru, ²olamil@mail.ru,

³sidorkin@phys.vsu.ru, ⁴vorotnikov.e@inbox.ru, ⁵hthuongphysics@yahoo.com)

Исследование сегнетоэлектрического поведения в наноразмерном состоянии имеет большой научный интерес, связанный, с одной стороны, с минимизацией сегнетоэлектрических устройств, а с другой — с потенциальной возможностью управления указанными свойствами за счет вариации размеров и геометрии наноразмерных сегнетоэлектрических включений.

Во многих работах показано увеличение температуры фазового перехода в нанокompозитах с сегнетоэлектриками, внедренных в нанопористые матрицы [1-3]. Однако, создать устойчивое полярное состояние можно и при внедрении сегнетоактивных частиц в нанодисперсные золи, что связывается с активной гетероадагуляцией частиц зольей на поверхности более крупных сегнетоэлектрических включений [4]. С этой точки зрения представляет интерес создание и исследования свойств смесевых нанокompозитов с сегнетоэлектриками.

Настоящая работа посвящена получению смесевых нанокompозитов на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема и сегнетоэлектрического триглицинсульфата (TGS) и исследование влияние размеров частиц SiO_2 на диэлектрические свойства полученных композитов.

Для получения нанокompозитов в настоящей работе использовались нанодисперсные гидрозоли SiO_2 с разным средним размером частиц кремнезема ~ 6 nm и $\sim 9 \cdot 10^4$ nm. В исходном нанодисперсном гидрозоле растворялась соль триглицинсульфата до получения насыщенного раствора. При испарении воды на проводящей подложке образовывался образец нанокompозита $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$.

В смесевых композитах $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$, полученных на основе гидрозоля SiO_2 с размером частиц 6 nm, наблюдается увеличение температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ по сравнению с монокристаллическим TGS, для которого точка Кюри равна $+49$ °C (кривая 1 рис.1). Температура максимума ϵ для данного композита смещена в область более высоких температур до $\sim +114$ °C (кривая 2 рис.1).

Значения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода в смесевом композитном образце меньше по сравнению с чистым кристаллом TGS. Однако, они в 2 – 3 раза превышают величину ϵ в матричных композитах с TGS, внедренным в нанопористый оксид алюминия или стекло [1-3].

Кроме этого, диэлектрические свойства смесевых композитов на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема, показали лучшую временную стабильность по сравнению с матричными структурами. Измерения,

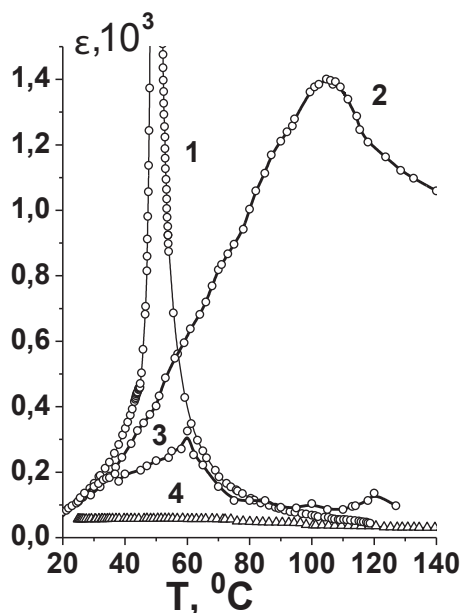


Рис.1 Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образцов кристалла TGS (1), смесевых нанокомпозитов $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$ с размером наночастиц в исходном гидрозоле 6 нм (2) и $9 \cdot 10^3$ нм (3) и чистом SiO_2 (4)

проведенные через 1,5 месяца, показали, что величина диэлектрической проницаемости в максимуме изменяется незначительно по сравнению с первоначальными данными.

Исследования композитов с триглицинсульфатом на основе высокодисперсного кремнезема SiO_2 со значительно большими размерами частиц (до $\sim 9 \cdot 10^3$ нм) показали уменьшение диэлектрической проницаемости во всем исследованном температурном интервале. Значения ϵ в максимуме кривой $\epsilon(T)$ не превышают 300 единиц, хотя и наблюдается увеличение температуры максимума ϵ до $+60$ °C (кривая 3 рис.1). Концентрации кремнезема в композитах с размерами частиц 6 нм и $9 \cdot 10^3$ нм составляла 55 и 60 % соответственно. Для чистого SiO_2 ϵ практически не зависит от температуры (кривая 4 рис.1).

Обнаруженное большое смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости в область более высоких температур, вероятно, можно связать с указанной в [1] способностью более мелких наночастиц SiO_2 адсорбироваться на более крупных молекулах TGS, закрепляя существование поляризации при более высоких температурах.

1. Сидоркин А.С., Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Материалы 10 международной конференции «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург, 36 (2004).
2. Барышников С.В., Чарная Е.В., Cheng Tien и др., ФТТ, **49**, 751 (2007).
3. Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. Сидоркин А.С. и др., Изв.РАН, сер. Физ., **74**, 1351 (2010).
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д., *Химия и технология нанодисперсных оксидов*, ИКЦ «Академкнига», М. 309 (2006).

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

*Поправко Н.Г.¹, Сидоркин А.С.², Миловидова С.Д.³,
Рогазинская О.В.⁴*

*Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия (E-mail: ¹n-popravko@yandex.ru, ²sidorkin@phys.vsu.ru,
³milovidova@phys.vsu.ru, ⁴olamil@mail.ru)*

Тенденции развития современной микро – и нано электроники требуют создания новых функциональных материалов с улучшенными параметрами, позволяющими повышать эффективность работы высокотехнологичных устройств при одновременном уменьшении их размеров. Одним из эффективных вариантов получения указанных материалов является создание композиционных гетероструктур с сегнетоэлектрическими кристаллитами нанометрового размера. В таких структурах функциональные параметры материала в целом определяются, с одной стороны, размерными эффектами, возникающими в сегнетоэлектрических кристаллитах при размерах менее 100 нм, а с другой – характером взаимодействия между компонентами состава, что позволяет регулировать электрические параметры материала за счет его состава и особенностей технологии получения.

Многочисленные исследования показывают, что температура перехода в полярное состояние в сегнетоэлектрических композитах существенно различается по сравнению с точкой Кюри однородных сегнетоэлектриков [1-3]. Фактором, вызывающим закрепление спонтанной поляризации и, как следствие, расширение области существования сегнетофазы, могут выступить взаимодействия матрицы и включения, приводящие к видоизменению внутри – и межмолекулярных связей в сегнетоэлектрических нанокристаллитах. Для того чтобы установить степень влияния указанных взаимодействий на сегнетоэлектрические свойства исследуемых композитных материалов, в настоящей работе был проведен сравнительный анализ ИК-спектров полученных образцов и исходных компонент составов.

Проведенные исследования нормированных отраженных спектров для образцов с частицами триглицинсульфата обнаружили усиление взаимодействий в группе C-(C=O)-O при внедрении триглицинсульфата в матрицу Al₂O₃, о чем свидетельствует уширение и смещение в высокочастотную область спектра дуплета 1621,4; 1537,3 см⁻¹ до положения 1619; 1492,7 см⁻¹. Кроме того, при внедрении триглицинсульфата в указанную матрицу происходит закрепление водородных связей в N-H и C-H группах, ответственных за поляризацию молекул TGS (изменения в спектре в области 2800 – 3200 см⁻¹). Возможно дополнительное закрепление поляризации молекул за счет встраивания атомов Al из матрицы в N-H цепочки. Таким образом, при внедрении в поры матрицы происходит закрепление полярных групп в молекулах триглицинсульфата, что способствует усилению сегнетоэлектрических свойств материала.

В композитных структурах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaNO}_2$, анализ ИК-спектров выявил подавление валентных колебаний в группах O-Na, а также симметричных и асимметричных колебаний в группах NO_2 , что может затруднять процесс перестройки при переходе в неполярную фазу. Одновременно проведенные исследования не выявили других заметных взаимодействий включения и матрицы, которые могли бы приводить к созданию сильных смещающих полей, способствующих закреплению сегнетоэлектрических свойств. В сравнении с порошком NaNO_2 изменения в пиках, отвечающих за полярные связи в молекулах NaNO_2 в спектре другого композита $\text{SiO}_2 - \text{NaNO}_2$, также крайне незначительны. Данный факт свидетельствует о том, что со стороны структуры сегнетоэлектрических включений нет факторов, противодействующих влиянию деполяризующего поля, что согласуется с фактом понижения температуры Кюри в композитных материалах с сегнетоэлектрическими включениями в виде нитрита натрия.

Исследование ИК-спектров смесового нанокompозита $\text{SiO}_2 - \text{TGS}$ показали, что при концентрации компонентов в композите 50% SiO_2 и 25% SiO_2 хорошо проявляется изменение водородных связей композита, приводящее к усилению сегнетоэлектрических свойств. Об этом говорят появление новых минимумов на ИК-спектре поглощения для композита 50% SiO_2 (2609 см^{-1} , 2709 см^{-1} , 2852 см^{-1}) или явное увеличение минимумов для композита 25% SiO_2 (2853 см^{-1} и 2923 см^{-1}).

1. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Chernyshev V.V., and Babicheva N.G.. *Physics of the Solid State*, **51**, 1518 (2009).
2. Fokin A., Kumzerov Yu., Koroleva E., Naberezhnov A., Smirnov O., Tovar M., Vakhrushev S., Glazman M. J. *Electriceram*, **22**, 270 (2009).
3. Коротков Л.Н., Дворников В.С., Дядькин В.А., Набережнов А.А., Сысоева А.А. *Изв. РАН, Сер. Физ.* 71, вып. 10, 1440 (2007).

**СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ
3d-ПРИМЕСЕЙ В КУБИЧЕСКОМ (Ba,Sr)TiO₃***Случинская И.А.¹, Лебедев А.И.², Козловский В.Ф.³*¹ *Физический факультет МГУ,
Москва, 119991, Россия (e-mail: irinasluch@nm.ru)*² *Физический факультет МГУ,
Москва, 119991, Россия (e-mail: swan@scon155.phys.msu.ru)*³ *Химический факультет МГУ,
Москва, 119991, Россия (e-mail: kozlovsiy39@mail.ru)*

В последнее время сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита привлекают большое внимание в связи с перспективой создания на их основе нового типа преобразователей солнечной энергии, основанного на объемном фотовольтаическом эффекте. Основным недостатком этих материалов является их сравнительно большая ширина запрещенной зоны E_g . Недавние теоретические работы показали, что замещение Ti в узле B кристалла PbTiO₃ двухвалентной примесью с электронной конфигурацией d^8 , компенсированной вакансией кислорода, сильно уменьшает E_g [1].

Ранее в работе [2] экспериментально было показано, что легирование SrTiO₃ 3d-элементами вызывает сильное поглощение света в видимой области спектра. Поэтому можно было предположить, что при легировании BaTiO₃ такими примесями как Fe, Co, Ni удастся согласовать спектры поглощения образцов со спектром солнечного излучения. Поиск наиболее эффективного легирования требует понимания механизмов, ответственных за изменение свойств получаемых кристаллов, и поэтому перед настоящей работой была поставлена задача комплексного изучения легированных образцов BaTiO₃, синтезированных в различных условиях, с помощью рентгеновских, структурных и оптических методов. Поскольку при легировании примесь может входить в узлы A и B структуры перовскита и находиться в них в разном зарядовом состоянии [3], то для определения структурного положения, локального окружения и зарядового состояния примесей в BaTiO₃ использовался метод XAFS-спектроскопии.

Известно, что при легировании 3d-элементами структура BaTiO₃ может переходить из кубической (3C) в гексагональную (6H), поэтому для сохранения кубической структуры к BaTiO₃ добавлялось 20% SrTiO₃. При этом структура твердого раствора оставалась кубической при 300 К даже при концентрации примеси 3–4 %. Образцы Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, легированные 3% Fe, Co и Ni, получались методом твердофазного синтеза при 1500°C, а затем дополнительно отжигались при 1100°C. Для введения примесей в узел B состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка Ba.

Измерения спектров EXAFS и XANES проводились на станции КМС-2 на источнике синхротронного излучения BESSY в области K-краев погло-

щения Fe (7112 eV), Co (7709 eV) и Ni (8333 eV) при 300 К. Спектры записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции.

Фазовый состав полученных образцов контролировался рентгеновским методом. Все образцы имели кубическую решетку типа перовскита при 300 К. Образцы $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, легированные Fe и Ni, были однофазными, а в образце $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Co) присутствовало небольшое количество второй фазы Ba_2TiO_4 .

Для определения зарядового состояния примесей Fe, Co и Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ положение края поглощения в спектрах XANES исследуемых образцов сравнивалось с положением краев в эталонных образцах FeTiO_3 , Fe_2O_3 , LaCoO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiO, NiTiO_3 . Анализ спектров XANES показал, что примеси Fe и Co в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ находятся в зарядовом состоянии 3+. Примесь Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ находится в зарядовом состоянии, промежуточном между 2+ и 3+.

Для определения структурного положения и локального окружения примесей Fe, Co и Ni в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ был проведен анализ спектров EXAFS. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных спектров получалось в модели, в которой примесные атомы, замещающие атомы Ti в решетке, образуют комплексы с вакансией кислорода и смещены из узла. Эта модель согласуется с найденной нами валентностью примесных атомов, которая меньше 4+. Межатомные расстояния до ближайших координационных сфер в исследованных образцах приведены в таблице.

Предварительные исследования оптических свойств исследуемых образцов показали, что легирование 3d-примесями $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ действительно приводит к согласованию их спектров поглощения со спектром солнечного излучения.

Таблица. Локальная структура исследованных образцов

$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Fe)		$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Co)		$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (3% Ni)	
Координационная сфера	R_p , Å	Координационная сфера	R_p , Å	Координационная сфера	R_p , Å
$R_{\text{Fe-O(I)}}$	1.997(67)	$R_{\text{Co-O(I)}}$	2.057(14)	$R_{\text{Ni-O(I)}}$	2.106(8)
$R_{\text{Fe-O(II)}}$	2.434(22)	$R_{\text{Co-O(II)}}$	2.530(21)	$R_{\text{Ni-O(II)}}$	2.438(21)
$R_{\text{Fe-Ba}}$	3.430(4)	$R_{\text{Co-Ba}}$	3.440(6)	$R_{\text{Ni-Ba}}$	3.428(5)
$R_{\text{Fe-Ti}}$	3.989(3)	$R_{\text{Co-Ti}}$	3.997(6)	$R_{\text{Ni-Ti}}$	3.998(5)

1. Bennett W., Grinberg I., Rappe A.M. J. Am. Chem. Soc. **130**, 17409 (2008).
2. Случинская И.А., Лебедев А.И., Ерко А. ФТТ, **56**, 442 (2014).
3. Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А., Козловский В.Ф. Письма в ЖЭТФ, **89**, 545 (2009).

Работа была поддержана грантом РФФИ № 13-02-00724.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ В КЕРАМИКЕ НИОБАТЕ КАЛИЯ – НАТРИЯ

Сопит А.В.¹, Бурханов А.И.¹ Vormanis K.², Smeltere I.², Шейкин О.П.¹

¹ Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, 400074 Россия (e-mail: sandrej74@mail.ru, burkhanov@inbox.ru)

² Институт Физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

Известно, что наиболее подходящими материалами не содержащие свинец и обладающие конкурирующими электрофизическими свойствами с такими сегнетоэлектрическими (СЭ) материалами как ЦТС являются многокомпонентные твердые растворы на основе ниобатов, лежащие на морфотропной границе [1]. Однако, системы на основе ниобатов, в частности, характеризуются большим числом фазовых переходов, где могут проявляться характерные для СЭ материалов долговременные релаксационные явления или эффекты диэлектрического старения. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение медленных процессов релаксации поляризации с применением методики измерения низко – и инфранизкочастотного диэлектрического отклика при различных амплитудах переменного и смещающего полей.

Для диэлектрических измерений использовались образцы горячепрессованной сегнетокерамики $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3+0,5mol\%MnO_2$ (KNN-x) с $x=0$ и $x=0,05$ приготовленные в виде пластин размером $5x3x0,9$ мм³ с серебряными электродами.

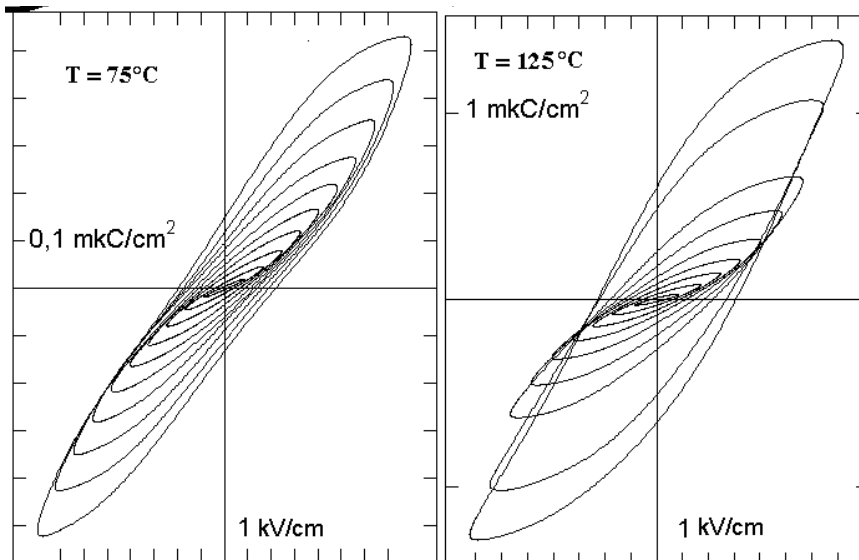


Рис.1. Петли поляризации в керамике KNN-5 на частоте 1 Гц при $T=75^\circ\text{C}$ и $T=125^\circ\text{C}$ полученные при нагреве от Тком.

Рис.1 иллюстрирует частные циклы петель поляризации ($E_{\max} < E_c$) на частоте 1 Гц при двух температурах, расположенных в непосредственной близости (125°C) и на 70°C ниже (75°C) аномалии в температурных зависимостях $\epsilon\phi(T)$ выявленной ранее в [2] и характеризующий структурный фазовый переход в KNN-5.

Видно, что перетяжка ПП, характерная для «состаренных» СЭ при повышении температуры исчезает. Однако, если перейти в режим охлаждения перетяжка ПП вновь появляется, при условии если образец не нагревается выше температуры 150°C , соответствующей области структурного фазового перехода.

Температурная эволюция ПП позволяет связать появление «перетяжек» на петлях с таким характерным для СЭ материалов явлением, как старение, в основе которого лежит пиннинг доменных и межфазных границ

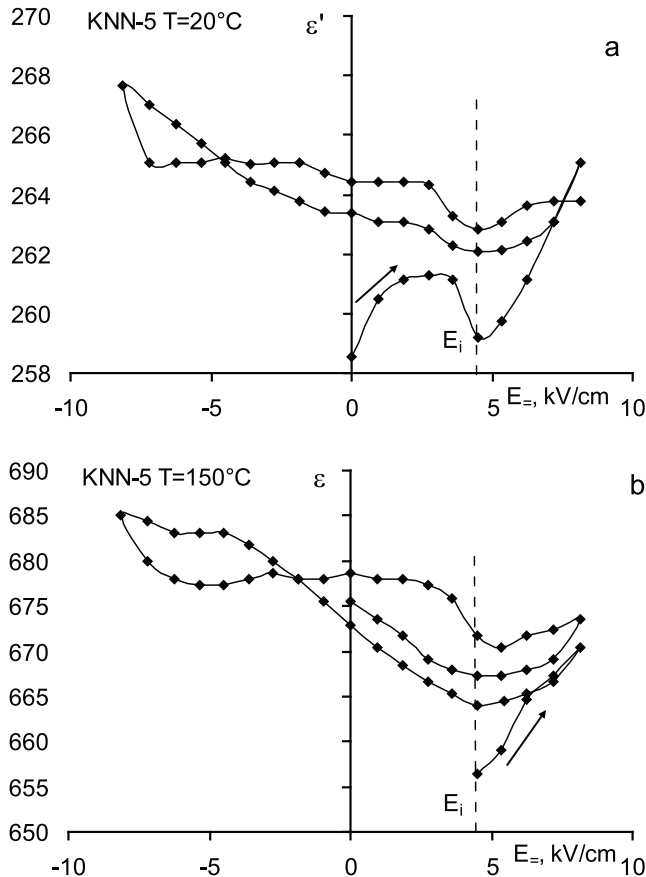


Рис.2 Реверсивные зависимости сегнетокерамики KNN-5 на частоте 1000 Hz при $T_{\text{ком}} = 20^\circ\text{C}$ (a) и $T=150^\circ\text{C}$ (b) при выдержке в поле $E_i = 4,5$ kV/cm в течении 36 час.

(МФГ) на дефектах. В тоже время, тот факт, что при охлаждении образца они появляются вновь без выдержки (старения) при $T_{\text{ком}}$, могут указывать на существование сильных внутренних полей, которые не разрушаются даже при относительно высоких температурах.

Исследования реверсивных зависимостей $\epsilon'(E_{\pm})$, представленные на рис.2 позволили обнаружить, что образцы KNN-5, в температурном интервале ниже структурного ФП, обладают эффектом полевой памяти (ЭПП) [3]. Проявление ЭПП выражается в том, что в области поля выдерживания («старения») $E_1 = 4,5 \text{ kV/cm}$ на зависимостях $\epsilon'(E_{\pm})$ при неоднократном проходе наблюдается минимум, природа которого обусловлена процессами пиннинга доменных и МФГ на дефектах структуры.

Таким образом, результаты изучения диэлектрического отклика, полученного на основе инфранизкочастотных петель поляризации и реверсивных зависимостей $\epsilon'(E_{\pm})$ свидетельствуют о том, что в KNN-х могут существовать сверхмедленные процессы релаксации поляризации, проявляющиеся в эффектах полевой памяти.

1. Saito Y., Takao H., Tani T., Nohyoama T., Takatori K, Homma T., et.al. Nature. 432, v.4, p.84–87 (2004).
2. Smeltere, Bormanis K., Sopit A.V. & Burkhanov A.I. Integrated Ferroelectrics. v.123, Issue 1, p.108-112 (2011).
3. Burkhanov A.I., Shilnikov A.V., Sternberg A. Ferroelectrics. v.90, p.39-43 (1989).

ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

Гриднев С.А.¹, Бочаров А.И.², Толстых Н.А.³

Воронежский государственный технический университет, 394026, Россия
(E-mail: ¹s_gridnev@mail.ru, ²lekha.bocharoff@yandex.ru, ³mad_nik@bk.ru)

На сегодняшний день в керамической промышленности преобладают сегнетоэлектрические материалы, основанные на соединениях со структурой перовскита, при этом в них значительный объем занимают материалы, полученные на твердых растворах цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) [1]. Однако из-за высокой токсичности окиси свинца при спекании использование свинецсодержащей керамики вызывает серьезное загрязнение окружающей среды и наносит вред здоровью человека. Исходя из этого целью работы являлось получение твердого раствора $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, исследование структуры и изучение особенностей его физических свойств.

Для получения твердого раствора $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ были предварительно получены соединения с химическими формулами $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ по стандартной двухстадийной керамической технологии [2]. Синтез $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ проходил при температуре 840 °С в течение 7 часов, а $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ при температуре 850 °С в течение 2 часов. Спекание твердого раствора $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ производилось при температуре 1000 °С в течение 2 часов.

Рентгеноструктурный анализ (Cu K_α – излучение) исследуемого состава, проведенный на аппарате Bruker Phaser D2 [3], показал, что полученный материал является преимущественно двухфазным (рис. 1). Одна из фаз $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ имеет параметры решетки $a = 5,553 \text{ \AA}$, $b = 6,675 \text{ \AA}$, $c = 5,520 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ 54'$. Другая фаза $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ с параметром решетки $a = 10,300 \text{ \AA}$. Третья фаза $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{19,8}$ с параметром решетки $a = 10,182 \text{ \AA}$. Основная фаза NBT, что видно из соотношения рефлексов.

Были проведены измерения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' полученных образцов $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

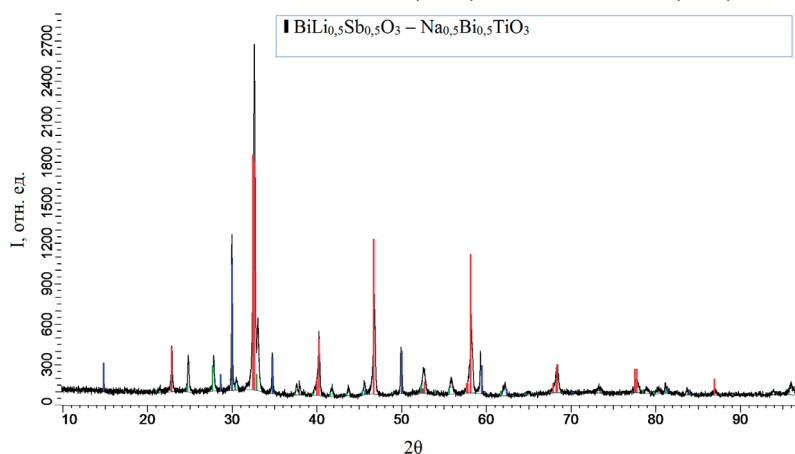


Рис. 1. Рентгенограмма керамики с формулой $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

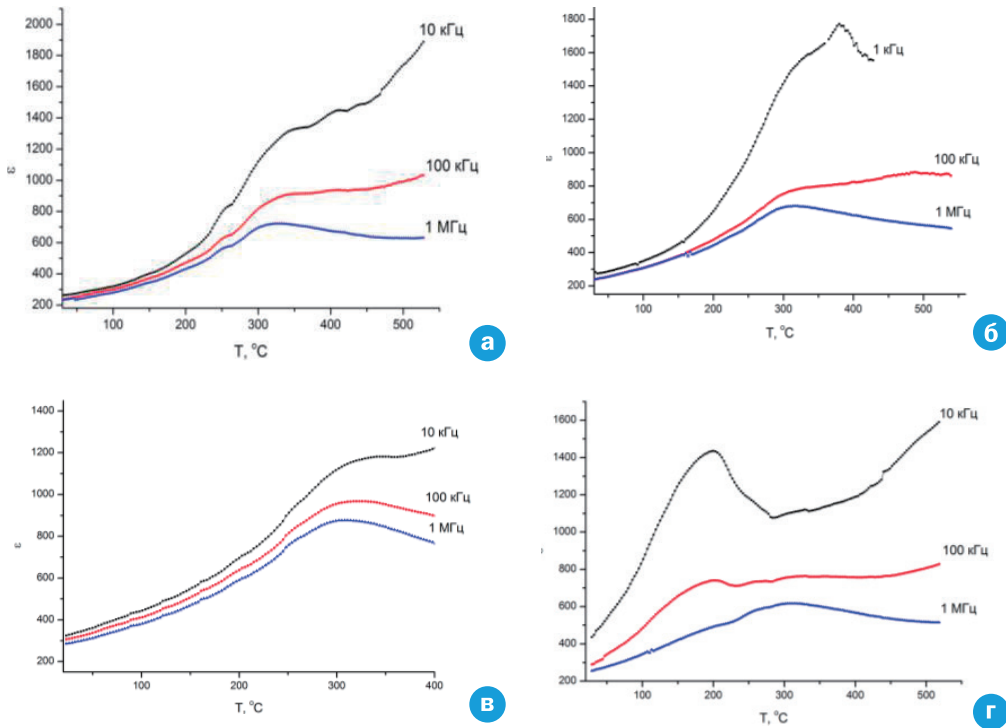


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры образцов $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а) и $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ с различной массовой долей $x = 0,03$ (а); $0,1$ (б); $0,2$ (в); $0,3$ (г)

и $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ в температурном диапазоне от 25 до 550 °С на частотах от 1 кГц до 1 МГц. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости представлены на рисунке 2.

Из зависимостей (рис.2) видно, что при значении массовой доли 0,03 anomальное изменение ϵ' происходит при 260, 320 и 420 °С. При $x = 0,1$ рост ϵ наблюдается в области 320 и 390 °С, при $x = 0,2$ – 320 °С, при $x = 0,3$ – 200 и 320 °С. Для чистого $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ эти температуры составляют 320 и 520 °С, что соответствует результатам других ученых. Данные аномалии, скорее всего, соответствуют возможным фазовым переходам. Также можно заметить, что пик при 320 °С наблюдается для всех образцов независимо от состава. Таким образом, область именно этой температуры была выбрана для дальнейших исследований.

1. Gridnev S.A. Dielectric Properties of New $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ Ceramics / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, D.A. Lisitsky // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 109. – P. 61 – 69.
2. Глозман И.А. Пьезокерамика. М: Энергия, 1972. 288 с.
3. Bruker A X S 2008 TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.–User’s Manual (Karlsruhe: Bruker AXS)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-31163 мол_а)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Шашков М.С.¹, Малышкина О.В.², Пийр И.В.³, Королева М.С.³

*Тверской государственный университет, Тверь, 170100, Россия
(E-mail: ¹maksim.shashkov69@gmail.com, ²Olga.Malyshkina@mail.ru)*

*³Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
Сыктывкар, Россия (E-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru)*

Железосодержащие твердые растворы титаната висмута со структурой типа орторомбического слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-0.5x}$ ($x = 0,02; 0,5; 1$) были синтезированы керамическим методом. Исходные оксиды Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , взятые для твердофазной реакции в рассчитанных количествах, тщательно смешивали в агатовой ступке, полученные порошки прессовали в таблетки и подвергали термообработке. Режим термообработки образцов представляет последовательное прокаливание в муфельной печи при температурах 650 °С (6 ч), 750 °С (6 ч), 950 °С (15 ч), 1000 °С (20 ч), 1100 °С (20 ч). Состав приготовленной шихты из исходных оксидов рассчитывался в соответствии со стехиометрией реакций: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 = \text{Bi}_4\text{FeTi}_2\text{O}_{11/5}$.

Диэлектрические свойства полученных сложных оксидов титаната висмута с замещающими атомами железа $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_{11,99}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{11,75}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11,5}$ исследовались методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 30–10⁶ Гц при температуре 296К. В работе получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 1, а), диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 1, б), произведен расчет проводимости σ' и σ'' , построены диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$. В работе также исследована микроструктура поверхности данных керамических материалов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме.

Анализ спектров был проведен с привлечением фрактально-степенного подхода. Интегральные диэлектрические параметры исследуемых соединений, согласно проведенному анализу, подчиняются «универсальному закону» Йоншера [1]. Его характерной чертой является степенная функция отклика, в соответствии с чем ϵ' , ϵ'' , а также σ' и σ'' ведут себя как степенные функции частоты приложенного поля, при этом разделяются случаи откликов, связанных с дипольной релаксацией и наличием подвижных носителей заряда. Для первого процесса характерен максимум на зависимости $\epsilon''(f)$, для последнего он отсутствует. Согласно полученным зависимостям, был сделан вывод о влиянии концентрации замещающих атомов железа на диэлектрические параметры исследуемых керамических материалов, а также о наличии в исследуемых структурах подвижных носителей заряда.

Исследования микрорельефа поверхности соединений железосодержащих титанатов висмута методом АСМ показали, что керамика имеет

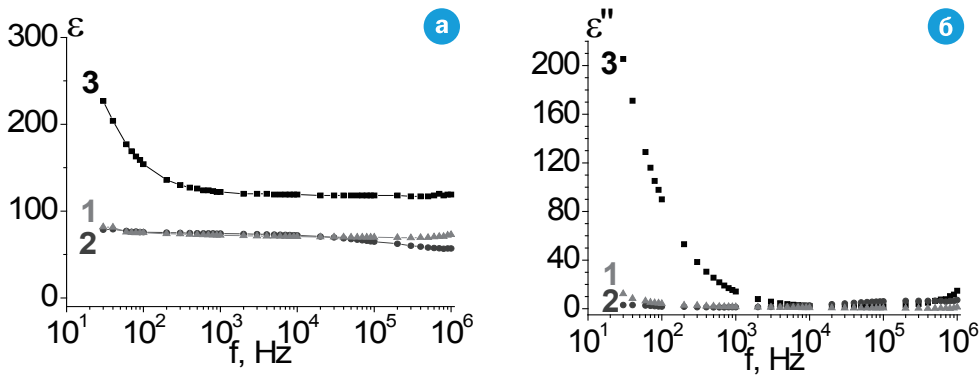


Рис. 1 Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) для составов:

- 1 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$,
 2 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$, 3 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$

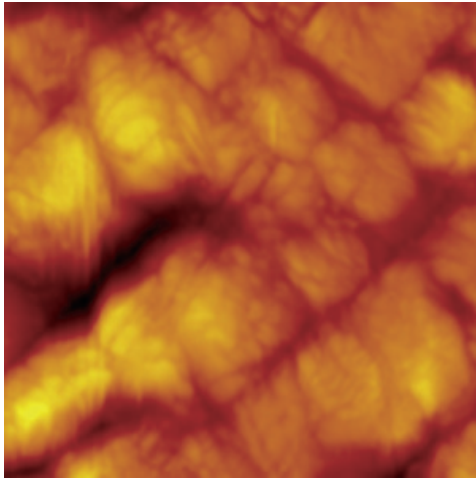


Рис. 2 Микроструктура соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$. Видимое поле 20x20 мкм.

сложную структуру (рис. 2). Первичные зерна, размером порядка 0,2 – 1 мкм образуют плотные конгломераты прямоугольной формы со стороной от 3 до 16 мкм. Между конгломератами наблюдаются поры от 2 до 10 мкм в ширину, концентрация которых коррелирует с концентрацией замещающих атомов железа.

1. Jonscher A.K. *Universal relaxation law*. London: Chelsea Dielectrics Press Ltd. 1996. 415 p.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

*Смирнова Е.П.¹, Сотников А.^{1,2}, Schmidt H.², Weihnacht M.²,
Бузанов О.³, Сахаров С.³*

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург 194021,
Россия (E-mail: esmirnoffa@gmail.com)

²Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden 01069, Germany
(E-mail: A.Sotnikov@ifw-dresden.de, h.schmidt@ifw-dresden.de, whn@ifw-dresden.de)

³ОАО «Фомос-Материалс», Москва, 107023, Россия
(E-mail: mail@newpiezo.com)

Кристаллы семейства лангаситов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), Sr NbGa Si O (SNGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT) и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) обладают уникальным сочетанием свойств: высокими значениями коэффициентов электро-механической связи и пьезоэлектрических коэффициентов, отсутствием структурных фазовых переходов вплоть до температуры плавления, а также высокими значениями акустической добротности. Совокупность таких характеристик определяет перспективность применения лангаситов в качестве преобразователей; фильтров и резонаторов, как на объемных акустических волнах, так и на поверхностных акустических волнах [1]; актюаторов и различных датчиков [2-4]. Материалы для таких многочисленных применений должны сохранять свои физические свойства в широком температурном диапазоне, включая самые низкие температуры. Большинство исследований посвящено исследованию физических свойств лангаситов вблизи комнатной температуры, высокотемпературные [5] и низкотемпературные характеристики изучены фрагментарно или вообще не исследовались. К таким характеристикам относятся низкотемпературные диэлектрические свойства LGS, SNGS, LGT и CTGS, а также низкотемпературные акустические свойства LGS и SNGS, представленные в данной работе.

Вышеперечисленные монокристаллы были выращены в ОАО «Фомос-Материалс» методом Чохральского и представляли собой прозрачные булы длиной 70-100 мм и диаметром 90-102 мм.

Образцы для определения компонентов тензора диэлектрической проницаемости представляли собой пластины X-, Y- и Z- срезов, размером 10x10x0.5 мм с напыленными платиновыми и золотыми электродами. Спектры диэлектрической проницаемости изучались с помощью SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer в диапазоне частот 10 Hz - 1 MHz. Акустические измерения проводились эхо-импульсным методом на частоте 10 MHz с использованием системы RITEC Advanced Ultrasonic Measurement System RAM-5000. Образцы для измерений продольных и поперечных скоростей звука представляли собой призмы соответствующей ориентации длиной от

5 мм до 8 мм. Исследования выполнялись в температурном диапазоне от 300 К до 4.2 К. Диэлектрические проницаемости $\epsilon_{33}(T)$, измеренные для LGS, LGT и CTGS, демонстрируют повышение ϵ_{33} при понижении температуры с насыщением при температурах 25 - 4.2 К. Такие зависимости являются отличительной чертой известных виртуальных сегнетоэлектриков, например, SrTiO_3 , KTaO_3 , CaTiO_3 , TiO_2 и описываются соотношением Баррета [6], как и полученные в рамках данной работы зависимости $\epsilon_{33}(T)$ для лангаситов. Для изученных монокристаллов не наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10 Hz - 1 MHz, как и в случае известных виртуальных сегнетоэлектриков. Особенности диэлектрического поведения позволяют причислить LGS, LGT и CTGS к классу виртуальных сегнетоэлектриков.

Для измеренных температурных зависимостей скоростей звука также обнаружен рост при понижении температуры и насыщение при гелиевых температурах. Такое поведение коррелирует с выводами, вытекающими из модели Эйнштейна [7].

1. Koskela J., Lehtonen S., Plessky V.P., Salomaa M.M. Appl. Phys. Lett., **72**, 2665 (1998).
2. Ansorge E., Schimpf S., Hirsch S, Sauerwald J., Fritze H., Schmidt B., Sensors Actuators A, **132**, 271 (2006).
3. Ansorge E., Schimpf S., Hirsch S., Sauerwald J., Fritze H. and Schmidt B., 2006. Sensors Actuators A, 130–131: 393 (2006).
4. Fritze H., Tuller H.L. Appl. Phys. Lett., **78**, 976 (2001).
5. Weihnacht M., Sotnikov A., Schmidt H., Wal B., Grünwald R. 2012 International Ultrasonic Symposium, #6562386 (2012)
6. J.H. Barrett Phys. Rev. **86**, 118 (1952)
7. H. Ledbetter Materials Science and Engineering A **442**, 31 (2006)

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ – РЕЛАКСОРЫ

СЕКЦИЯ 5

устные доклады

РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ПКР-7М

*Константинов Г.М.¹, Рыбьянец А.Н.¹, Константинова Я.Б.²,
Швецова Н.А.¹*

¹НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия
(E-mail: georgy.konstantinov@yandex.ru, arybyanets@gmail.com, yfnfif_71@bk.ru)

²Северо-Кавказский филиал
Московского технического университета связи и информатики,
Ростов-на-Дону, 344002, Россия (E-mail: yanakonst@yandex.ru)

В последнее время интерпретация и механизмы появления релаксорных свойств, наблюдаемых в ряде сегнетоэлектриков, являются предметом широкой дискуссии. В работе приводятся экспериментальные результаты исследования сегнетокерамики ПКР-7М. Этот тип сегнетокерамики представляет собой многокомпонентный твердый раствор на основе цирконата-титаната свинца с составом, соответствующим области морфотропного перехода. В работе экспериментально установлено, что сегнетокерамика ПКР-7М проявляет ряд релаксорных свойств. К таковым относятся ниже следующие.

Сегнетокерамика ПКР-7М обладает сильным размытием сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри составляет 175⁰С). Степень размытия фазового перехода близка к степени размытия фазового перехода магнониобата свинца и намного превышает степень размытия фазового перехода керамических материалов на основе ЦТС.

Образцы сегнетокерамики ПКР-7М проявляют пьезоактивность после поляризации при температуре более чем на 25⁰С превышающей температуру Кюри (охлаждали образцы в закороченном состоянии). Коэффициент электромеханической связи K_p поляризованной таким образом керамики составил 50-70% от K_p , достигаемого при поляризации до насыщения при температуре ниже температуры Кюри.

Установлено, что при комнатной температуре в неполяризованных образцах указанной сегнетокерамики сосуществуют ромбоэдрическая, тетрагональная и кубическая перовскитовые фазы. В поляризованных образцах кубическая фаза отсутствует. При повышении температуры наблюдается изменение концентраций сосуществующих фаз, причем наличие тетрагональной фазы регистрируется вплоть до температуры более чем на 120⁰С превышающей температуру максимума диэлектрической проницаемости.

Особенности фазовых превращений сегнетокерамики ПКР-7М обсуждаются с позиции стеклодипольного состояния, имеющего место в данной керамике.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В МАГНИОБАТЕ СВИНЦА.

Ковалевский В.И.¹, Малиновский В.К.¹, Малицкая М.А.²,
Пугачев А.М.¹, Раевская С.И.², Раевский И.П.², Суровцев Н.В.¹

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, 690090, Россия (E-mail: arg@iae.nsk.su)

² Институт физики и физический факультет
Южного федерального Университета,
344090 Россия, Ростов –на Дону (E – mai : igorraevsky@gmail.com)

Рождение, рост и трансформация полярных областей нанометрового масштаба (PNR) в кристаллах с размытым фазовым переходом и релаксорах во многом определяет их свойства [1]. В ряде работ [2, 3, 4] показано, что одним из наиболее адекватных способов наблюдения PNR является генерация второй гармоники (ГВГ). В релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при охлаждении без электрического поля макроскопическая спонтанная поляризация не возникает, что дает возможность изучить температурную зависимость величины поляризации в локальных областях не только выше, но и ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m . В отличие от релаксоров, при $T < T_m$ в кристаллах с сегнетоэлектрическим фазовым переходом ГВГ определяется не PNR, а макроскопической спонтанной поляризацией. На Рис. 1 представлены результаты измерений ГВГ в релаксоре PMN по методике, описанной в [3]. Сигнал второй гармоники представлен в логарифмическом масштабе и нормирован на единицу. Для

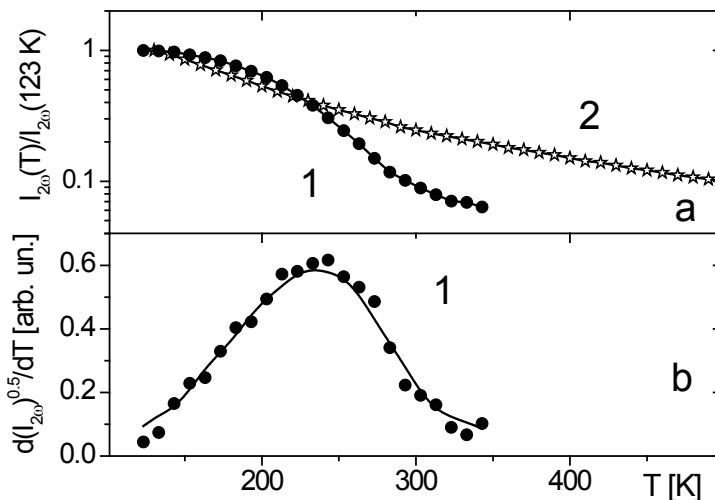


Рис. 1 а) температурная зависимость сигнала SHG для монокристалла PMN с размером зерен 100 мкм («1») и порошка с размером зерен менее 1 мкм («2»);

б) зависимость величины $d\sqrt{I_{(2\omega)}}/dT$, от температуры для образца «1»

минимизации влияния когерентного взаимодействия световых волн монокристалл PMN был размолот на гранулы размером около 100 мкм (образец 1). Сигнал ГВГ в этом случае возрастает при охлаждении и выходит на насыщение при $T < 200$ К. Уменьшение размера гранул приводит к размытию температурной зависимости $I_{2\omega}(T)$ (образец 2 с размером гранул менее 1 мкм на Рис. 1а). Аналогичный «размерный эффект» наблюдался в PMN – 35PT [2], и BaTiO₃ [3].

В отсутствие когерентного взаимодействия величина сигнала генерации второй гармоники от микрокристаллов определяется суммой откликов от каждой гранулы, поэтому производная, $d\sqrt{I_{(2\omega)}}/dT$, представленная на Рис. 1б, отражает изменение поляризации локальных полярных областей в объеме образца (P_d) под действием температуры. Из данных, приведенных на Рис. 1 а, следует, что максимальные изменения P_d от T происходят в интервале 200 – 270 К. В этом же температурном диапазоне, в PMN происходит постепенное замораживание полярных областей, и вблизи температуры Фогеля – Фулчера (≈ 200 К), согласно [5], происходит размытый переход в фазу смешанного сегнетоэлектрического стекла. Этот переход сопровождается существенными особенностями в двулучепреломлении [4], а также изменениями в спектральной форме центрального пика, которые авторы интерпретировали как формирование бесконечного кластера из полярных локальных областей [6].

1. Bokov A. A., Ye Z.-G. Journ. of Mat. Sci. **41**, 31 – 52 (2006)
2. Kroup J., Bovtun V., Nuzhny D., Savinov M., Vanek P., Kamba S., Petzelt J., Holc J., Kosec M., Amorin H., Alguero M. Phase Transitions, **81**, 1059–1064 (2008).
3. Pugachev A. M., Kovalevskii V. I., Surovtsev N. V., Kojima S., Prosandeev S. A., Raevski I. P., Raevskaya, S. I., Phys. Rev Lett., **108**, 247601 (2012).
4. Fujishiro K., Uesu Y., Yamada Y., Dkhil B., Kiat J. M., Yamashita Y. J. Korean Phys. Soc., **32**, S964 – 966 (1998)
5. Prosandeev S., Raevski I. P., Malitskaya M. A., Raevskaya S. I., Chen H., C.-C. Chou, Dkhil B. J. Appl. Phys. **114**, 124103 (2013)
6. Koreeda A., Taniguchi H., Saikan S., Itoh M. Phys. Rev Lett., 109, 197601 (2012)

Работа осуществлялась при частичной финансовой поддержке Грантов РФФИ 12-08-00887_а и 14-02-00189.

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСОРНЫХ СВОЙСТВ $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

*Раевская С.И.¹, Блажевич А.В.¹, Ситало Е.И.¹, Захаров Ю.Н.¹,
Мисюль С.В.², Молокеев М.С.³, Лутохин А.Г.¹, Раевский И.П.¹, Chen Н.⁴,
Chou С.-С.⁵, Шонов В.Ю.¹, Титов В.В.¹, Захарченко И.Н.¹*

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: sveta.raevskaya@mail.ru)

²Сибирский федеральный университет,
Красноярск, 660041, Россия (E-mail: misjul@akadem.ru)

³Институт физики, им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: msmolokeev@mail.ru)

⁴Faculty of Science and Technology, University of Macau,
Macau, China (E-mail: HaydenChen@umac.mo)

⁵National Taiwan University of Science and Technology,
Taipei, 106, Taiwan (E-mail: ccchou@mail.ntust.edu.tw)

Методом твердофазного синтеза из оксидов, получены керамические образцы $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT), с добавками Li_2CO_3 , уменьшающими проводимость. Полученные образцы имеют очень высокий диэлектрический отклик (максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ более 20000 на частоте 1 кГц). Впервые определена температурная зависимость параметров элементарной ячейки PFT в широкой области температур 130-320 К. Керамика PFT проявляет свойства типичные для релаксоров: зависимость от частоты температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ϵ описывается законом Фогеля-Фулчера, выше T_m выполняется квадратичный закон Кюри-Вейсса, зависимость T_m от напряженности E постоянного электрического поля имеет пороговый характер, при наложении постоянного электрического поля максимум динамического пирокоэффициента g увеличивается и смещается от температуры Фогеля – Фулчера в область T_m . Вместе с тем, в отличие от классического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, в PFT наблюдаются макроскопические изменения симметрии, причем T_m не совпадает с температурами фазовых переходов и находится в области существования тетрагональной фазы. Получение высокоомных керамик, выдерживающих приложение сильного электрического поля, позволило исследовать пьезоэлектрические свойства PFT в широком интервале температур. Установлено, что в PFT пьезоактивность сохраняется значительно выше не только температуры Фогеля–Фулчера, но и T_m , практически во всем интервале существования тетрагональной фазы. Высказано предположение, что релаксорные свойства PFT обусловлены сосуществованием тетрагональной и кубической фаз в широком интервале температур.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 12-08-00887_а).

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РЕЛАКСОРНОЙ КЕРАМИКЕ PLZT В ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Садыков С.А.¹, Каллаев С.Н.^{1,2}, Агаларов А.Ш.¹, Алиева С.М.¹,
Борманис К.³*

¹Дагестанский государственный университет,
367000 Махачкала, Россия.

²Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия.

³Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Рига, Латвия (ssadyk@yandex.ru)

Представлены результаты исследования процессов переключения поляризации в прозрачной релаксорной керамике цирконата-титаната свинца, легированного лантаном, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ ($x = 2; 6; 8; 12$), в температурном диапазоне размытого фазового перехода в импульсных электрических полях с регулируемой скоростью нарастания 0,1-1 кВ/(мм.мкс). Изучены температурные зависимости динамических диэлектрических характеристик: динамического коэрцитивного поля, соответствующего старту нанодоменных (наполярных) переключений, тока и времени переориентаций, а также интенсивности электролюминесценции, индуцированной процессами переключения. О свечении в керамике PLZT 9/65/35, подвергнутого воздействию быстро нарастающего импульса сильного электрического поля, которое имело ярко выраженный дискретный характер, ранее сообщалось в [1].

Показано, что дискретный характер волны излучения от PLZT керамики проявляется в форме большого количества последовательных вспышек, интенсивность и количество выбросов которых значительно возрастают вблизи температуры размытого фазового перехода. Установлено, что с изменением процентного содержания лантана изменяется характер свечения керамики.

Для анализа результатов исследований использована модель сегнето-релаксора, как ансамбля полярных нанобластей, включенных в неполярную матрицу. Предполагается, что дискретный характер излучения от PLZT, также как и изменения количества и интенсивности отдельных вспышек, связаны с индуцированными температурными изменениями в размерах и численности неполярных областей в низкотемпературном гетерофазном состоянии. Рост интегральной интенсивности излучения с температурой связывается с увеличением амплитуд отдельных вспышек и, главным образом, их количества с увеличением числа заряженных межфазных границ во время переключения. Продолжительность каждого пика эмиссии составляет около 0,1-0,5 мкс.

Изучены процессы релаксации поляризации в PLZT керамике после воздействия поляризующего импульса сильного электрического поля. По-

казано, что интенсивность электролюминесценции в релаксорной керамике PLZT возрастает по мере увеличения времени между двумя последующими поляризующими импульсами напряжения и достигает исходного значения. Время релаксации этого процесса, определенное из измерений интенсивности электролюминесценции и диэлектрической проницаемости, составляет ~ 5 min.

1. Sadykov S.A., Agalarov A.Sh., Alieva S.M., Kallaev S.N., Bormanis K. // J. Phys. Chem. Sol. 2013, 74, 902 (2013)

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ – РЕЛАКСОРЫ

СЕКЦИЯ 5

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ SBN МЕТОДОМ ГВГ

Зверев П.Г.^{1,2}, Ивлева Л.И.¹, Шилова Г.В.¹

¹ *Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 38 (E-mail: zverev@lst.gpi.ru; ivleva@lst.gpi.ru)*

² *НИУ МЭИ,
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная 14 (E-mail: 9valgal@mail.ru)*

Генерация второй гармоники (ГВГ) широко используется для получения лазерного излучения в новых спектральных диапазонах. Поиск новых нелинейных кристаллов, исследование их нелинейно-оптических характеристик является актуальной задачей лазерной физики.

Настоящая работа посвящена исследованию генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм в твердых растворах ниобата бария-стронция (SBN), номинально-чистых SBN-61, SBN-75 и SBN-61, легированных ионами Nd, Ni, Cr и Co. Из-за малого двулучепреломления условия фазового синхронизма в объемных кристаллах SBN не реализуются, поэтому в работе использовались порошки кристаллов размером порядка длины когерентности. Были исследованы зависимости эффективности ГВГ от интенсивности возбуждающего излучения и температуры образцов.

Использовалось одномодовое одночастотное излучение импульсно-периодического YAG:Nd лазера. Режим модулированной добротности реализовывался при помощи фототропного кристалла LiF:F_2^- . Энергия лазера в импульсе составляла около 10 мДж, при длительности импульса 12 нс и частоте следования импульсов 5 Гц. Исследования проводились в температурном интервале 5-90 С.

Получены энергетические зависимости ГВГ, которые хорошо описываются квадратичной зависимостью, соответствующей нелинейному процессу второго порядка (рис.1). Крутизна энергетической зависимости определяется величиной нелинейной восприимчивости второго порядка. Проведено сравнение эффективности ГВГ в порошках SBN различного состава при комнатной температуре. Определены коэффициенты квадратичной нелинейности изученных образцов относительно порошкообразного LiIO_3 . Впервые при помощи ГВГ был исследован фазовый переход в твердых растворах SBN. Установлено, что с повышением температуры в твердых растворах SBN наблюдается плавное уменьшение эффективности ГВГ, что связано с фазовым переходом материала из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу и размытым характером последнего (рис.2). Заметим, что при последующем охлаждении исследуемых образцов происходит восстановление нелинейных свойств кристаллических порошков в

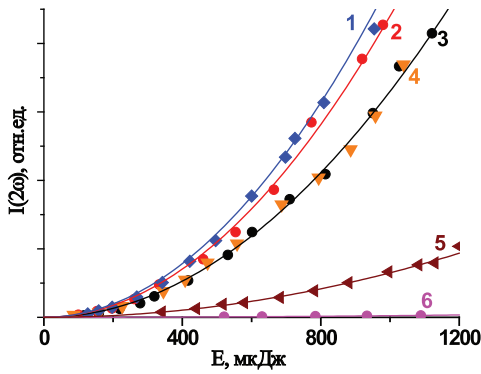


Рис.1 . Зависимости интенсивности второй гармоники при ГВГ излучения с длиной волны 1,064 мкм от энергии падающего на образец излучения. 1 – SBN 61: Co; 2 – SBN 61; 3 – SBN 61:Cr; 4 – LiIO_3 ; 5 – SBN-61: Ni; 6 – SBN-75.

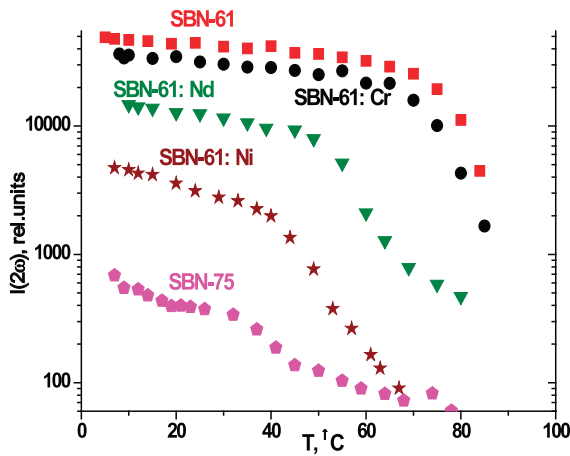


Рис.2 Зависимость интенсивности второй гармоники при ГВГ от температуры образца для номинально чистых SBN-61 и SBN-75 и кристаллов SBN-61, легированных Cr,Nd,Ni.

отсутствии эффекта гистерезиса. Установлено, что в ряде кристаллов SBN, для которых характерна низкая температура фазового перехода, при комнатной температуре в порошкообразных образцах имеет место смешанное фазовое состояние, что обуславливает низкую эффективность ГВГ.

Зависимость фазового состояния SBN от температуры может быть использована для изготовления нелинейных оптических элементов для ГВГ с изменяемым значением квадратичной нелинейной восприимчивости, контролируемой температурой среды.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КЕРАМИКЕ $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

*Крылов А.С.¹, Adamczyk M.², Kozielski L.², Орешонков А.С.³,
Шабанов А.В.⁴, Втюрин А.Н.⁵, Крылова С. Н.⁶*

¹*Институт физики им.Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: shusy@iph.krasn.ru)*

²*Department of Materials Science, University of Silesia,
41-200 Sosnowiec, s. Sniezna 2, Poland*

³*Институт физики им.Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru)*

⁴*Институт физики им.Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: alexch@nikel.akadem.ru)*

⁶*Институт физики им.Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru)*

⁷*Институт физики им.Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: slanky@iph.krasn.ru)*

$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) относится к материалам с общей формулой Ауривиллиуса $(\text{A}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})^{2-}$, которые являются перовскитоподобными структурами [1]. В формуле n является целым числом от 1 до 5, указывающим на число перовскитоподобных блоков между двумя соседними слоями $(\text{A}_2\text{O}_2)^{2+}$, A и $\text{A}' = \text{Bi}, \text{Ba}, \text{Ln}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}$, где $\text{B} = \text{W}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ga}$, и $\text{X} = \text{O}, \text{F}, \text{Br}$. Материалы со структурой Ауривиллиуса находят применение при создании сегнетоэлектрических устройств памяти [2], конденсаторов, нелинейных элементов варисторного типа, ультразвуковых и рентгенографических устройств. Сегнетоэлектрические свойства $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ были обнаружены Смоленским [3]. Соответствующий фазовому переходу пик диэлектрической проницаемости в подобных материалах размыт, поэтому невозможно определить температуру фазового перехода с большой точностью, поскольку изменения происходят в некотором достаточно широком интервале температур, составляющем иногда десятки градусов. Mascuart R. и др. показали, что существует переход из тетрагональной фазы I4/mmm в тетрагональную фазу I4mm в области температур около 300 К [4]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света широко применяемая методика для исследований фазовых переходов. Обычно подобные исследования сосредоточены в низкочастотной области спектров. Однако, Kojima S. утверждал, что низкочастотные колебательные моды в керамике BBN сильно демпфированы [5]. Он представил спектр комбинационного рассеяния BBN только при комнатной температуре и не выполнил полной интерпретации спектра.

В данной работе выполнены исследования в сегнетоэлектрической керамике $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ в области температур от 8 до 550 К методом комбинационного рассеяния света. Особое внимание уделено области размытого

фазового перехода. Представлены правила отбора в тетрагональных фазах $I4/mmm$ и $I4mm$. Проанализированы зависимости частот и ширин спектральных линий от температуры. Выполнен феноменологический расчет колебательного спектра в обеих фазах. Определены формы и симметрия наблюдаемых колебаний. Показано, что значительные изменения с температурой происходят в низкочастотной области спектра ниже 200 cm^{-1} , соответствующей как решеточным колебаниям, так и колебаниям ионов висмута. Изменения в спектрах при охлаждении наблюдаются также в области средних частот от 500 до 700 cm^{-1} , соответствующей колебаниям ионов кислорода.

1. Aurivillius B. Ark. Kemi, 1, 463 (1950).
2. A-Paz de Araujo C., Cuchiaro J.D., McMillan L. D., Scott M. C., Scott J. F. Nature, 374, 627 (1995).
3. Смоленский Г.А., Юсупов В.А. и Аграновская А. И., ФТТ 3, 895 (1961).
4. Macquart R., Kennedy B. J., Vogt T., and Howard C. J. Phys. Rev. B **66**, 212102 (2002)
5. Kojima S. J. Phys.: Ferroelectrics 239, 55 (2000).

Эта работа поддержана в рамках проектов РФФИ № 12-02-00056, 13-02-00825, интеграционного проекта СО РАН № 28, научной школы SS-4828.2012.2.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (1-x)NaNbO₃-xLi_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ НА НИЗКИХ И ИНФРАНИЗКИХ ЧАСТОТАХ

*Далетин Р.А.¹, Бурханов А.И.¹, Сопит А.В.¹, Бондаренко П.В.²,
Раевская С.И.³, Раевский И.П.³*

¹Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, 400074, Россия (E-mail: physic77@yandex.ru)

²Волгоградский государственный университет,
Волгоград, 400062, Россия (E-mail: bondarenko@piset.net)

³Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344006, Россия (E-mail: igorraevsky@gmail.com)

Сегнетокерамика на основе свинца обладает превосходными сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. Однако ее производство связано с большим риском загрязнения окружающей среды опасными соединениями свинца. В последние годы идет активный поиск альтернативных бессвинцовых материалов с аналогичными или близкими свойствами. В данной работе изучались особенности диэлектрического отклика одного из таких материалов – керамики на основе ниобатов щелочных металлов. Исследуемые образцы керамики (1-x)NaNbO₃-xLi_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ с x = 0.10 и 0.15 были получены методом твердофазных реакций с последующим спеканием без давления в НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону) [1,2]. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 0.6 – 0.8 мм. Ранее в [1-3] было установлено, что диэлектрический отклик такой керамики соответствует материалу, обладающему релаксороподобными свойствами.

Известно [4], что в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом (РФП) существенную роль играют медленные релаксационные процессы. Поэтому в настоящей работе измерения диэлектрической проницаемости и потерь, а также петель поляризации проводились в области низких и инфранизких частот. Интервал измерительных температур (от 40°C до 200°C) включал в себя область РФП исследуемой керамики.

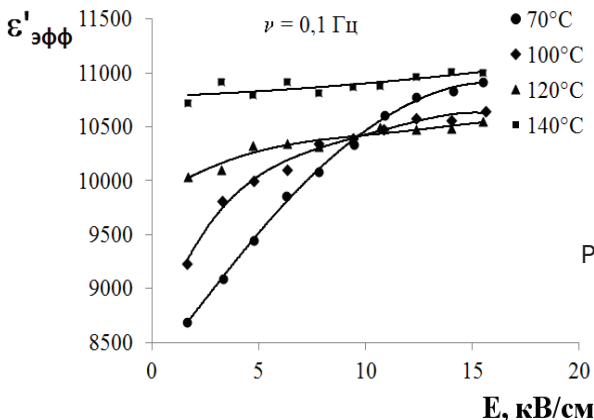


Рис. 1. Амплитудная зависимость $\epsilon'_{эфф}$ для частоты измерительного поля 0.1 Гц при различных значениях температур в керамике $(0.9)NaNbO_3-(0.1)Li_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

Для примера на рис. 1 показаны характерные амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости керамики $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ соответствующие различным температурам при частоте измерительного поля 0.1 Гц.

На основе детального анализа полученных результатов установлено, что в исследуемой области температур в образцах наблюдается размытый фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Выявлено, что особенности температурных и амплитудных зависимостей диэлектрической проницаемости указывают на релаксороподобный характер поведения изучаемого материала. Кроме того, в составе с $x = 0.15$ наблюдается ярко выраженная диэлектрическая релаксация, связанная, по всей видимости, с релаксацией объемного заряда в материале.

1. Раевский И.П., Резниченко Л.А., Малицкая М.А. ПЖТФ, **26**, вып. 3, 6 (2000).
2. Raevskaya S.I., Titov V.V., Malitskaya M.A., Raevski I.P., Reznichenko L.A., Shilkina L.A. *Ferroelectrics*, **399**, №1-2, 27 (2010).
3. Бурханов А.И., Раевский И.П., Мамаков Ю.Н., Шильников А.В. Вестник ВолгГАСА, Сер.: Естественные науки, вып. **2(6)**, 42 (2002).
4. Шильников А.В. Изв. АН СССР, Сер. Физ., **51**, №10, 1726 (1987).

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В PLZT КЕРАМИКЕ

Мамин Р.Ф.¹, Мигачев С.А.¹, Садыхов М.Ф.¹, Юсупов Р.В.^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
Казань, 420029, Россия (E-mail: tamin@kfti.knc.ru)

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, 420008, Россия (E-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru)

Свойства релаксоров значительно изменяются при добавлении примеси, которая влияет на зарядовое состояние системы из-за того, что имеет другую валентность, чем исходный ион. Увеличение концентрации лантана в $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [PLZT], изменяющее зарядовое состояние этого состава [1-3], приводит к появлению релаксорного поведения. Так как релаксорное поведение может быть связано с динамикой изменения свойств дефектов с температурой [4], актуально проследить такую зависимость.

В настоящей работе проведены исследования спектральной зависимости фотопроводимости, фотостимулированных токов, возникающих в отсутствие внешнего напряжения, люминесценции и температурного поведения фотостимулированного изменения диэлектрических свойств на керамических образцах $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.35$, $y=0.09$). Характерный пик в спектрах фотопроводимости соответствует плотности состояний дефектных уровней, расположенных ниже дна зоны проводимости. Значение энергии активации и энергетический интервал между областью локализации носителей заряда на дефектах и зоной проводимости хорошо между собой согласуются. На основе полученных данных выявлена структура плотности состояний дефектных уровней и обсуждена возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксорах. Значения использованных нами параметров хорошо согласуются с экспериментальными данными по проводимости. Проведен сравнительный анализ свойств PLZT керамики и магно-ниобата свинца. Исследовано влияние светового воздействия на электронные свойства дефектной подсистемы и изменение при этом диэлектрических свойств релаксоров.

1. Krumin A.E., Ilyin U.I., and Dimza V.I. *Ferroelectrics* **22**, 695 (1978).
2. Strogis A.A., and Dimza V.I. *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, K57 (1982).
3. Dimza V.I., Strogis A.A., Kapenieks A.E. et al., *Ferroelectrics* **90**, 45 (1989).
4. Мамин Р.Ф. *Известия РАН, серия физическая* **71**, вып. 10, 1398 (2007).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-02-01154 а.

АССОЦИИРОВАННЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ И ПОДВИЖНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Крузина Т.В.¹, Сидак В.М.¹, Трубицын М.П.¹, Попов С.А.¹, Суханич Я.²

¹Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, 49010, Украина

(E-mail: vsidak@3g.ua, tkruz@meta.ua, trubitsyn_m@ua.fm, spopov@meta.ua)

²Institute of Physics, Pedagogical University,
Krakow, 30-084, Poland

Натрий-висмутовый титанат $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) – перспективный не содержащий свинец материал с высокими значениями пиро – и пьезоэлектрических постоянных [1]. NBT относится к числу сложных перовскитов со структурой типа $\text{A}^{\text{A}}\text{B}^{\text{B}}\text{VO}_3$, в которых А-подрешетка занята ионами с различной валентностью. Из литературных данных следует, что в области температур 300-810К монокристаллы NBT претерпевают последовательность структурных фазовых переходов [2-4].

В данной работе представлены результаты изучения диэлектрических свойств монокристаллов NBT, выращенных методом Чохральского. Измерения проводились мостовым методом в интервале температур 300-800К и диапазоне частот переменного поля 0.5-100kHz. Вначале исследовались исходные образцы, не подвергавшиеся предварительной термической обработке. Затем эти же кристаллы отжигались в воздухе при $T=1070\text{K}$ в течение 1 h, после чего осуществлялся отжиг в вакууме при $T=1070\text{K}$ в течении 2 h. По окончании каждого из этапов термической обработки проводились измерения диэлектрической проницаемости ϵ .

На рис.1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при нагревании. Характерной особенностью поведения $\epsilon(T)$ исходных образцов является наличие частотно зависимого пика вблизи 700К и нелинейный рост ϵ выше 750К (рис.1а). Релаксационный максимум $\epsilon(T)$ в области 700К обнаруживается только в первом цикле нагревания и отсутствует при последующих циклах нагревания и охлаждения. Подобное поведение свидетельствует о наличии медленно релаксирующих дипольных дефектов. По-видимому, содержание дипольных дефектов уменьшается при нагревании выше 750К, в результате чего при последующих изменениях температуры релаксационный максимум ϵ при 700К не регистрируется.

Температурная зависимость ϵ образцов, отожженных в атмосфере воздуха ($T=1070\text{K}$, $t\sim 1\text{h}$), представлена на рис.1б. Видно, что отжиг приводит к исчезновению релаксационного максимума ϵ вблизи 700К и подавлению температурного роста диэлектрической проницаемости при $T>750\text{K}$. Известно [1], что потери Bi и Na оказываются существенными при нагреве NBT выше 1400К. Можно полагать, что после отжига в атмосфере воздуха при 1070К уменьшается содержание кислородных вакансий V_{O} . Значит, ре-

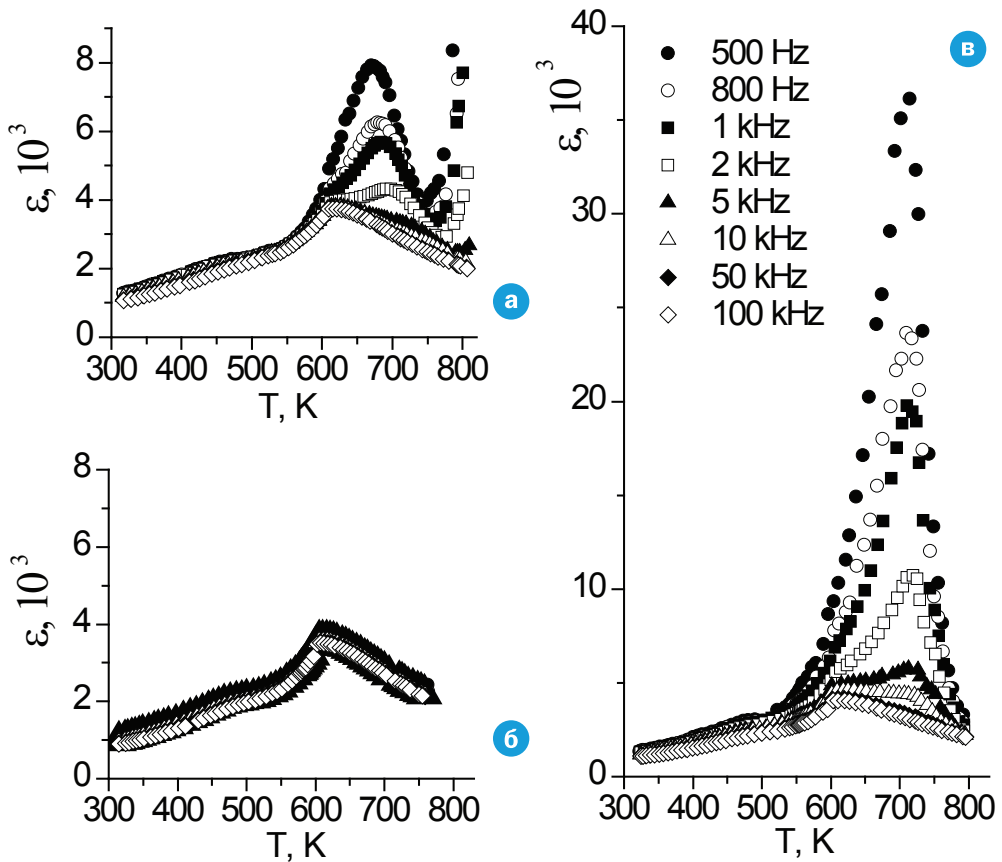


Рис.1. Зависимости $\epsilon(T)$, измеренные в переменном поле при нагревании образцов NBT: а) исходных, не подвергавшихся предварительной обработке; б) отожженных в воздухе при 1070К в течение 1 h; в) отожженных в вакууме при 1070К в течение 2 h.

лаксационный максимум ϵ при $T \sim 700$ К (рис.1а) можно приписать вкладу дипольных комплексов, в состав которых входят V_{O} .

Согласно полученным данным (рис.1в), последующий отжиг в вакууме при температуре 1070К приводит к восстановлению релаксационного максимума в области 700К. При этом амплитуда пика увеличивается, примерно, в три-пять раз по сравнению с исходными образцами (рис.1а). Одновременно нелинейное возрастание ϵ при $T > 750$ К не обнаруживается. Можно видеть, что после отжига в вакууме возникают ассоциированные дипольные дефекты, при этом подвижные заряженные дефекты не образуются.

1. T. Takenaka, H. Nagata. In: Lead-Free Piezoelectrics. S. Priya, S. Nahm Eds., Springer, New York (2012) – P. 255.
2. Jones G.O., Thomas P.A. Acta Cryst. B, **58**, 168 (2002).
3. Zvirgzds J.A., Kapostis P.P., Zvirgzde J.V., Kruzina T.V. Ferroelectrics, **40**, 75 (1982).
4. Isupov V.A, Kruzina T.V. Bull Acad Sci USSR, Phys Ser., **47**, 616 (1983)

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ–РЕЛАКСОРОВ

*Гуда А.А., Смоленцев Н.Ю., Абдулвахидов К.Г., Солдатов А.В.,
Сухарина Г.Б.*

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344000, Россия (E-mail: sukharina@mail.ru)*

Физические свойства наноструктурированных сегнетоэлектриков–релаксоров, как и других материалов для современных функциональных устройств зависят от особенностей локальной атомной и электронной структуры.

Важной задачей является получение сегнетоэлектриков–релаксоров с заданными свойствами. Одним из способов формирования необходимых механических и электрофизических свойств является варьирование концентрации и типа структурных дефектов, что позволяет осуществить метод механоактивации (интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией)[1].

Эффективной комплексной методикой, позволяющей получать информацию об изменениях в локальной атомной и электронной структуре сегнетоэлектриков-релаксоров после механоактивации, является совокупность рентгеноспектральных методов: спектроскопия рентгеновского поглощения ближней к краю области – XANES, рентгеновская дифракция – XRD, сканирующая электронная микроскопия – SEM, а также многомасштабное компьютерное моделирование.

Цель настоящей работы заключалась в определении возможных типов структурных дефектов, образовавшихся в PST в результате его механоактивации.

В работе методом “Колумбитного” синтеза [1] были получены исследуемые образцы. Для того чтобы оценить изменения в структуре и изучить возможные типы точечных дефектов, образовавшихся в PST после механоактивации, на дифрактометре HZG-4B была уточнена структура исходного образца. Согласно данным рентгенодифракционного анализа исходный образец PST имеет удвоенную ячейку перовскита. Наноструктурированность образца после механоактивации обусловлена наличием кристаллитов размерами менее 100нм. Размер кристаллитов определен методом SEM, используя микроскоп Supra 25.

На следующем этапе исследования, на лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS в НОЦ «Наноразмерная структура вещества» были получены спектры поглощения XANES за L_3 -краями свинца и тантала для образцов PST до и после механоактивации.

Нужно отметить, что при моделировании спектров XANES, выбор метода расчета и соответствующего программного комплекса, в котором

он реализуется, является важным этапом вычислений. В работе было показано, что использование маффин-тин приближения для расчета потенциала, реализуемого в программном комплексе FEFF [2] дает хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными спектрами XANES за L_3 – краем тантала.

На основе теоретического анализа спектров поглощения XANES за L_3 -краем тантала определен доминирующий тип точечных дефектов, образовавшихся в структуре PST после механоактивации методом интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией.

1. Abdolvakhidov K. G.; Vitchenko M. A.; Mardasova I. V.; Oshaeva N.; Abdolvakhidov B. K. Controlling the physical properties of $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics by intense mechanical action with shear // Technical Physics; Nov 2007, Vol. 52 Issue 11, p1458.
2. Ankudinov A.L.,Bouldin C.E., Rehr J.J. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms //Phys. Rev.B.2002. N 65(10).P.1041071.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА КИНЕТИКУ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ SBN

Шур В.Я.¹, Тюрнина А.Е.¹, Пинегина О.А.¹, Козин Р.В.¹,
Шихова В.А.¹, Пелегов Д.В.¹, Ивлева Л.И.², Дес Ж.³

¹Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук УрФУ,
Екатеринбург, 690100, Россия (E-mail: anastasiya.tyurnina@labfer.usu.ru)

²Институт общей физики Российской академии наук, Москва, 119991, Россия

³Institute of Physics, University of Silesia, University of Silesia, Katowice, PL-40-007,
Poland

Исследованы особенности эволюции доменной структуры и тока переключения при циклическом переключении поляризации в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN, $x=0,61$) при использовании в качестве электрода коллоидного раствора наночастиц серебра. Стабильные коллоидные растворы были получены методом лазерной абляции серебряной мишени в деионизованной воде без добавления ПАВ.

Исследования проводились с помощью одновременной регистрации последовательности мгновенных оптических изображений доменной структуры и тока переключения при комнатной температуре (ниже температуры замерзания SBN61) [1]. Статические доменные структуры визуализировались с высоким пространственным разрешением с помощью микроскопии пьезоэлектрического отклика. Использовалась оригинальная математическая обработка мгновенных изображений доменной структуры и анализ токов переключения модифицированной формулой Колмогорова-Аврами [2]. Экспериментальные результаты, полученные для коллоидных растворов с различной концентрацией наночастиц, сравнивались с данными, полученными при использовании обычного жидкого электрода и деионизованной воды. Показано, что наличие металлических наночастиц существенно изменяет процесс экранирования деполярирующих полей.

1. Tyurnina A. E., Shur V. Ya., Kozin R. V. et al. *Ferroelectrics*, **443**, 45 (2013).
2. Shur V. Ya., Rumyantsev E. L., Makarov S. D. *J. Appl. Phys.*, **84**, 445 (1998).

Работа выполнена на оборудовании УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при поддержке РФФИ (грант 13-02-01391-а) и Правительства Свердловской области (грант 13-02-96041-р-Урал-а).

УПРАВЛЯЕМАЯ ПОРИСТОСТЬ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Швецова Н.А., Рыбьянец А.Н., Константинов Г.М., Макаревич Д.И.

НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

(E-mail: yfnfif_71@bk.ru, arybyanets@gmail.com, georgy.konstantinov@yandex.ru, dmakarev@rambler.ru)

Возможности получения новых сегнето-пьезокерамических активных материалов путем варьирования химического состава в настоящее время практически исчерпаны. Между тем, для нужд электроники, медицинской техники материалы с новым сочетанием свойств необходимы.

В настоящей работе рассматриваются физические основы технологии получения новых составов при помощи изменения пористости керамики. Преднамеренное управление пористостью керамики включает в себя управление концентрацией, размерами, конфигурацией пор, включая создание в объеме керамики пор микро – и нано – размера (рис.1).

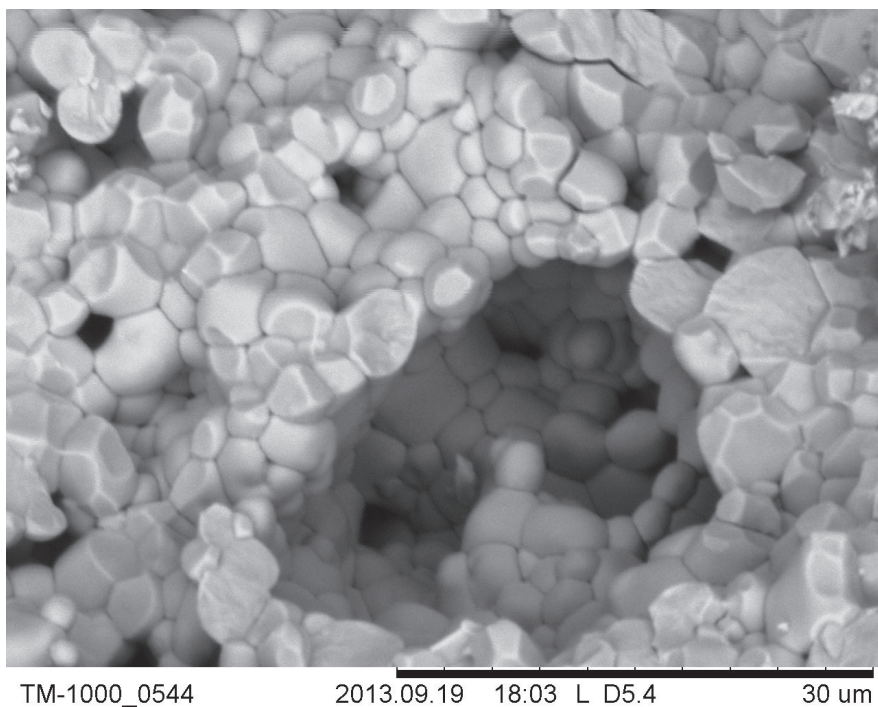


Рис. 1. Преднамеренно введенные микро – и наноразмерные поры в керамике ПКР-1

В работе на примере ряда керамических пьезоматериалов на основе цирконата-титаната свинца обсуждаются экспериментально полученные взаимосвязи между контролируемой пористостью керамики, ее кристаллической структурой, электрофизическими свойствами.

КЛАСТЕРЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ РЕЛАКСОРА РМН*Широков В.Б.^{1,2}, Таланов М.В.²**¹Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, 344061, Россия (E-mail: shirokov-vb@rambler.ru)**²Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия*

Необычные свойства кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) объясняются появлением при понижении температуры фазы дипольного стекла с последующим усилением дипольных свойств. Рентгеноструктурные исследования не выявили изменения симметрии – кристалл не меняет кубической симметрии с перовскитной ячейкой, В-позицию в которой занимают атомы Mg и Nb, статистически равномерно в соответствии со стехиометрией. Локальные дифракционные и спектроскопические исследования показывают существование кластеров преимущественно ромбоэдрической симметрии.

Возможные типы упорядоченных структур (кластеров) должны учитывать стехиометрический состав, который определяется электронейтральностью упорядоченной ячейки. Минимальная ячейка, согласующаяся с симметрией перовскита, расширенная ячейка, в которой следует рассматривать упорядочение РМН, имеет размеры $3 \times 3 \times 3$. Модель такого упорядочивающегося твердого раствора на 27 В-подрешетках имеет три параметра порядка (ПП), связанных с векторами обратной решетки $\mathbf{k}_4(1/3, 1/3, 0)$, $\mathbf{k}_8(1/3, 0, 0)$, $\mathbf{k}_9(1/3, 1/3, 1/3)$. В [1] для такой ячейки в приближении Горского-Брэгга-Вильямса (ГБВ) [2] найдены две структуры с ПП k_4 и k_9 , причем структура с k_4 метастабильна.

Нами выполнен анализ возможных упорядоченных структур в такой ячейке. Их оказалось 55, включая неупорядоченную. В рамках модели ГБВ с парным взаимодействием при учете только ближайших соседей построена фазовая Т-с диаграмма. На фазовой диаграмме присутствуют, кроме неупорядоченной, три упорядоченные фазы. Две фазы с утроенной ячейкой с ПП \mathbf{k}_9 , одна из которых вида (AB_2) приведена в [1], вторая типа $(\text{AB}'\text{B}'')$ с двумя неэквивалентными атомами Nb в ячейке. Третья фаза имеет 9-кратную ячейку с ПП $\mathbf{k}_4 + \mathbf{k}_9$ с упорядочением типа (AB_2C_6) . Из всех фаз полярной является структура типа $(\text{AB}'\text{B}'')$ с ПП \mathbf{k}_9 .

1. Гуфан А.Ю. ФТТ 47, в.6, 1097 (2005).
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М: Наука. (1974) – 384с.

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

СЕКЦИЯ 6

устные доклады

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА.

*Абубакаров А.Г., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И.,
Разумовская О.Н.*

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: abubakarov12@mail.ru)

Наиболее известным среди мультиферроиков является феррит висмута, BiFeO_3 , который сохраняет сегнетоэлектрическое упорядочение вплоть до 830°C и антиферромагнитное – до 370°C . Получение BiFeO_3 методом твердофазных реакций является сложной задачей, связанной с образованием в нем неконтролируемого количества «сопутствующих», весьма стабильных, примесей – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и низкой воспроизводимостью свойств в керамических объектах. Настоящая работа посвящена установлению закономерностей фазообразования и влияния на структуру и свойства конечного продукта искусственной нестехиометрии.

Объектами исследования стали катионнодефицитные, вакансионно-насыщенные ($\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-(3/2)x}$; – вакансия), $x = (0,00 \div 0,12)$ и катионноизбыточные ($\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3-(3/2)x}$), $x = (-0,04 \div 0,00)$ керамики. С целью изучения процессов фазообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ предпринят ряд пробных обжигов в интервалах $T_{\text{синт.1.}} = (450 \div 600)^\circ\text{C}$, $T_{\text{синт.2.}} = (600 \div 850)^\circ\text{C}$, $\Delta T = 50^\circ\text{C}$. Итоговый синтез керамик проводили при $T_{\text{синт.1,2.}} = (750 \div 850)^\circ\text{C}$, времена выдержки $\tau_1 = 10$ ч, $\tau_2 = 2$ ч. Температуры спекания – $\tau_{\text{сп.}} = (800 \div 950)^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сп.}} = (1 \div 2)$ ч.

Анализ результатов пробных обжигов позволил установить, что уже при 450°C происходит формирование фазы состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, фаза же состава BiFeO_3 со структурой перовскита рентгенографически фиксируется

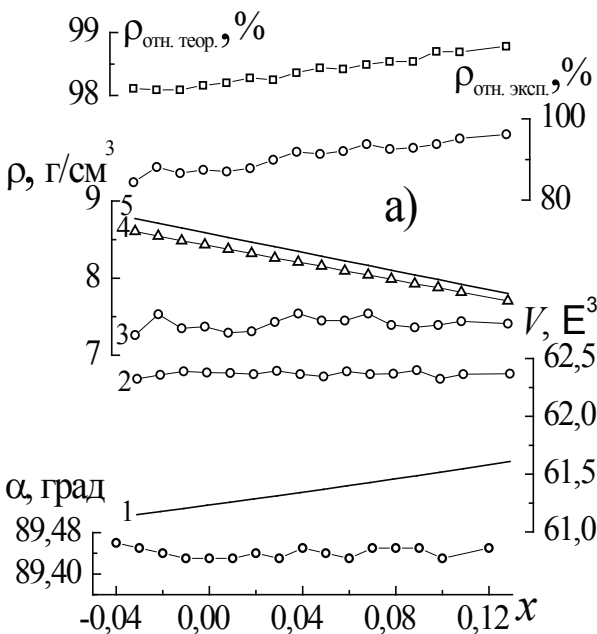


Рис. Зависимости от x :

- а) α , $V_{\text{теор}}$ (1), $V_{\text{эксп}}$ (2), $\rho_{\text{эксп}}$ (3),
 $\rho_{\text{рентг}}$ (4) $\rho_{\text{теор}}$ (5), $\rho_{\text{отн.эксп}}$
и $\rho_{\text{отн.теор}}$ $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_{3+(3/2)x}$;
б) $\varepsilon/\varepsilon_0 \cdot 10^3$ (1), $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ (2), I/I_1
 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (3), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (4).

лишь при 550°C , а $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ возникает при 650°C . При этом минимальное содержание примесей в независимости от кратности обжига достигается при $(790-800)^\circ\text{C}$. При более высоких температурах концентрации примесей существенно возрастают. Подобное поведение, очевидно, свидетельствует о сложности процессов фазообразования, необходимости учёта при оптимизации режимов синтеза BiFeO_3 механизмов процессов, протекающих в реакционной смеси. Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на формирование поликристаллического материала, может выступать структурная нестехиометрия.

На рис. представлены зависимости от x углового параметра, α , экспериментального, $V_{\text{эксп}}$, и теоретического, $V_{\text{теор}}$, объемов ячейки, относительных интенсивностей сильных линий, I/I_1 , примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, а также плотностей керамических образцов (экспериментальной, $\rho_{\text{эксп}}$, рентгеновской, $\rho_{\text{рентг}}$, относительной экспериментальной, $\rho_{\text{отн. эксп.}}$ и относительной теоретической, $\rho_{\text{отн. теор.}}$). Последние две характеризуют – качество керамики (первая) и – дефектность структуры (вторая).

Обращает на себя внимание, во-первых, периодическое изменение с ростом x величин, полученных из эксперимента: α , I/I_1 , $\rho_{\text{эксп}}$, $\rho_{\text{отн. эксп.}}$, во-вторых, несоответствие зависимости $V_{\text{эксп}}(x)$ поведению $V_{\text{теор}}(x)$ в интервале $-0.02 \geq x \geq 0.12$ и лишь при $x < -0.02$ $V_{\text{эксп}}$ уменьшается в соответствии с $V_{\text{теор}}(x)$, в-третьих, неожиданное поведение $\rho_{\text{отн. теор.}}$, которая по мере уменьшения x от 0.12 до 0.00 должна расти, так как дефектность структуры BiFeO_3 при этом уменьшается, однако она падает вплоть до $x = 0.02$, после чего намечается её незначительный рост. Кроме того, экспериментально установлено, что содержание $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ резко увеличивается при $x > 0.03$, а затем уменьшается до 0,00 при $x = -0.04$, несмотря на превышение концентрации Bi^{3+} относительно стехиометрического состава на 4 %. Такое поведение характерно для соединений и твёрдых растворов, имеющих дефицит А позиций. В результате структурной нестехиометрии $V_{\text{эксп}}$ становится меньше, чем $V_{\text{теор}}$, рассчитанный для идеальной стехиометричной структуры.

Ранее было высказано и обосновано предположение о том, что в PbTiO_3 некоторое количество ($\sim 2\%$) ионов Pb^{+2} расположены в вытянутых кислородных октаэдрах вдоль плоскости кристаллографического сдвига. Размещение ионов свинца в кислородных октаэдрах приводит к значительному превышению $V_{\text{эксп}}$ над $V_{\text{теор}}$. Учитывая сходство атомов Bi и Pb , можно предположить, что Bi также может занимать вытянутые кислородные октаэдры вдоль ПКС. По-видимому, структурная нестехиометрия BiFeO_3 больше, чем PbTiO_3 , поэтому вытеснение ионами Bi^{+3} ионов Fe^{+3} из кислородных октаэдров приводит к превышению $V_{\text{эксп}}$ над $V_{\text{теор}}$ на значительно большую величину, чем в PbTiO_3 . Таким образом, одной из причин возникновения примесей в керамиках стехиометрического состава BiFeO_3 является структурная нестехиометрия, величина которой, по нашим расчетам, составляет не меньше 3 %. Максимальную беспримесность продукта обеспечивает состав с $x = -0,04$.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ BiFeO_3

*Каллаев С.Н.¹, Бакмаев А.Г.¹, Омаров З.М.¹, Митаров Р.Г.²,
Резниченко Л.А.³*

¹Институт физики ДНЦ РАН,
Махачкала, 367003, Россия (E-mail: kallaev-s@rambler.ru)

²Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия (E-mail: r.mitarov@yandex.ru)

³НИИ физики Южного федерального университета,
Ростов на Дону, Россия (E-mail: ilich001@yandex.ru)

Проведены исследования теплоемкости, термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ (где $\text{Re}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) в области температур 120-1100К, включая области высокотемпературных фазовых переходов.

Исследования теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®] (NETZSCH), а термодиффузии и теплопроводности – методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash (NETZSCH).

В результате калориметрических исследований обнаружено, что незначительные замещения висмута редкоземельными элементами приводят к заметному увеличению величины теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений в легированных составах. Трехуровневая система при легировании редкоземельными элементами может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута и железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 .

Величина изменения энтропии в области антиферромагнитного фазового перехода T_N составляет $DS < 0.1 R$. Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании антиферромагнитной фазы играют процессы типа смещения. Легирование редкоземельными элементами приводит к смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N в область высоких температур на величину до $\sim 2,5\text{K}$.

На основании результатов исследования термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков на основе BiFeO_3 установлены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры. Результаты проведенных исследований и их анализ совместно с литературными данными структурных и акустических исследований свидетельствует о том, что в качестве

основного механизма рассеяния фононов выступают локальные искажения кристаллической решетки, вызванные искажениями кислородных октаэдров FeO_6 и полярными сдвигами ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} от своих исходных позиций. Установлено, что легирование редкоземельным элементом лантаном приводит к существенному изменению температурных аномалий термодиффузии и теплопроводности вблизи фазовых переходов: размытию сегнетоэлектрического перехода T_c и появлению минимума в области антиферромагнитного перехода T_N .

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ФЕРРОИКА LaMnO_3 ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Рудская А.Г., Куприянов М.Ф.

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090, Россия
(E-mail: arudskaya@yandex.ru; kupriyanovmf@sfnedu.ru)*

LaMnO_3 является родоначальником многих функциональных материалов, обладающих свойствами колоссальной магнеторезистивности (КМР). LaMnO_3 при обычных условиях является парамагнитным диэлектриком, который при T_N порядка 140 К при понижении температуры становится антиферромагнетиком. В многочисленных твердых растворах на основе LaMnO_3 с замещениями ионов La на двухвалентные щелочноземельные ионы наблюдаются переходы в ферромагнитные металлические состояния, которые при повышении температуры (выше температуры Кюри, T_C) переходят в состояния «парамагнетик-диэлектрик». При таком переходе обнаружена резкая зависимость электропроводности от внешних магнитных полей. Эти эффекты в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A – Ba, Sr, Ca) связываются с переменной валентностью ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Составы системы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в виде керамики, тонких пленок и в сверхрешетках изучаются также для выявления эффектов спинового, зарядового, орбитального упорядочения.

В докладе будут приведены результаты изучения процессов структурообразования перовскитовых фаз LaMnO_3 и составов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с использованием разных прекурсоров, приготовленных методами сорбции, совместного осаждения и золь-гельным методом. Твердофазный синтез LaMnO_3 проводился из стехиометрической смеси $\text{La}(\text{OH})_3$ и MnO_2 . Исследования процессов синтеза проведены непосредственно на рентгеновском дифрактометре («in situ») в высокотемпературной камере с выбранным температурно-временным режимом (нагрев до T_i – выдержка (15 мин.) – регистрация рентгендифракционного профиля). Для анализа отклонений составов образцов от стехиометрии использованы соотношения интенсивностей гомологических пар дифракционных отражений.

Установлено, что образцы LaMnO_3 при комнатной температуре, синтезированные из разных прекурсоров, характеризуются следующими особенностями: в результате твердофазного синтеза образуется орторомбическая фаза *Rm*, а при использовании влажных методов (сорбция, совместное осаждение, золь-гель) образуется ромбоэдрическая фаза $R\bar{3}c$. Эти раз-

личия связываются с различными отклонениями состава LaMnO_3 от стехиометрического. Синтез составов твердых растворов с прекурсорами, приготовленных влажными методами, также приводит к образованию ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$ при комнатной температуре.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ СИСТЕМЫ КЕРАМИКА ЦТС-ФЕРРИТ

*Солнышкин А.В.¹, Богомолов А.А.², Карпенков Д.Ю.³, Кислова И.Л.⁴,
Беляков В.А.⁵*

*Тверской государственный университет,
Тверь, 170002, Россия (E-mail: ¹a.solnyshkin@mail.ru, ²Alexey_Bogomolov@mail.ru,
³karpenkov_d_y@mail.ru, ⁴inkis@mail.ru, ⁵vladimirbel87@yandex.ru)*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект, в общем определяемый на основе связи между магнитными и электрическими свойствами материальной системы, в настоящее время привлекает пристальное внимание исследователей. Наиболее перспективными с точки зрения его практического применения являются композиционные материалы, состоящие из ферромагнетика (феррита) и пьезоэлектрика (как правило, пьезоэлектрической керамики) и представляющие собой гетерогенные системы. Несмотря на достаточно большое число экспериментальных и теоретических исследований МЭ композитов, многие важные вопросы не решены до сих пор. В частности, мало изучены пироэлектрические свойства магнитоэлектрических материалов. Целью данной работы являлось исследование пироэлектрической активности двухслойной магнитоэлектрической системы связности 2-2 динамическим методом.

Для получения слоистой композитной структуры использованы диски керамики ЦТС-19 (диаметром 20 мм и толщиной 0,1 мм), на противоположные стороны которых серебряные электроды. Поверх серебряных электродов приклеивались диски из никель-цинкового (Ni-Zn) феррита. Электрический отклик магнитоэлектрических композитов на импульсное тепловое воздействие исследован динамическим методом на частотах модуляции потока излучения от 1 Гц до 10 кГц. В качестве источника теплового излучения использован ИК лазер CLM-1845IR-980 ($\lambda = 980$ нм), для усиления сигнала – операционный усилитель (ОУ) с инвертирующим входом. Пироэлектрический отклик регистрировался платой сбора данных ЛА-н150-14РС1.

Формы пироэлектрических откликов, возникающих при воздействии теплового потока на поверхность феррита, представлены на рис.1.

В начальный момент воздействия теплового потока с частотой 1, 200 Гц наблюдается выброс тока в фазе с опорным сигналом. Затем, по мере нагревания образца тепловым потоком, амплитуда отклика уменьшается и в некоторый момент времени отклик обращается в ноль, меняет направление на противоположное (смена фазы электрического отклика). Форма сигнала имеет ярко выраженный участок насыщения. На частоте модуляции 1 Гц (рис. 1, а) противофазный электрический отклик характеризуется участком спада, который можно связать с тем, что длительность теплового импульса становится больше тепловой постоянной времени образца. Необходимо от-

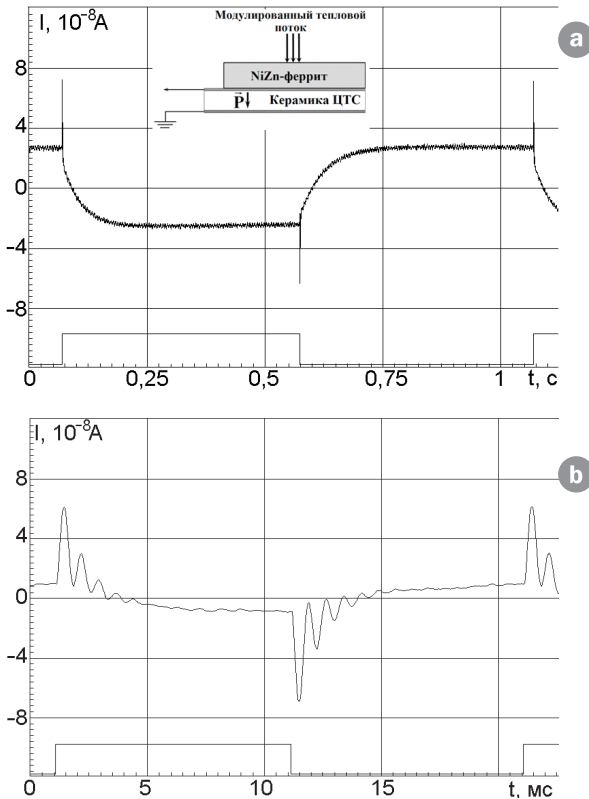


Рис. 1. Кинетика пироэлектрического отклика (верхняя кривая на осциллограмме) образца композита ЦТС-никель-цинковый феррит; частота модуляции теплового потока: а – 1 Гц, б – 50 Гц. В нижней части осциллограммы приведен опорный сигнал, воспроизводящий форму теплового потока; в верхней части приведена геометрия образца с указанием направления вектора остаточной поляризации.

метить наличие достаточно быстрых затухающих колебаний, модулирующих электрический отклик, что особенно отчетливо видно на осциллограмме, представленной на рис. 1, б. Они наблюдаются в момент включения и выключения теплового потока. Частота колебаний составляет ~ 1300 Гц. Можно предположить, что эти колебания имеют пьезоэлектрическую природу. При частоте модуляции 200 Гц уже не наблюдается смены фазы отклика. Это позволяет сделать вывод о том, что пироэлектрический отклик не наблюдается. Тепловая волна не доходит до пьезопластины.

Нестандартное поведение электрического отклика, наблюдаемого при освещении композита ЦТС-NiZn феррит, можно объяснить тем, что в первый момент воздействия теплового потока возникает упругая волна, которая инициирует пьезоотклик, связанный с пьезомодулем d_{33} . Как известно он имеет положительный знак, что и определяет направление начального выброса тока. По мере нагревания образца при прохождении тепловой волны через феррит представленный сигнал является комбинацией пьезоэлектрического и пироэлектрического откликов.

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

СЕКЦИЯ 6

**СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕГНЕТОКЕРАМИКИ $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛИТИЕМ, В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ 0.02-1000 Гц

Брославский М.В.¹, Богомолов А.А.¹, Солнышкин А.В.¹, Раевский И.П.²

¹ Тверской государственный университет,
 Тверь 170002, Россия, (E-mail: alexey_bogomolov@mail.ru)

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

В последнее время за счет модифицирования литием керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ получены образцы с низкими диэлектрическими потерями [1]. Это позволило исследовать пироэлектрические свойства данного соединения динамическим методом.

Предварительная поляризация образца осуществлялась в поле 3 кВ/см^2 при комнатной температуре («+» источника напряжения приложен к стороне 1). Наблюдаемый пироэлектрический отклик со сторон 1 и 2 представлен на рисунке 1.

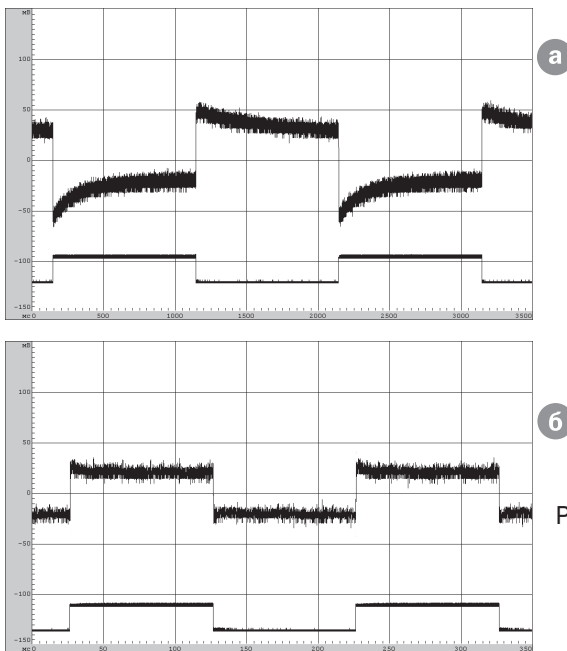


Рис. 1. Пироэлектрические отклики керамики PFN, возникающие при воздействии теплового потока на стороны: 1 – а, 2 – б, частота 10 Hz.

Как видно из рисунка 1 (а) форма сигнала не воспроизводит полностью форму подаваемого сигнала, это свидетельствует о неоднородном распределении поляризации вблизи поверхности 1 и уменьшении ее величины с ростом глубины проникновения теплового потока. Пироэлектрический отклик от стороны 2 для соответствующей частоты представлен на рис. 1 б. Форма наблюдаемого отклика в этом случае соответствует прямоугольнику, что отвечает достаточно однородному распределению поляризации вблизи этой поверхности.

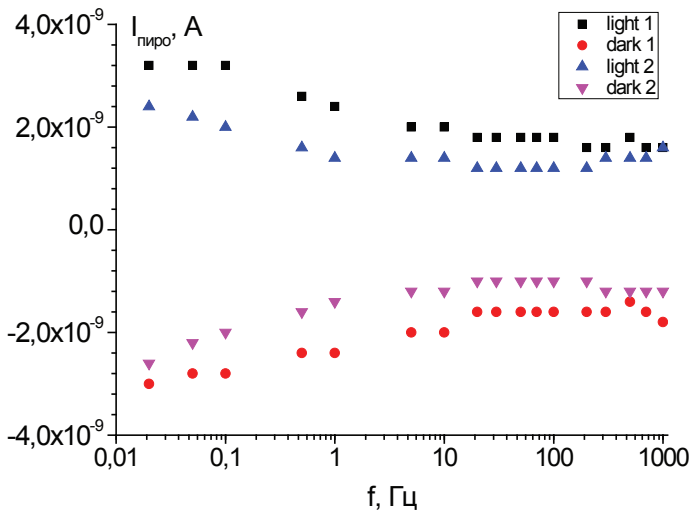


Рис. 2. Зависимости пироотклика керамики PFN от частоты модуляции теплового потока (light 1 – свет на стороне 1, dark 1 – темновой промежуток времени на стороне 1, аналогично – light 2, dark 2 – на стороне 2).

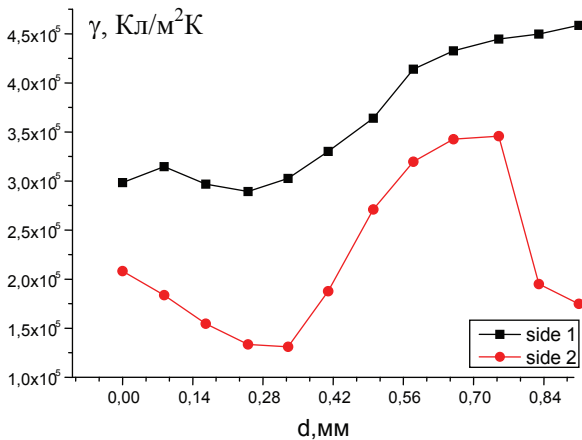


Рис. 3. Распределение величины модуля пироэлектрического коэффициента в образце керамики PFN, полученное при воздействии теплового потока как на сторону 1 (side 1), так и на сторону 2 (side 2).

Частотные зависимости пироэлектрического сигнала представлены на рис.2.

Распределение поляризации, полученное на основе анализа частотной зависимости пироэлектрического отклика, с использованием методики предложенной в работе [2], представлено на рис. 3.

1. А.В. Блажевич, Е.И. Ситало, И.П. Раевский, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, С.И. Раевская, М.А. Малицкая, И.Н.Захарченко, С.П. Кубрин. Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2013», 2–6 декабря 2013 г., Москва. М.:Энергоатомиздат, 2013, часть 2. – 92-95 с.
2. А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов. Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2010», 23–27 ноября 2010 г., Москва. М.:Энергоатомиздат, 2010, часть 1. – 99-102 с.

МУЛЬТИФЕРРОИКИ СЕМЕЙСТВА $RM_3(BO_3)_4$

Волков Н.В., Гудим И.А., Еремин Е.В., Темеров В.Л.

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: volk@iph.krasn.ru; irinagudim@mail.ru;
eev@iph.krasn.ru; bezm@iph.krasn.ru)

В последнее время повысился интерес к поиску, синтезу и исследованию материалов с сильной связью между магнитными и электрическими свойствами. В этом докладе дается обзор и анализ наиболее важных результатов исследований нового класса мультиферроиков – тригональных редкоземельных оксиборатов $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Lu - La$; $M = Fe, Al, Ga, Sc$).

Изучение этого семейства как мультиферроиков началось в нашем институте с 2000 года и первыми объектами были монокристаллы $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Er-La$) [1,2]. При высокой температуре они имеют нецентросимметричную тригональную структуру с пространственной группой $R32$. При понижении температуры у некоторых из них имеет место структурный переход $R32 \rightarrow P3_121$. В области температур ниже $T_K \sim 800K$ эти кристаллы являются пьезоэлектриками с величиной пьезомодуля $|d_{11}| \sim 10^{-12}$ Кл/Н [3], сравнимой с кварцем.

Ниже температуры Нееля $T_N = 30-40K$ в них происходит антиферромагнитное упорядочение железной подсистемы, а редкоземельная подсистема остается парамагнитной подмагниченной полем f-d-обмена порядка десятков килоэрстед со стороны железной подсистемы. Реализующиеся магнитные структуры зависят от анизотропии редкоземельного иона и могут быть легкоплоскостными или легкоосными, либо испытывать переориентацию индуцируемую температурой или внешним магнитным полем. Специфика их магнитных и магнитоэлектрических свойств обусловлена обменным взаимодействием двух магнитных подсистем с однопозиционным и квазиодномерным распределением магнитоактивных ионов.

Даже в отсутствие внешнего магнитного поля в легкоплоскостных ферроборатах может наблюдаться отличная от нуля спонтанная электрическая поляризация, например, у $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Ho$) $P_a = 60-70$ мкК/м². Предполагается, что причиной этого может быть одноосная анизотропия, наведенная механическими напряжениями [2]. Наибольшая продольная поляризация, индуцируемая внешним магнитным полем, $P_a(H_a) = 500$ мкК/м² (достигает насыщения в поле $H = 10$ кЭ) выявлена у $SmFe_3(BO_3)_4$, а наибольшая поперечная поляризация $P_a(H_b) \approx 2000$ мкК/м² (в поле $H \sim 200$ кЭ и не достигает насыщения) у $NdFe_3(BO_3)_4$ [2].

В случае сильно анизотропных ионов (Pr, Tb, Dy), когда реализуется легкоосная магнитная структура, индуцированный магнитным полем фазовый переход типа спин-флоп также вызывает скачки электрической поляризации, но они не превышают десятка мкК/м². При этом обнаружено, что в $TbFe_3(BO_3)_4$ во внешнем магнитном поле $H_a = 100$ кЭ наблюдается

электрическая поляризация вплоть до комнатной температуры и остается довольно большой ($P_a \approx 20$ мкК/м²) [4]. А недавно обнаружен высокотемпературный магнитоэлектрический эффект в TbAl₃(VO₃)₄ [6], сравнимый с TbFe₃(VO₃)₄. Высокотемпературные особенности алюмо – и ферроборатов тербия связывают с вкладом возбужденных состояний Tb³⁺.

Была обнаружена магнитоэлектрическая поляризация и в парамагнитных тригональных редкоземельных алюмоборатах (Ho,Tm,Er)Al₃(VO₃)₄ [5]. Причем она достигает значений, превышающих ранее измеренные в ферроборатах. Наибольшая поляризация ($P_a \approx 3600$ мкК/м²) наблюдалась в HoAl₃(VO₃)₄.

Дальнейшие исследования таких соединений планируется вести в двух направлениях: как основу элементной базы спутников открытого типа (негерметизированных) и в сторону получения материалов с большой магнитоэлектрической поляризацией в области комнатных температур.

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Кротов С.С., и др. ФНТ **31**, № 8/9, 1059 (2005).
2. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., и др. ФНТ **36**, №6, 640 (2010).
3. Сорокин Б.П., Глушков Д.А., Кодяков А.В., и др. Вестник КрасГУ, сер. Физ-мат. науки, №5, 49 (2004).
4. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., и др. ЖЭТФ **136**, вып. 1, 80 (2009).
5. Liang K.-C., Chaudhury R.P., Lorenz B., et.al. Journal of Physics: Conference Series, **400**, 032046 (2012).
6. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., и др. Изв. РАН. Серия Физическая **78**, №2, 165 (2014).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проекты № 13-02-12442 офи_м2 и № 14-02-00307.

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $TmAl_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$

Волков Н.В.¹, Гудим И.А.¹, Еремин Е.В.¹, Безунов А.И.², Демидов А.А.²

¹*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия*

(E-mail: volk@iph.krasn.ru, bezm@iph.krasn.ru, eev@iph.krasn.ru)

²*Брянский государственный технический университет,
Брянск, 241035, Россия*

(E-mail: begun1412@yandex.ru, demandr@yandex.ru)

Усилившийся в последнее время интерес к боратам $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu; M = Fe, Al, Cr, Sc$) связан с обнаружением в алюмоборате $HoAl_3(BO_3)_4$ гигантского магнитоэлектрического эффекта. Рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация $HoAl_3(BO_3)_4$ в поле 7 Тл достигает $DP_{ab}(B_b) \approx -3600$ мкКл/м² при $T = 3$ К [1] и в разы превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах. Затем в работе [2] удалось обнаружить, что поляризация $HoAl_3(BO_3)_4$ достигает при $T = 5$ К в поле $B = 9$ Т значения $DP_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м², что существенно превышает величину предыдущего рекордного значения из [1]. Вызывает интерес исследование и замещенных составов боратов $RM_{3-x}^{(1)}M_x^{(2)}(BO_3)_4$, поскольку новые возможности варьирования состава обеспечивают еще большее разнообразие наблюдаемых эффектов.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных и магнитоэлектрических свойств представителя нового подкласса боратов – алюмо-скандобората $TmAl_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$.

Монокристаллы $TmAl_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ выращивались из следующего раствора-расплава – 88.6% масс. $[Bi_2Mo_3O_{12} + 2B_2O_3 + 0.5Li_2MoO_4]$ + 11.4% масс. $TmAl_{3-x}Sc_x(BO_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [3]. Температура насыщения этого раствора-расплава $T_{нас} = 973$ С, концентрационная зависимость температуры насыщения $dT_{нас}/dn = 16$ С/масс.%, ширина метастабильной зоны $T_{мет} = 12$ С. Используя режим на затравках были получены кристаллы размером 4-6 мм. Магнитные свойства были исследованы с помощью РРМС-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 2-300 К и магнитных полях до 9 Тл. Магнитоэлектрические исследования проведены путем измерения заряда между двумя контактами, приложенными к противоположным сторонам плоскопараллельной пластинки, электрометром Keithley 6517В.

При расчетах использовался теоретический подход, который успешно применялся при исследовании термодинамических свойств изоструктурных соединений: $HoAl_3(BO_3)_4$ [2], $HoGa_3(BO_3)_4$ [4] и $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ [5]. Для определения параметров кристаллического поля были использованы экспериментальные кривые восприимчивости $\chi_{c,\wedge c}(T)$, намагниченности $M_{c,\wedge c}(B)$ и имеющаяся информация о структуре основного мультиплета иона Tm^{3+} .

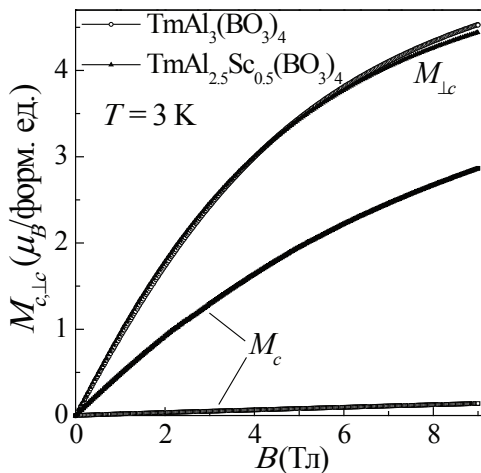


Рис. 1. Кривые намагничивания $M_{c, \perp c}(B)$ $\text{TmAl}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5$) при $T = 3$ К.

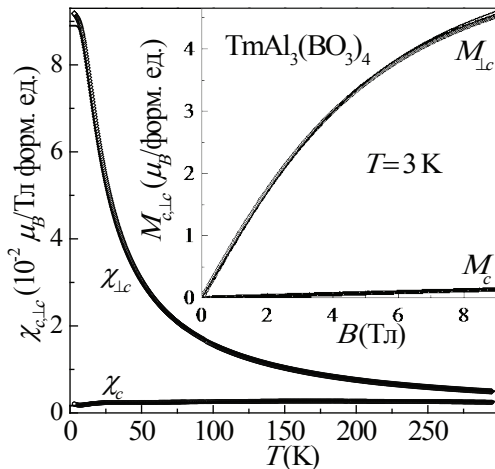


Рис. 2. Зависимости $\chi_{c, \perp c}(T)$ $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл и кривые $M_{c, \perp c}(B)$ (вставка).

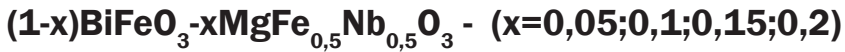
Из сравнения кривых намагничивания $\text{TmAl}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5$) (рис. 1) видно, что небольшое замещение ($x = 0.5$) ионов Al на ионы Sc практически не сказывается на характере намагничивания в базисной плоскости. В тоже время замещение приводит к сильному увеличению намагниченности вдоль тригональной оси $M_c(B)$. Это позволяет сделать вывод о существенном влиянии на магнитные свойства $\text{TmAl}_{3-x}\text{Sc}_x(\text{BO}_3)_4$ изменившегося (вследствие замещения Al на Sc) кристаллического поля, которое формирует электронную структуру иона Tm^{3+} (его спектр и волновые функции) и ответственно за анизотропию магнитных свойств.

На рис. 2 приведены полученные результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными кривыми для $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Видно хорошее описание кривых $\chi_{c, \perp c}(T)$ и $M_{c, \perp c}(B)$. Для $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ установлено отличие низкотемпературного участка ($T < 50$ К) кривой $\chi_c(T)$ измеренной нами и кривой $\chi_c(T)$ из работы [6].

1. Liang K.-C., Chaudhury R. P. et al. Phys. Rev. B, **83**, 180417 (2011).
2. Бегунов А. И., Демидов А. А. и др. Письма в ЖЭТФ, **97**, 611 (2013).
3. Temerov V. L., Sokolov A. E. et al., Crystall. Rep., **53**, 1157 (2008).
4. Волков Н. В., Гудим И. А., и др., Письма в ЖЭТФ, **99**, 72 (2014).
5. Демидов А. А., Гудим И. А., Еремин Е. В. ЖЭТФ, **141**, 294 (2012).
6. Chaudhury R. P., Lorenz B., et al., Phys. Rev. B, **81**, 220 (2010).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-02-12442 офи_м2.

МАГНИТНЫЙ ОТКЛИК И МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ



Гриднев С.А.¹, Камынин А.А.², Леонов В.А.³

Воронежский государственный технический университет, 394026, Россия
(E-mail: ¹s_gridnev@mail.ru, ²silentcurve@gmail.com, ³myadvantage@mail.ru)

Сегнетомагнетики являются перспективными и многообещающими материалами. Однако, большинство из них обладает магнитоэлектрическими свойствами, лишь при низких температурах. Достаточно хорошо изученным среди этих материалов является BiFeO_3 (BF), обладающий высокими значениями температур Кюри и Нееля [1]. Тем не менее, главным недостатком BF является слабый магнитный отклик, связанный с пространственно модулированной структурой (спиновой циклоидой) [2]. Одним из способов устранения этого недостатка является легирование BF, а также получение твердых растворов (ТР) на его основе [3]. Поэтому целью данной работы являлось получение и исследование магнитных свойств керамических ТР $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{MgFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{BF}-x\text{MFN}$), где $x=0,05;0,1;0,15;0,2$.

Анализ зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля, представленной на рис. 1, позволяет сделать вывод о том, что добавка MFN приводит к появлению нелинейного магнитного отклика, величина которого растет с увеличением содержания MFN в твердом растворе. Данный результат может свидетельствовать о нарушении пространственно модулированной структуры и возникновении объемного магнитного момента.

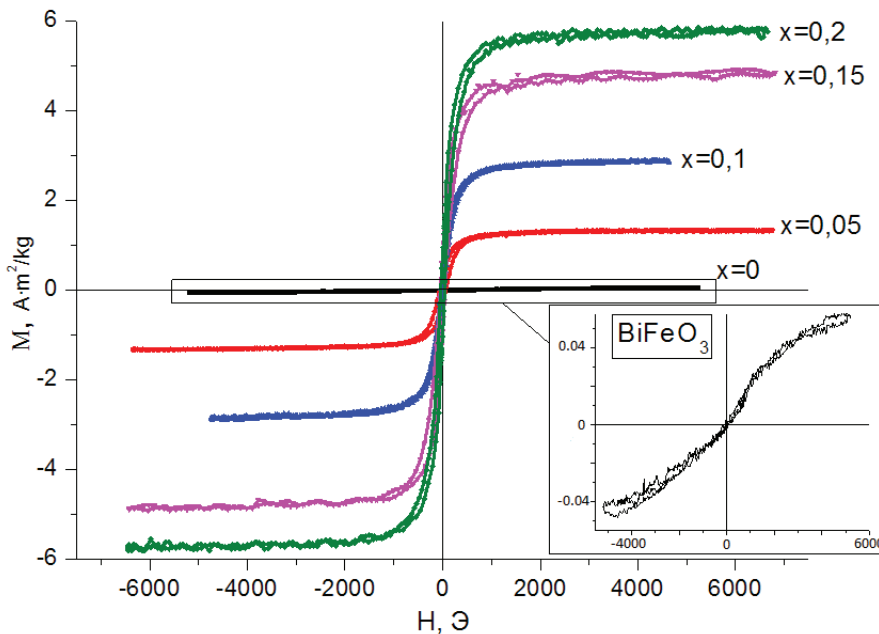


Рис. 1. Зависимость магнитного момента от внешнего магнитного поля в MFN-BF при разной добавке хMF.

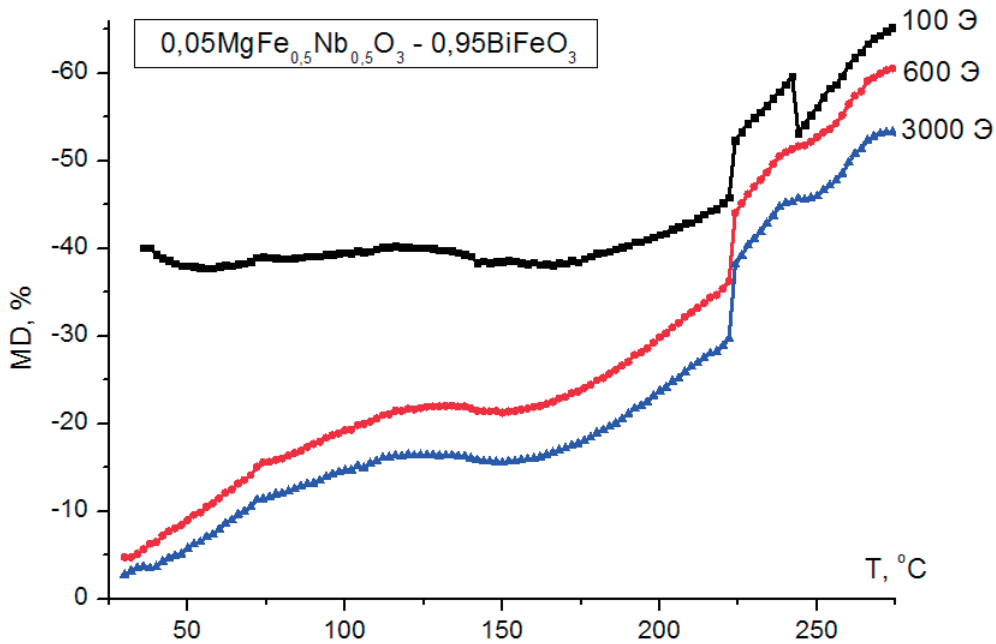


Рис. 2. Температурная зависимость магнитоэлектрического коэффициента при разном значении внешнего магнитного поля.

Из представленной на рис. 2 температурной зависимости магнитоэлектрического коэффициента MD, видно, что MD имеет довольно большие значения. Отметим, что скачки на этой зависимости вблизи 250 °C идентичны скачкам, наблюдающимся на зависимостях диэлектрических свойств от температуры в окрестности магнитного фазового перехода. Можно предположить, что наличие MD эффекта ниже температуры перехода связано с магнитоэлектрической связью, а выше – с магнитным моментом, возникающим в сегнетоэлектрических доменных границах в результате протекания замкнутых круговых токов при переключении поляризации.

1. Kornev I. A., Lisenkov S., Haumont R., Dkhil B., Bellaiche L. Phys. Rev. Lett., **99**, 227602 (2007).
2. Звездин А. К., Пятаков А. П. УФН, **179**, 897 (2009).
3. Троянчук И. О., Мантыцкая О. С., Чобот А. Н., Терешко Н. В. ФТТ, **51**, вып. 10, 1984 (2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00663).

СПИН-РЕШЕТОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРИМАГНИТНЫХ ЛЮДВИГИТАХ $Mn_{3-x}M_xVO_5$ (M=Cu, Ni)

Колесникова Е.М., Еремин Е.В., Волков Н.В., Безматерных Л.Н.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: ekoles@iph.krasn.ru)*

При поиске материалов с существенной зависимостью электрического состояния от внешнего магнитного поля (магнитоэлектрических мультиферроиков) раствор-расплавным методом выращены монокристаллы новых Mn-гетеровалентных оксидов со структурой людвигита $Mn_{2-x}^{2+}Cu_xMn^{3+}VO_5$ и $Mn_{2-x}^{2+}Ni_xMn^{3+}VO_5$. Характерная особенность этой структуры – квазидвумерное распределение магнитных катионов. При этом спин-орбитальная связь у катионов Cu^{2+} значительно слабее, чем у Ni^{2+} .

На основе измеренных температурно-полевых и ориентационных зависимостей намагниченности даётся магнитная характеристика выращенных монокристаллов и анализируется связь особенностей магнитных фазовых переходов со спин-решеточными взаимодействиями.

Магнитные измерения выполнены в широком температурном интервале ($T=2\div 300$ K), в полях $H=0.1\div 80$ кЭ, ориентированных или параллельно, или перпендикулярно кристаллографической оси c , совпадающей с направлением наиболее плотной упаковки.

Установлено, что Mn-Cu монокристаллы с $x=1.5$ и Mn-Ni монокристаллы с $x=0.5$ с понижением температуры переходят из парамагнитного состояния в ферримагнитное с упорядочением моментов в плоскости $\perp c$ при температурах $T_N^{(1)} = 91$ K и $T_N^{(1)} = 82$ K, соответственно.

В первом из них антиферромагнитное взаимодействие и магнитная анизотропия (соответственно анизотропия спин-решеточных взаимодействий) значительно слабее. Последнее определяется, главным образом,

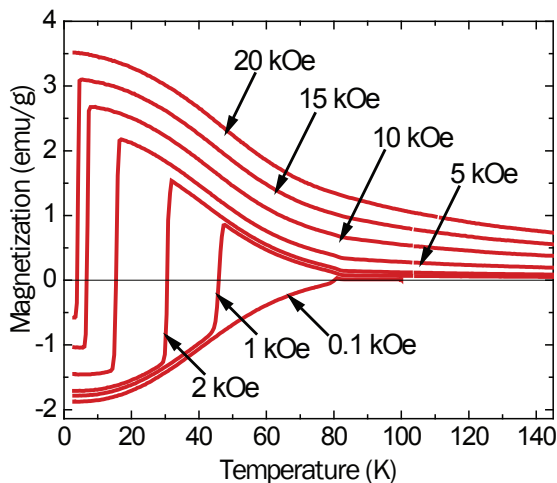


Рис.1 Температурные зависимости намагниченности монокристалла $Mn_{2.5}Ni_{0.5}VO_5$, полученные в режиме ZFC ($H_{\perp c}$)

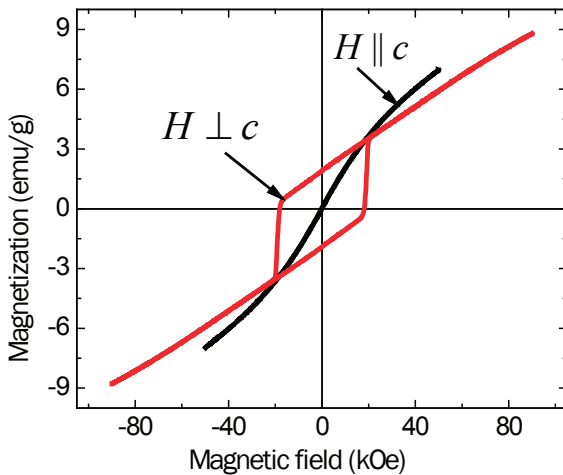


Рис.2 Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Mn}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{BO}_5$ ($T=3$ K)

сильной спин-орбитальной связью катионов Ni^{2+} , в то время как за первое ответственно сильное разбавление Mn^{2+} – подсистемы катионами Cu^{2+} .

В обоих монокристаллах обнаружен нетривиальный магнитный фазовый переход после охлаждения в нулевом поле (ZFC). С включением умеренного поля образец переходит в состояние с намагниченностью навстречу полю. С повышением температуры происходит спиновая переориентация и намагниченность меняет знак. Для слабоанизотропного Cu-содержащего людвигита такой переход наблюдается при обеих ориентациях поля, а для сильноанизотропного Ni-содержащего людвигита только при $H \perp c$ (Рис. 1).

В больших полях таких переходов нет. Другой важный факт для сильноанизотропного Ni-содержащего людвигита – зависимость магнитной анизотропии от приложенного поля H_c с переориентацией легкого направления (Рис. 2).

Магнитный фазовый переход в состояние с отрицательной намагниченностью интерпретируется в рамках модели, включающей две антиферромагнитно взаимодействующие ферромагнитные подсистемы с различными спин-решеточными связями и временами релаксации [1].

Вопросы о микромеханизмах таких переходов и, особенно, о возможной сопутствующей им электрической поляризации будут одними из главных на следующем этапе исследований.

1. Kageyama H., Khomskii D. I., Levitin R. Z., Vasil'ev A. N. Phys. Rev. B., **67**, 224422 (2003).

ПРОЯВЛЕНИЕ МАГНИТОУПРУГИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОВ ХАНТИТОВ.

Крылов А.С., Софронова С.Н., Гудим И.А., Втюрин А.Н.

*Институт физики им.Киренского СО РАН,
Красноярск, 690036, Россия (E-mail: shusy@iph.krasn.ru)*

Кристаллы семейства редкоземельных ферроборатов ($\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$, – редкоземельный атом) в последние годы привлекли значительное внимание исследователей. Бораты со структурой хантита благодаря удачному сочетанию высоких физических характеристик и химической стабильности достаточно давно применяются в качестве элементов оптических и опто-электронных устройств, в частности, для сложения и умножения частоты лазерного излучения. Кроме того, в них наблюдается довольно необычный структурный фазовый переход между неполярными фазами тригональной сингонии (из высокотемпературной $R32$ ($Z=1$) в низкотемпературную $R3_221$ ($Z=3$), а введение в структуру двух магнитных ионов различного типа ($3d$ и $3f$) приводит к появлению магнитного порядка при низких температурах [1]. Сосуществование структурного и магнитного параметров порядка может открыть новые возможности для управления их физическими характеристиками.

Взаимодействие структурного и магнитного параметров порядка, очевидно, должно отражаться на динамике решетки кристалла, что может наблюдаться в его колебательном спектре. В связи с этим в данной работе мы исследовали спектры комбинационного рассеяния (КР) света в области структурного и магнитного фазового перехода в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и твердом растворе $(\text{Ho-Nd})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Мы предполагаем, что при температурах ниже температуры Нееля, в твердых растворах $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ за счет увеличения параметров ячейки магнитоупругие взаимодействия приводят к большим смещениям ионов кислорода, чем в чистом $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, что и приводит к появлению дополнительных линий в спектрах комбинационного рассеяния и быстрому росту их интенсивности с увеличением магнитного порядка.

Таким образом, в работе впервые наблюдалась значительная модификация спектра КР на колебаниях решетки при возникновении магнитного порядка в твердом растворе $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ на основе кристаллов ферроборатов редкоземельных элементов.

1. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al. J. Solid State Chem. 172, 438 (2003).

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР СО СВОЙСТВАМИ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК BSTO

Семенов А.А.¹, Дедык А.И.¹, Мильников И.Л.¹, Пахомов О.В.²,
Богачев Ю.В.¹, Князев М.Н.¹, Павлова Ю.В.¹, Белявский П.Ю.¹

¹Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, 197376, Россия (E-mail: mylnikov.il@gmail.com)

²Национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101, Россия (E-mail: oleg.cryogenics@gmail.com)

Приводятся результаты исследований диэлектрических, магнитных и структурных свойств пленок с мультиферроидными свойствами. В работе исследованы два способа получения материалов со свойствами мультиферроиков:

- 1) формирование многослойных структур содержащих пленки сегнетоэлектриков и ферромагнетиков [1];
- 2) введение в сегнетоэлектрик магнитных элементов в концентрациях, достаточных для возникновения магнитных свойств в композитном материале [2].

В ходе работы были получены многослойные пленочные структуры, например Cu-Cr/BSTO/YIG/GGG (1 способ). В качестве подложек использовались ферриты из железиттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) и галлий-гадолиниевого граната (GGG), а также сапфир (a – Al_2O_3 ; s), алюминат лантана (LAO), поликор. Пленки BSTO ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$; $x = 0,5 - 0,77$) и YIG наносились методом ВЧ магнетронного распыления. Для реализации второго способа получения мультиферроиков в пленки BSTO ($x = 0,5 - 0,6$) вводился Mn в концентрации (0 – 20 вес.%).

Измерения ВФХ $C(U)$ в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле с напряженностью $H \sim 2000$ Э, зависимостей $tg\delta(U)$ и температурных зависимостей емкости $C(T)$ планарных конденсаторных структур проводились на частотах 1 МГц и $f = 29,7$ ГГц. Дополнительно проводились аналитические исследования с помощью РДА, РФС и ЭПР.

Результаты РФС и РДА позволили сделать вывод, что при получении структур первого типа отсутствует взаимное влияние компонент пленок BSTO и YIG, а наименьшие напряжения возникают в пленках BSTO, выращенных на подложках поликора и YIG.

В структурах второго типа с помощью ЭПР (рис.1) показано, что марганец проявляет себя в пленках BSTO как магнитный ион Mn^{+2} . Занимая позиции Ti^{+4} , он приводит к возникновению напряжений растяжения в кристаллической решетке, которые являются предпочтительными с точки зрения значений ϵ и $tg\delta$ пленок BSTO.

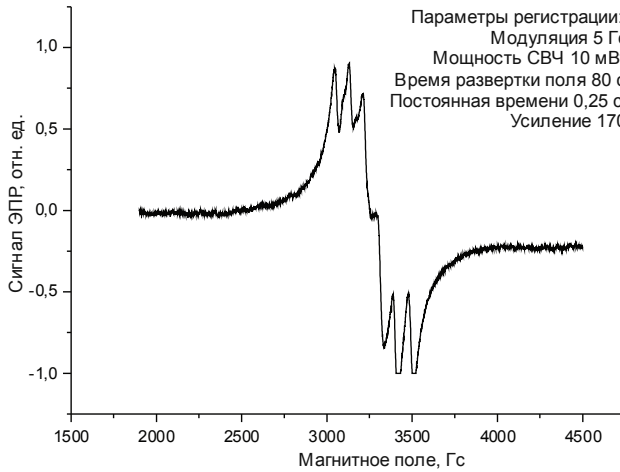


Рис. 1. Спектр ЭПР для образца BSTO с 15 вес.% Mn

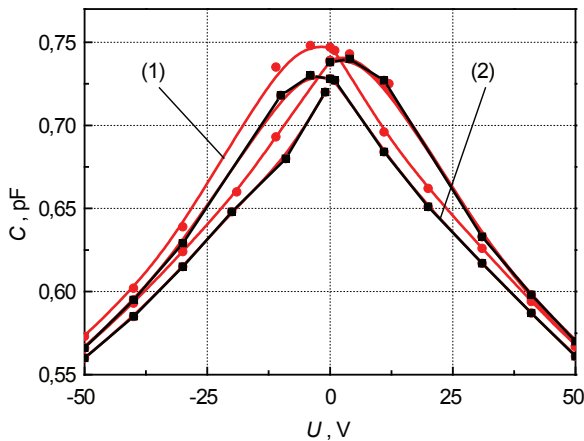


Рис. 2. ВФХ структуры Cu-Cr/BSTO/GGG в отсутствии магнитного поля (1) и при напряженности магнитного поля 1570 Э (2).

Рис.2 иллюстрирует изменение ВФХ структуры второго типа с концентрацией Mn 15 вес.% при воздействии магнитного поля напряженностью $H = 1570$ Э. При меньших концентрациях Mn влияние магнитного поля на ВФХ структур не наблюдалось.

Таким образом, экспериментально показано, что связь между электрической и магнитной подсистемами (магнитоэлектрический эффект) дает возможность изменять электрические свойства с помощью магнитного поля как для слоистых структур Cu-Cr/BSTO/YIG/GGG, так и для структур Cu-Cr/BSTO/a – Al_2O_3 с большим содержанием магнитных ионов Mn (15 вес.%). Показана принципиальная возможность создания перестраиваемых мультиферроидных структур.

1. Srinivasan G., Dong S., Viehland D., Bichurin M., Nan C. J. Appl.Phys., **103**, 031101 (2008).
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Краиник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур Н.С. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. (1971) – с.405.

ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КЕРАМИКЕ 0.70BFO-0.30PFN

Павленко А.В.^{1,2}, Турик А.В.³, Резниченко Л.А.¹, Марков А.В.^{1,3}

¹Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (e-mail: ilich001@yandex.ru)

²Южный научный центр Российской академии наук Ростов-на-Дону,
344006, Россия (e-mail: AntVPR@mail.ru)

³Физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344000, Россия (e-mail: turik@sfedu.ru)

Твердые растворы (ТР) системы $(1-x)\text{BiFeO}_3(\text{BFO}) - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3(\text{PFN})$, крайними компонентами которой являются высокотемпературные мультиферроики, представляют интерес как компоненты функциональных материалов, работа которых основана на магнитоэлектрическом и магнитодиэлектрическом взаимодействиях. Однако анализ библиографических данных показал, что к настоящему времени даже диэлектрические характеристики этих ТР в широком диапазоне температур изучены недостаточно, сведения о фазовых превращениях в системе весьма противоречивы, а данных о магнитодиэлектрических взаимодействиях и пьезоэлектрической активности практически нет. Эти обстоятельства и перспективность рассматриваемых ТР (особенно в окрестности $x = 0.30 \div 0.40$ [1]), делает актуальным восполнение указанных пробелов, что и стало целью настоящей работы.

Объект исследования – ТР состава 0.70BFO-0.30PFN. Определение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне температур (300÷1000) К и частот ($10 \div 1.2 \cdot 10^3$) кГц и исследование магнитодиэлектрического эффекта (МДЭ) в постоянном магнитном поле с индукцией $B = (0 \div 0.86)$ Тл производили на измерительных стендах на базе LCR-метра Agilen E4980 А. Расчет электрофизических характеристик поляризованных образцов $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{ij} – пьезомодулей, K_p – коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, Q_m – механической добротности осуществляли в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

Рентгенографически установлено образование беспримесной керамики, имеющей при комнатной температуре ромбоэдрическую структуру. На рисунке приведены зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ и $(\epsilon/\epsilon_0)^{-1}(T)$ ТР 0.70BFO-0.30PFN. С ростом температуры наблюдается монотонный рост ϵ/ϵ_0 в интервале (300 ÷ 540) К и формирование в окрестности магнитного фазового перехода (ФП) (при $T_N \sim (540 \div 580)$ К [1]) аномалий (изменение скорости возрастания ϵ/ϵ_0), обусловленных, скорее всего, магнитодиэлектрическим вза-

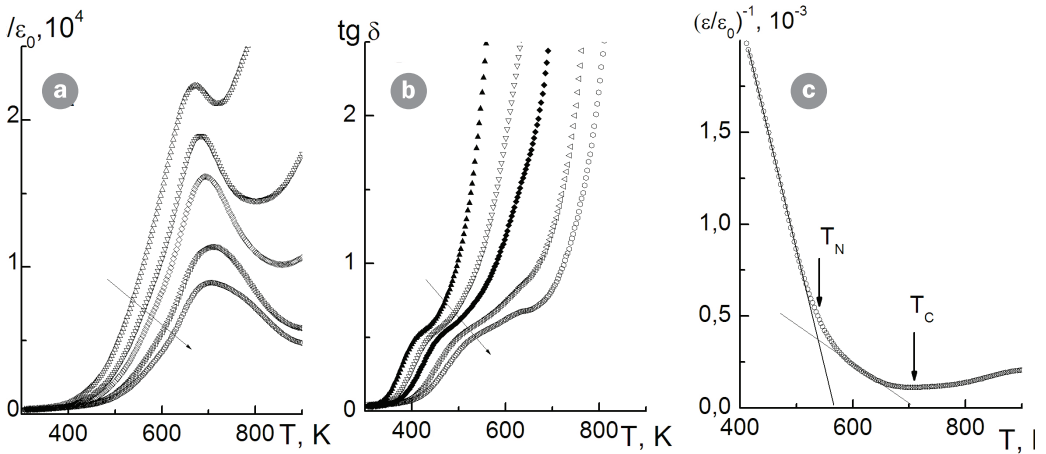


Рис. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (a), $\text{tg } \delta(T)$ (b) и $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ (c) керамики $0.70\text{BFO}_3-0.30\text{PFN}$ на частотах $f = 12, 50, 120, 500$ и 1000 кГц. Стрелками указано направление роста f .

имодействием, что имело место также в PFN и BFO [2]. Дальнейшее увеличение температуры приводит к формированию при $T \sim (680 \div 740)$ К на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ максимумов, сдвигающихся в область высоких температур при повышении частоты, связанных с сегнето-параэлектрическим (СЭ-ПЭ) ФП, характер которого свойствен СЭ-релаксорам. Последнее может быть обусловлено неупорядоченным распределением катионов Bi^{3+} , Pb^{2+} по А-, и Fe^{3+} , Nb^{5+} – по В-позициям, а также процессами восстановления Nb при высоких температурах. Аналогичные закономерности прослеживаются и в случае $\text{tg } \delta(T)$, однако достаточно резкий рост $\text{tg } \delta$ при $T > 500$ К, обусловленный увеличением электропроводности объекта, приводит к возникновению в области СЭ-ПЭ ФП лишь слабовыраженных максимумов.

Наличие в объекте, согласно [3], слабого ферромагнетизма позволяло ожидать существенного влияния на пьезодиэлектрические характеристики материала магнитного поля. Однако, измерения МДЭ в неполяризованных керамиках при $B = 0 \div 0.86$ Тл не выявили влияния последнего на $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\text{tg } \delta$. Фиксировать незначительный МДЭ удалось только в поляризованных образцах в окрестности частот механического резонанса (МДЭ не превышал ~ 0.6 %), для которых при комнатной температуре были измерены следующие параметры: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 320$, $|d_{31}| = 10$ пКл/Н, $d_{33} = 20$ пКл/Н, $K_p = 0.10$, $Q_m = 380$.

1. Павленко А.В. Автореф. дисс.... к. ф.-м. н. Нальчик: КБГУ. 2012. 22 с.
2. Павленко А.В., Шевцова С.И., Козаков А.Т., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Изв. РАН. Сер. физ. Т. 76. № 7. С. 889-892 (2012).
3. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. ЖЭТФ, Т. 134, В. 2, С. 291-297 (2008).

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Гусев А.А.¹, Раевский И.П.², Аввакумов Е.Г.¹, Исупов В.П.¹,
Титов В.В.², Кубрин С.П.², Раевская С.И.², Сташенко В.В.²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630128, Россия, (E-mail: gusev@solid.nsc.ru)

²НИИ физики и физический факультет
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: igorraevsky@gmail.com)

Исследованы свойства феррониобата свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), полученного с помощью механоактивации смесей исходных оксидов или смеси оксида свинца и предварительно синтезированного FeNbO_4 . Прослежено изменение фазового состава смесей, параметров решетки, размеров и микродеформаций блоков когерентного рассеяния рентгеновских лучей в зависимости от режимов механической активации и последующей термической обработки. Показано, что использование вместо обычных вибротельных высоконапряженной планетарно-центробежной мельницы АГО-2 позволяет уменьшить время синтеза PFN при комнатной температуре с 20-30 часов до 15 минут.

Несмотря на то, что за счет механоактивации удастся снизить оптимальную температуру спекания керамики PFN более чем на 100 градусов (с 1120 °С до 1000 °С), проводимость керамики остается высокой, что не дает возможности прикладывать к ней сильные электрические поля, необходимые для эффективной поляризации. Показано, что как и в случае обычного синтеза, можно значительно снизить проводимость керамики PFN путем добавления в исходную шихту карбоната лития.

Установлено, что с помощью механоактивации можно в широких пределах изменять температуру магнитного фазового перехода в порошках и керамике PFN. В частности достигнуто повышение температуры магнитного фазового перехода до 200-240 К, что на 50-90 К выше, чем наблюдалось до сих пор в монокристаллах, керамиках и порошках PFN. Этот эффект предположительно связан с изменением степени кластеризации железа в PFN [1] вследствие механоактивации.

1. Raevski I. P., Kubrin S. P., Raevskaya S. I., Sarychev D. A., Prosandeev S. A., Malitskaya M. A. Phys. Rev. B, **85**, 224412 (2012).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-00869_a и 12-08-00887_a)

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В КЕРАМИКЕ Sm:BiFeO_3

Турьгин А.П.¹, Аликин Д.О.¹, Протасов К.И.¹, Walker J.B.^{3,4}, Sorrell C.C.³, Rojas T.⁴, Valanoor N.³, Шур В.Я.¹, Холкин А.Л.¹

¹Лаборатория НАНОФЕР, Институт естественных наук УрФУ, Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: antonturygin@mail.ru)

²Dept. of Materials and Ceramics Eng. & CICECO, University of Aveiro, Portugal

³School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Australia

⁴Jožef Stefan Institute, Electronic Ceramic Department, Slovenia

Сегнетоэлектрическая доменная структура и локальное переключение поляризации исследовались в легированном самарием мультиферроике BiFeO_3 (Sm:BiFeO_3) методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Sm:BiFeO_3 представляет собой бессвинцовый мультиферроик с отличными пьезоэлектрическими свойствами [1]. Исследовались объёмные керамические образцы, изготовленные как твёрдый расплав и с помощью механохимической активации. Средний размер зерен в механо-химически активированном образце составил от 0,3 до 3 мкм, в неактивированном – от 1,2 до 6 мкм.

Для исследования доменной структуры использовался метод сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО), реализованный на базе зондовой НаноЛаборатории NTEGRA Aura, NT-MDT. Для измерений к проводящему кремниевому зонду прикладывалось переменное модулирующее напряжение амплитудой 5-10 В на частоте, близкой к резонансной.

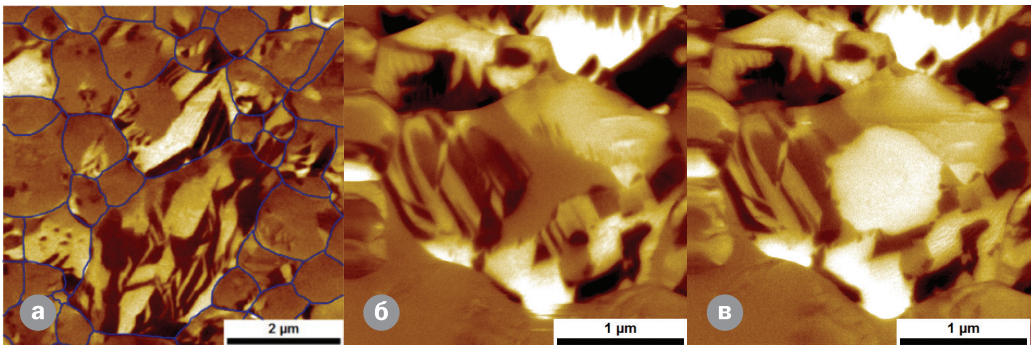


Рис. 1. СМПО изображения доменной структуры в керамике Sm:BiFeO_3 :

- а) с обозначенными границами зерен,
- б) до переключения поляризации,
- в) после приложения прямоугольного импульса 20 В, 10 с, в центре зерна.

В исследованных образцах были выявлены три типа доменов, различающихся средним значением сигнала СМПО (рис. 1а): “темные”, “серые” и “светлые”. Средний размер доменов, полученный расчётом корреляционной длины из полученных изображений, составил около 430 нм для неактивированных образцов и 200 нм – для активированных. В крупных доменах были обнаружены изолированные нанодомены размерами менее 50 нм. СМПО сигнал в нанодоменах был заметно сильнее, чем в «крупных» доменах.

Приложение прямоугольных импульсов к проводящему зонду СЗМ позволяло производить обратимое локальное переключение поляризации из темного доменного состояния в светлое (Рис.1б,в). Приложение электрического поля не изменяло значение сигнала в сером доменном состоянии или приводило к переключению в темное или светлое. Полученные индуцированные состояния оказались нестабильными и медленно релаксировали к исходному в течение десятков минут.

Сопоставление полученных методами СЗМ результатов с макроскопическими измерениями подтвердило модель роста керамик с формированием трёх фаз: полярной орторомбической фазы с симметрией $R3c$, неполярной орторомбической фазы с симметрией P_{nma} и анти-полярной фазы с симметрией P_{bam} [2]. Показано также, что использование механохимической активации для приготовления керамики, в отличие от случая твёрдого расплава, приводит к сосуществованию фаз в отдельных зёрнах.

1. Aksel E. & Jones J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators, Sensors, **10**, 1935 (2010).
2. Khomchenko V.A., Paixão J.A., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO_3 , Scripta Materialia, **62**, 238 (2010)

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а) и РФФИ (13-02-01391-а).

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

СЕКЦИЯ 7

устные доклады

ЭВОЛЮЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С НЕОДНОРОДНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОБЪЁМНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Аликин Д.О., Пряхина В.И., Палицын И.С.,
Беседина Н.А., Негашиев С.А., Шур В.Я.

Лаборатория сегнетоэлектриков, институт естественных наук УрФУ,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: denis.alikin@urfu.ru)

В работе показано, что неоднородная модификация проводимости путём отжига в вакууме и облучения низкоэнергетичными ионами позволяет реализовать переключение поляризации в объёме сегнетоэлектрических кристаллов с образованием заряженных доменных стенок (ЗДС) [1,2].

Известно, что объёмная проводимость кристаллов ниобата лития может быть существенно увеличена за счёт аут-диффузии кислорода при отжиге в вакууме при температурах более 600°C и в результате облучения низкоэнергетичными ускоренными ионами [3]. Для измерения пространственного распределения переключающего электрического поля в объёме кристалла использовался интерференционный метод. Для *in situ* изучения эволюции доменной структуры и измерения токов переключения поляризации использовалась экспериментальная установка на базе оптического микроскопа Carl Zeiss LMA-10. Переключение поляризации осуществлялось приложением импульсов растущего электрического поля при помощи жидких электродов (насыщенный водный раствор LiCl).

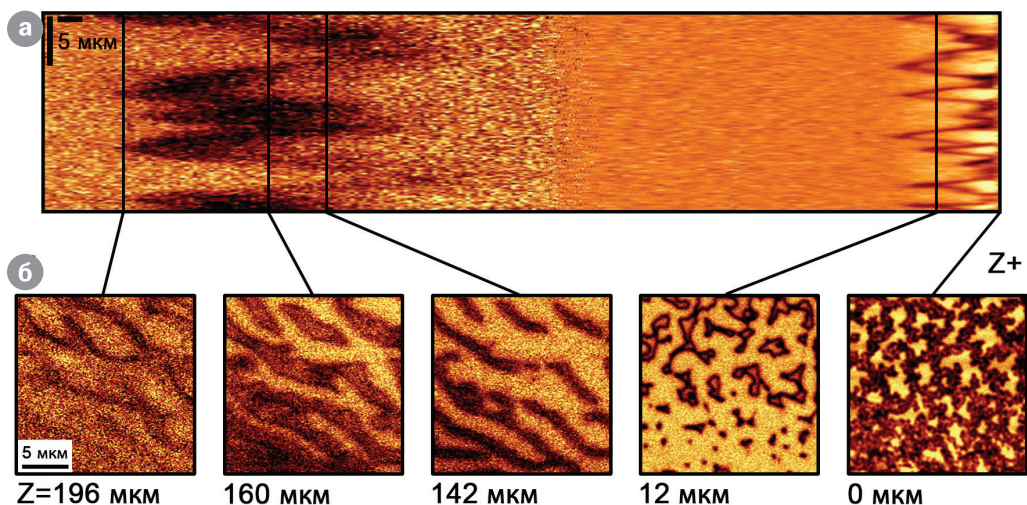


Рис. 1. Доменная структура с заряженной доменной стенкой в монокристалле LN, модифицированном отжигом в вакууме (850 °С, 15 мин):

- а) YZ сечение,
- б) XY сечения на разной глубине от Z+ полярной поверхности. КМКР изображения.

Для визуализации статической доменной структуры использовались: поляризационная оптическая микроскопия (Olympus BX-51), микроскопия пьезоэлектрического отклика (NanoLaboratory NTEGRA Aura) и конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР) (NanoLaboratory NTEGRA Spectra).

Показано, что эволюция доменной структуры в кристалле с неоднородной проводимостью сопровождается ростом областей с ЗДС. Повышенная проводимость в поверхностном слое приводит к росту доменов преимущественно за счёт генерации ступеней в объёме кристалла. Анализ статических изображений доменной структуры в объёме при помощи конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния [4] позволил выявить различие механизмов формирования ЗДС вблизи разных полярных поверхностей (Рис. 1). Анализ последовательности *in situ* изображений позволил определить скорость бокового движения доменных стенок и характерные времена переключения поляризации.

1. Shur V.Ya., Alikin D.O., Ievlev A.V., Dolbilov M.A., Sarmanova M.F., and Gavrilov N.V., Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control (TUFFC), **30**, 1934 (2012).
2. Pryakhina V.I., Shur V.Ya., Alikin D.O., and Negashev S.A., Ferroelectrics, **439**, 20 (2012).
3. Bordui P. F., Jundt D.H., Standifer E.M., Norwood R.G., Sawin R.L., and Galipeau J.D., J. Appl. Phys. **85**, 3766 (1999).
4. Shur V.Ya., Nebogatikov M.S., Alikin D.O., Zelenovskiy P.S., Sarmanova M.F., Ievlev A.V., Mingaliev E.A., Kuznetsov D.K., J. Appl. Phys., **110**, 052013 (2011).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ, грантов РФФИ (13-02-01391-а), РФФИ и правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ ДОМЕНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Шур В.Я.^{1,2}, Ахматханов А.Р.^{1,2}, Чезганов Д.С.¹, Лобов А.И.¹,
Батури И.С.^{1,2}, Смирнов М.М.¹

¹Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: dmit.chezganov@gmail.com)

²ООО «Лабфер», Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: vladimir.shur@urfu.ru)

Температурная зависимость формы изолированного домена и изменения формы после слияния доменов исследованы при переключении поляризации в однородном электрическом поле в монокристаллах танталата лития конгруэнтного (CLT) и стехиометрического состава (SLT) в диапазоне от комнатной температуры до 250°C. Полученные результаты проанализированы в рамках кинетического подхода [1].

Переключение поляризации производилось одиночным импульсом электрического поля. Электроды (100 нм, Cr) были напылены на полярные поверхности. Для выявления статической доменной структуры использовалось селективное химическое травление плавиковой кислотой. Рельеф травления визуализировался методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

В CLT обнаружено изменение формы растущих доменов с возрастанием температуры от треугольной с X-ориентированными стенками (3X) к круглой через промежуточную шестиугольную форму с X-стенками (6X). Изменение формы отнесено за счет увеличения относительного вклада изотропной ионной проводимости [2]. Этот процесс приводит к увеличению роли стохастической генерации элементарных ступеней на доменной стенке и к увеличению эффективности экранирования деполяризующего поля. Было показано, что X-ориентация доменных стенок в CLT при температурах ниже 190°C приводит к их непрерывному движению и независи-

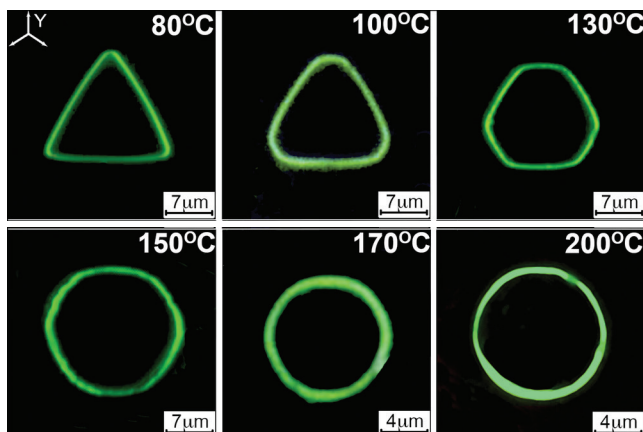


Рис.1. Температурная зависимость формы изолированных доменов в CLT.

мому росту растущих доменов после слияния в отличие скачкообразного движения доменных стенок и восстановления исходной формы доменов в SLT и ниобате лития с Y-ориентированными стенками [3].

Компьютерное моделирование роста изолированных доменов с учетом вклада механизмов детерминированного и стохастического зародышеобразования и неполного экранирования деполяризующего поля было успешно использовано для объяснения изменения формы доменов с увеличением температуры. Полученные результаты подтвердили применимость кинетического подхода для объяснения формы доменов.

1. Shur V. Ya., J. Mat. Science, **41**, 199 (2006).
2. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Chezganov D. S., Baturin I. S., and Smirnov M. M., Appl. Phys. Lett., **103**, 242903 (2013).
3. Shur V. Ya., Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications, Ed. by Ye Zuo-Guang. (2008) – PP. 622-669.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при частичной поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а), РФФИ (13-02-01391-а, 14-02-01160-а, 14-02-31255-мол_а, 14-02-31864-мол_а), гранта ООО «Оптэк» и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ЭФФЕКТ УСТАЛОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ «ЗАМОРОЖЕННЫХ» ДОМЕНОВ

Ахматханов А.Р.^{1,2}, Шур В.Я.^{1,2}, Батулин И.С.^{1,2}

¹Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Россия
(E-mail: andrey.akhmatkhanov@urfu.ru)

²ООО «Лабфер», Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: shur@labfer.ru)

В работе представлена модель эффекта усталости (уменьшение переключаемого заряда при циклическом переключении поляризации), вызванного ростом области, занятой «замороженными» доменами с заряженными доменными стенками. Модель основана на экспериментально обнаруженном образовании и росте доменов с заряженными доменными стенками при переключении в диапазоне полей, меньших порогового поля для обычного переключения [1]. Обсуждается влияние формы и частоты переключающих импульсов на процесс усталости.

Экспериментальная проверка предложенной модели проводилась в одноосном монокристалле стехиометрического танталата лития, полученного методом газотранспортного равновесия (VTE-LT) и обладающим рекордно низким значением коэрцитивного поля. С помощью анализа изображений доменной структуры, полученных методами оптической микроскопии и сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния, выявлено образование заряженных доменных стенок при циклическом переключении (Рис. 1). Обнаруженное равенство доли непереключаемого заряда и доли площади, занятой замороженными доменами, подтверждает предложенную модель [2].

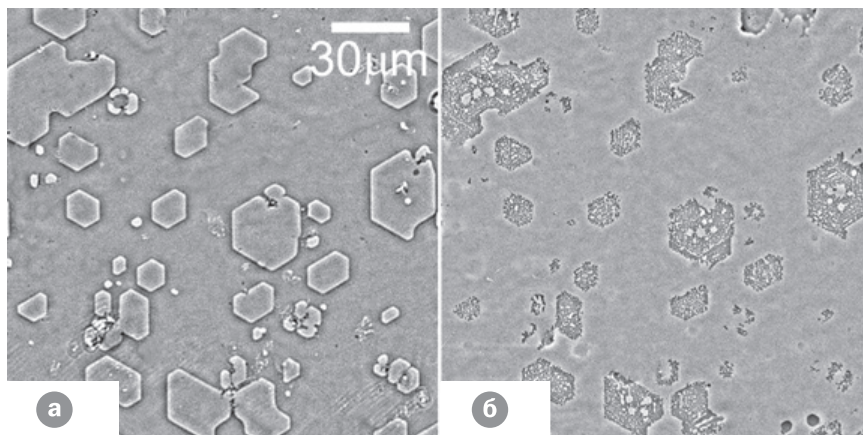


Рис. 1 Доменная структура, выявленная методом селективного химического травления (а) Z+ и (б) Z – полярных поверхностей, после 10^3 циклов переключения. Оптическая микроскопия, фазовый контраст.

Зависимость доли переключенного заряда от количества циклов переключения была проанализирована с использованием формулы Колмогорова-Аврами, модифицированной для переключения в ограниченном объеме [3]. Полученное отсутствие зависимости скорости процесса усталости от частоты при переключении прямоугольными импульсами и частотная зависимость при использовании треугольных импульсов была объяснена в рамках предложенной модели.

1. Shur V. Ya., Rumyantsev E. L., Nikolaeva E. V., Shishkin E. I., Appl. Phys. Lett. **77**, 3636 (2000).
2. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S., J. Appl. Phys. **111**, 124111 (2012).
3. Shur V. Ya., Rumyantsev E. L., Makarov S. D., J. Appl. Phys. **84**, 445 (1998).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования "Современные Нанотехнологии" УрФУ. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ и Правительства свердловской области (Грант 13-02-96041-р-Урал-а), РФФИ (гранты 13-02-01391-а, 14-02-01160-а), а также при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМЕНОВ И ДОМЕННЫХ СТРУКТУР НА НЕПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИОБАТА БАРИЯ – СТРОНЦИЯ ПРИ ЗАПИСИ В ПОЛЕ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА.

Гайнутдинов Р.В.¹, Боднарчук Я.В.¹, Волк Т.Р.¹

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН,
119333 Москва (e-mail: radmir@ns.crys.ras.ru, deuten@mail.ru, volk@ns.crys.ras.ru)

На сегодняшний день является актуальным изучение микродоменных структур с заданной конфигурацией для дальнейшего использования в качестве эффективной нелинейной среды для преобразования излучения [1] и других применений, таких как оптические интегральные схемы. Мы представляем результаты по созданию доменов и регулярных доменных структур на неполярной поверхности кристаллов сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-x) путем приложения постоянного напряжения к зонду атомно-силового микроскопа (АСМ) [2]. Запись доменов и доменных структур на неполярной поверхности была выполнена впервые.

Исследования сегнетоэлектрических свойств на микро – и наноуровне проводились методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM). Локальная переполяризация образцов осуществлялась при приложении постоянного напряжения U_{DC} и длительностью экспозиции t_p между острием зонда, находящегося в контакте с неполярной поверхностью кристалла, и электродом, нанесенным на противоположную поверхность. Путем измерения сигнала электромеханического отклика (ЭМО) в режиме PFM производилась визуализация доменной структуры, проводились исследования кинетики записи и релаксации доменов и измерения локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса. Особенностью PFM измерений на неполярной поверхности является использование латерального режима, при котором задействован пьезоэлектрический коэффициент $d_{ij} = d_{15}$ [3].

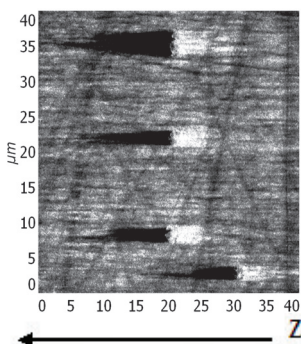
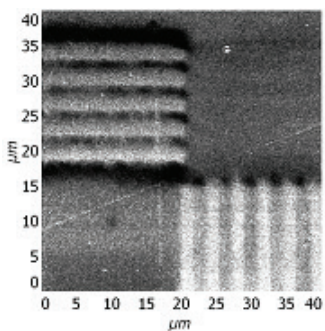


Рис. 1. Доменные решетки, записанные методом векторной литографии на неполярной поверхности. Верхняя и нижняя решетки записаны с векторами обратной решетки $G_{||Z}$ и $G_{\perp Z}$ параллельно и нормально оси Z . $\Lambda = 3.6 \mu\text{m}$.

Рис. 2. PFM-изображение записанных доменов на неполярной поверхности SBN, представляющие из себя структуру «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту»

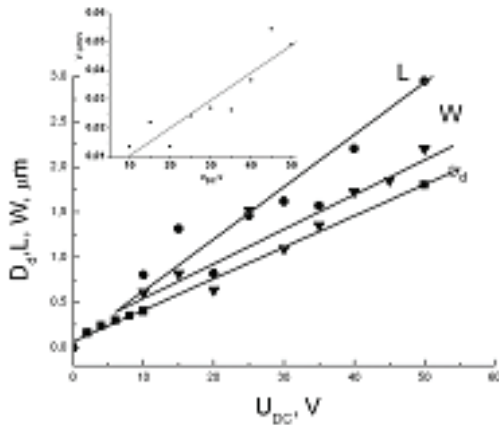


Рис. 3. Зависимость длины L (кружки) и ширины W (треугольники) домена на неполярной поверхности от U_{DC} ; квадратами показана зависимость диаметра домена D_d (U_{DC}), записанного на полярной поверхности; сплошные линии – линейная аппроксимация. На вставке – рассчитанная из $L(U_{DC})$ скорость фронтального роста домена на неполярной поверхности.

В ходе эксперимента были записаны в полидоменных кристаллах одиночные домены и регулярные доменные структуры с векторами обратной решетки $G = 2\pi/\Lambda$ (где $\Lambda = 3.6$ и $8 \mu\text{m}$ – период решеток) параллельными (вверху) и перпендикулярными (внизу) полярной оси Z . На рис.1 представлены PFM изображение доменных решеток, записанной методом векторной литографии, с $G||Z$ и $G\perp Z$, соответственно. Поперечная структура $G||Z$ представляет собой решетку линейных 180° -доменов «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» (рис.2), вытянутых вдоль полярного направления кристалла. Такие доменные структуры сохраняются не менее нескольких дней.

Также были записаны одиночные домены в монодоменном кристалле. На рис.3 показаны рассчитанные зависимости длины L и ширины W одиночного домена на неполярной поверхности при $t_p = 1$ мин в монодоменном кристалле. Было обнаружено, что экспозиционные характеристики длины и ширины домена на неполярной поверхности хорошо согласуются с экспозиционной зависимостью диаметра домена на полярной поверхности. Этот результат показывает качественное сходство процессов фронтального роста планарного домена и роста домена в объеме. Сделан вывод о том, что фронтальный рост доменов на неполярной поверхности описывается законом типа вязкого трения, несмотря на специфические условия процесса в тонком слое под действием сильно неоднородного поля.

1. D. S. Hum, M. M. Fejer, C. R. Physique. **8**, 180, (2007)
2. T. R. Volk, R. V. Gainutdinov, Ya. V. Bodnarchuk, L. V. Ivleva, JETP Letts, 97, 554 (2013)
3. A. L. Kholkin, S. V. Kalinin, A., Roelofs, and A. Gruverman, “Review of Ferroelectric Domain Imaging by Piezoresponse Force Microscopy,” In: “Scanning Probe Microscopy. Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale, I (Springer, New York, 2007).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 13-02-12440 офи_м и 14-02-31076 мол_а).

ИЗМЕНЕНИЕ ТОКА ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ДОМЕННЫМИ СТЕНКАМИ

*Ахматханов А.Р.^{1,2}, Шур В.Я.^{1,2}, Есин А.А.¹, Чезганов Д.С.¹,
Батурин И.С.^{1,2}*

¹*Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: alexander.esin@labfer.usu.ru)*

²*ООО «Лабфер»,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: shur@labfer.ru)*

Проведено экспериментальное исследование зависимости от времени аномально большого тока проводимости, появляющегося после переключения поляризации в монокристалле ниобата лития: (1) конгруэнтного состава, легированного MgO, и (2) стехиометрического состава, в температурном диапазоне от 120 до 250°C.

В последнее время большое внимание к изучению проводимости вдоль заряженных доменных стенок (ЗДС) в мультиферроиках и сегнетоэлектриках обусловлено возможностью использования эффекта в устройствах энергонезависимой памяти нового поколения [1-3].

Исследуемые образцы были вырезаны перпендикулярно полярной оси и отполированы до оптического качества. Размеры образцов 10x15x1 мм. Для переключения поляризации использовались металлические (хром) электроды диаметром 2 мм нанесенные методом электронно-лучевого испарения.

Возрастание и последующий спад тока проводимости измерялись с помощью установки с программно-управляемым коммутатором, которая позволяла производить измерение тока проводимости в слабом поле сразу же после частичного переключения поляризации в сильном поле (создания полидоменного состояния с ЗДС). Доменная структура визуализировалась с помощью оптической микроскопии после снятия металлических электродов и селективного химического травления в плавиковой кислоте.

Показано, что появление аномально большого тока проводимости вызвано образованием сквозных ЗДС. Выявлены две фазы изменения тока: возрастание до значений на 4-5 порядков больших тока проводимости в исходном монодоменном состоянии и последующий медленный спад. Из температурных зависимостей характерных времен нарастания и спада тока определена энергия активации 1,1 эВ [4]. Кроме того показано, что образование ЗДС приводит к сильному (более чем в 100 раз) увеличению низкочастотной диэлектрической проницаемости. Наблюдаемые эффекты отнесены за счет объемного экранирования деполяризующего поля, создаваемого связанными зарядами.

1. Seidel J., Martin L.W., He Q., Zhan Q., Chu Y.-H., Rother A., Hawkrigde M.E., Maksymovych P., Yu P., Gajek M., Balke N., Kalinin S. V., Gemming S., Wang F., Catalan G., Scott J.F., Spaldin N.A., Orenstein J., Ramesh R., Nat. Mater. **8**, 229 (2009).
2. Maksymovych P., Morozovska A.N., Yu P., Eliseev E. A, Chu Y.-H., Ramesh R., Baddorf A.P., Kalinin S. V, Nano Lett. **12**, 209 (2012).
3. Ishizuki H., Shoji I., Taira T., Appl. Phys. Lett. **82**, 4062 (2003).
4. Shur V.Ya., Baturin I.S., Akhmatkhanov A.R., Chezganov D.S., Esin A.A., Appl. Phys. Lett. **103**, 102905 (2013).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные Нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ и Правительства свердловской области (Грант 13-02-96041-р-Урал-а), РФФИ (гранты 13-02-01391-а, 14-02-01160-а), а также при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Иванова Е.С., Петржик Е.А., Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р.

*Институт кристаллографии РАН,
Москва, Россия (E-mail: ivanova.el.ser@gmail.com)*

В настоящей работе исследовалось влияние постоянного магнитного поля и длительного воздействия переменного электрического поля на диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата (TGS). Результаты сопоставлялись с измерениями нанорельефа кристаллов методами зондовой микроскопии. Целью работы являлось исследование механизма старения и возможностей влияния внешних воздействий на эти процессы.

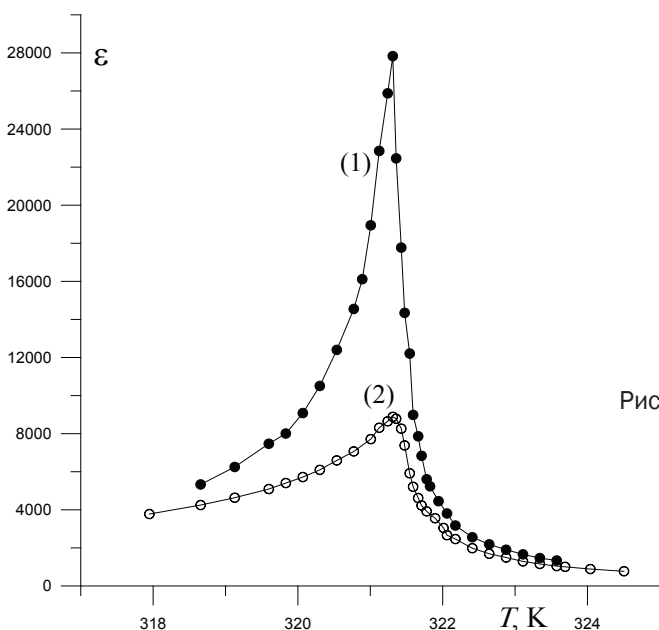


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла TGS: (1) – до воздействия электрического поля, (2) – после 100 часов воздействия переменного электрического поля $E=1$ кВ/см, частотой 50 Гц.

Для исследования процесса искусственного старения образец после предварительного длительного отжига в парафазе подвергался при комнатной температуре длительному (более 100 часов) воздействию переменного электрического поля $f=50$ Hz, $E = 1$ кВ/см $\approx 2E_c$. Результаты, приведенные на рис. 1 и 2, указывают на резкое уменьшение ϵ_{\max} , а также уменьшение P_s и увеличение E_c , измеренных на частотах $f=10^{-3}$ Hz и 50 Hz при комнатной температуре.

Измерения P - E петель на частотах $f=10^{-3}$ Hz и 50 Hz через каждые 10 часов выдержки в переменном поле показали, что существенные изменения диэлектрических свойств наблюдаются после 80 часов полевого отжига, что соответствует приблизительно 10^6 циклам переполяризации.

Исследования поверхности скола «состаренного» кристалла TGS методом АСМ показывают наличие существенных изменений – увеличение

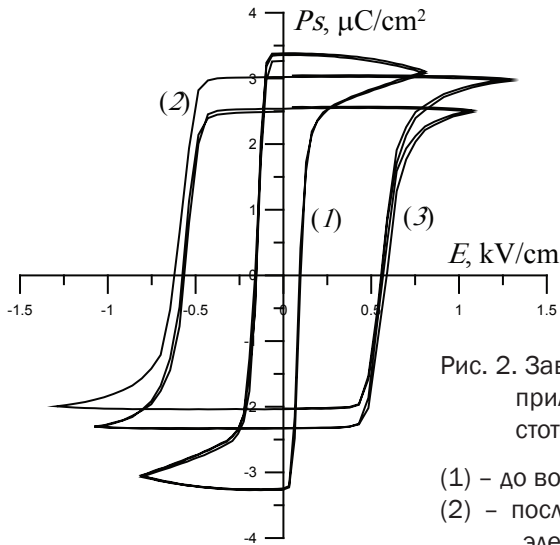


Рис. 2. Зависимость поляризации кристалла TGS от приложенного поля $P(E)$, измеренная на частоте $f=10^{-3}$ Hz при комнатной температуре:

- (1) – до воздействия электрического поля,
- (2) – после 100 часов воздействия переменного электрического поля $E=1$ kV/cm, частотой 50 Гц,
- (3) – после электрического и магнитного воздействия.

плотности и среднего размера элементов нанорельефа. Сделан предварительный вывод о том, что результатом полевой обработки и тем самым причиной старения является возрастание плотности дефектных нанокластеров и расширение спектра их распределения по размерам.

Влияние постоянного магнитного поля на свойства TGS изучалось до и после воздействия электрического поля. Показано, что предварительная магнитная обработка (выдержка образца в постоянном магнитном поле $B=2$ Т в течение 20 минут) приводит к изменению диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов TGS в области фазового перехода – максимальное изменение достигается примерно через 2 часа после экспозиции, далее в течение 2-3 суток наблюдается ее постепенный возврат к первоначальному значению. Эффект повторяется только после отжига образца в течение 3-5 часов при температуре $T=108 - 109$ °С.

Влияние магнитного поля на диэлектрические свойства обнаруживает сильную анизотропию. Изменение ϵ наблюдалось только при ортогональной ориентации вектора магнитной индукции постоянного поля \mathbf{B} относительно P_s (оси Y). При параллельной ориентации вектора магнитной индукции и доменных границ ($\mathbf{B} \perp Y$, $\mathbf{B} \parallel X$) ϵ увеличивается; в случае $\mathbf{B} \perp Y$ и $\mathbf{B} \parallel Z$ – уменьшается.

Обработка кристаллов, подвергнутых старению в переменном поле, в магнитном поле ($\mathbf{B} \perp Y$, $\mathbf{B} \parallel X$) приводит к симметризации петли гистерезиса (Рис.2, кривая 3), т.е. исчезновению смещающего поля.

Работа частично поддержана Президиумом РАН (Программа № 24) и РФФИ (грант №13-02-00341).

КИНЕТИКА И СТАТИКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЛИЦИНА

*Петухова Д.С.¹, Васильев С.Г.¹, Зеленовский П.С.¹, Нураева А.С.¹,
Дикушина Е.А.¹, Искачев С.А.¹, Isakov D.², Шур В.Я.¹, Kholkin A.L.^{1,3}*

¹*Институт естественных наук, Уральский федеральный университет,
620000, Екатеринбург, Россия (E-mail: daria.petuhova@gmail.com)*

²*Department of Materials, University of Oxford, Begbroke Science Park, Begbroke Hill,
Yarnton, Oxford, OX5 1PF, United Kingdom (E-mail: isakov.dmitry@gmail.com)*

³*Department of Materials and Ceramic Engineering & CICECO,
University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal (E-mail: kholkin@ua.pt)*

В монокристалле β -глицина методами сканирующей зондовой микроскопии изучена геометрия доменной структуры с нейтральными и заряженными стенками.

Глицин – простейшая аминокислота, кристаллизующаяся при стандартных условиях в три полиморфные фазы: α , β и γ [1]. Недавно было продемонстрировано наличие в β -глицине пьезоэлектрического отклика, возможности переключения доменов и измерены петли гистерезиса [2].

Исследованный кристалл β -глицина размерами $200 \times 50 \times 25$ мкм³ был выращен из водного раствора путем высушивания капли на Pt/SiO₂/Si подложке при комнатной температуре и контролируемой влажности. Полярная ось кристалла расположена в плоскости подложки. Полиморфная фаза и направление полярной оси в кристалле были определены с помощью конфокального Рамановского микроскопа Alpha300AR (WiTec GmbH, Германия). Доменная структура была визуализирована методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra Aura (NT-MDT, Россия).

Исходная доменная структура состоит из вытянутых вдоль полярной оси доменов шириной около 10 мкм, разделенных нейтральными и заряженными доменными стенками (см. рис. 1).

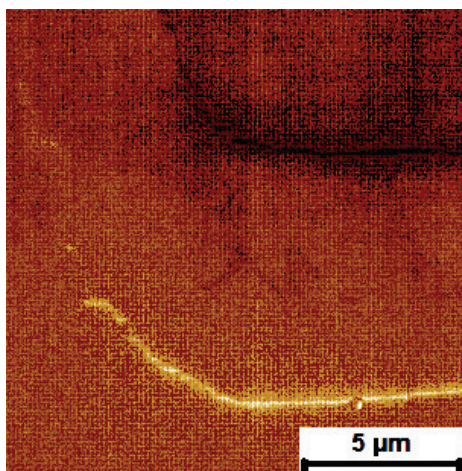


Рис. 1. Два типа заряженных доменных стенок. Визуализация методом СМПО.

Ступени на заряженной стенке, позволяют определить направление роста домена. На поверхности кристалла в месте выхода заряженных доменных стенок, в отличие от нейтральных, обнаружены особенности топографии в виде углублений шириной около 150 нм и глубиной 0,2-1 нм. В этой области существует перпендикулярный полярной оси пьезоотклик. Результаты были объяснены с точки зрения феноменологической теории.

1. Boldyreva E. V., Drebuschak V. A., Drebuschak T. N. et al., J. Therm. Anal. Calorim. 73, 419 (2003).
2. Heredia A., Meunier V., Bdikin I. K. et al., Adv. Funct. Mater. 22, 2996 (2012).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследования были выполнены при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

СУБДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 , СФОРМИРОВАННАЯ МЕТОДОМ СВЕТОВОГО ОТЖИГА

Санникова М.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, 119049, Россия (E-mail: sanmanya@yandex.ru)*

Ниобат лития (LiNbO_3) – широко используемый сегнетоэлектрический материал, обладающий электрооптическими, пьезоэлектрическими, акустическими и нелинейными свойствами.

Одним из перспективных направлений использования ниобата лития является создание на его основе бидоменных монокристаллов для использования в качестве прецизионных актюаторов. Доменная структура при этом формируется методом фотонного отжига, и представляет собой два макродомена «голова-к-голове» с размытой полидоменной областью посередине. В работе исследуются свойства устойчивой субдоменной структуры, сформированной в полидоменной области бидоменного кристалла методом фотонного отжига при нагреве до 1140 °С.

Методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) детально изучена доменная структура в кристаллах LiNbO_3 . Методика СМП позволяет получить вертикальную (P_z), и латеральную компоненту поляризации (P_x, P_y) и построить 3D карту распределения поляризации в исследуемых образцах. На рис. 1 (а) представлен фрагмент 180° доменной структуры с включениями микродоменов противоположного направления (указано стрелками) в кристалле LiNbO_3 . Ширина доменной стенки между «темной» и «светлой» макрообластями составляет 120 нм. С учетом того, что микродомены имеют форму клина, получена зависимость интенсивности пьезоотклика от ширины микродоменной области (рис.1(б)). С увеличением радиуса микродомена (r) интенсивность сигнала пьезоотклика (PR) возрастает; эмпирически установлено, что минимальный размер домена в объемном монокристалле, который обладает сегнетоэлектрическими свойствами, составляет ~ 5 нм (вставка на рис. 1 (б)).

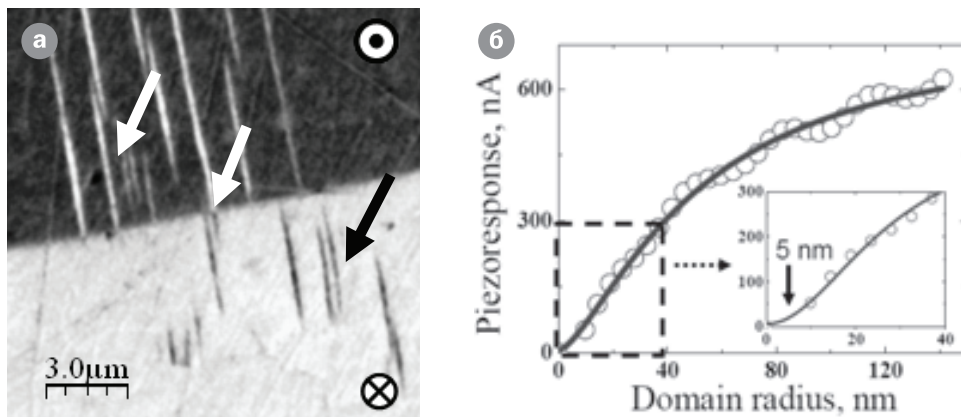


Рис. 1. Доменная структура (а) и зависимость пьезоотклика от радиуса микродомена (б) в кристалле LiNbO_3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННЫХ СТенок В КРИСТАЛЛЕ TGS МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Гайнутдинов Р.В., Белугина Н.В., Толстихина А.Л.

Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова РАН,
Москва, 119333, Россия (E-mail: alla@ns.crys.ras.ru)

До настоящего времени остается открытым вопрос экспериментального определения параметров доменной стенки (ДС) в классическом сегнетоэлектрическом кристалле триглицинсульфате (TGS). Первые измерения ширины ДС методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) обнаружили большой разброс значений: от величин 8–10 нм (контактный режим: регистрация боковых сил; бесконтактный режим [1,2]), до 600–800 нм [3]. Одни авторы [1,3–5] наблюдали ступени рельефа на границе доменов разных знаков, а другие [2] констатировали ее отсутствие. В докладе приведены результаты измерений параметров ДС кристаллов TGS в различных режимах АСМ, проводится сопоставление с известными литературными данными и сделан анализ возможностей и ограничений различных режимов АСМ в изучении сегнетоэлектрических доменов.

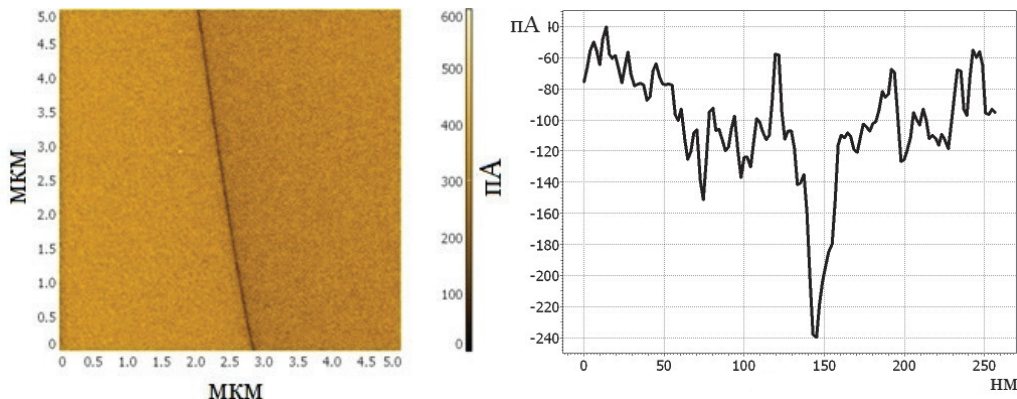


Рис. 1. Изображение доменной границы в кристалле TGS. Размер области сканирования 5×5 мкм. Микроскопия пьезоотклика (амплитуда). Ширина доменной стенки составляет менее 30 нм.

Кристаллы TGS – $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ – были выращены в ИК РАН методом изотермического испарения при $T * T_c = 49,5$ °С. Были изучены образцы свежеразращенных кристаллов, отожженных и состаренных в течение нескольких лет. Подготовку и исследование поверхности свежего скола (010) кристаллов проводили в условиях чистой зоны «TRACKPORE ROOM-05» на приборе Ntegra prima (НТ-МДТ).

Нами проведены измерения ширины ДС динамических доменов (способных перемещаться под действием температуры или приложенных полей) в прерывисто-контактном режиме АСМ (топография, фазовый контраст). Показано, что ширина ДС зависит от установочных параметров режима (в данном случае амплитуды колебаний кантилевера) и специфики

взаимодействия зонда с поверхностью и достигает порядка 1000 нм и более. При использовании кантилеверов с различным типом проводимости (Si , Si_3N_4 , TiPt) получен разброс значений в 3 раза по регистрируемым «ширине» и «высоте» доменной границы, что обусловлено вкладом в силовое взаимодействие дальнедействующих электростатических сил.

Для изучения доменной структуры был применен арсенал электрических модификаций АСМ (кантилеверы TiPt). Измеряемая ширина ДС составляет: методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) – 100 нм, методом сканирующей резистивной микроскопии (СРР) – 400 нм. Наиболее достоверные данные по ширине доменной стенки в кристаллах TGS дает метод микроскопии пьезоотклика (МПО), и она составляет не более 30 нм (рис.1). В этом контактном режиме регистрируется сигнал электромеханического отклика и исключается влияние дальнедействующих электростатических сил. Экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами Fousek и Hatano [6]: ширина переходной области (доменной стенки) составляет 10–30 нм. Наличие ступеньки на границе динамических доменов противоположного знака методом АСМ не подтверждается. Ступенька на границе доменов наблюдается только в состаренных кристаллах. Для классического сегнетоэлектрического кристалла TGS методом МПО определен минимально наблюдаемый размер линзовидного домена, который составляет по ширине 250 нм. Методом СРР установлено наличие у доменных стенок повышенной проводимости.

1. Bae M.-K., Horiuchi T., Hara K., Ishibashi Y., Matsushice K. *Jpn.J.Appl. Phys.*, 33,1390 (1994).
2. Eng L.M., Friedrich M., Fousek J., Gunter P. J. *Vac. Sci. Technol.*, B14, 1191 (1996).
3. Ohgami J., Sugawara Y., Morita S., Nakamura E., Ozaki T. *Jpn.J.Appl. Phys.*, 35 (1), 9B, 5174 (1996).
4. Blum H., Wiesendanger R., Meyer K.-P. *J.Vac.Sci.Technol.*, B14, 1180 (1996).
5. Белугина Н.В., Толстихина А.Л. *Кристаллография*, 41, 1072 (1996).
6. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. In *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. Springer. (2010) – P.288

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

СЕКЦИЯ 7

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ЭВОЛЮЦИЮ ПЕТЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Малышкина О.В.¹, Елисеев А.Ю.², Барабанова Е.В.³, Пугачев С.И.⁴

Тверской государственный университет,
Тверь, 170100, Россия (E-mail: ¹Olga.Malyshkina@tversu.ru,
²Eliseev.Anton69@gmail.com, ³pechenkin_kat@mail.ru)

⁴Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Россия (spugachev@bk.ru)

В работе исследована эволюция петель диэлектрического гистерезиса керамики на основе цирконата-титаната свинца в переменном поле постоянной амплитуды (Рис. 1, 2). Измерения петель диэлектрического гистерезиса осуществлялось по методу Сойлера–Тауера в переменном электрическом поле частотой 50 Hz на керамических образцах составов ЦТССт-3 ($0,98(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49})\text{O}_3 + 0,02(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Zn})\text{O}_3$) (Рис. 2) и ЦТС-19 ($\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$) (Рис. 1). Петли исследовались на образцах в виде диска диаметром 25 mm толщиной 1 mm, в интервале полей от 200 до 1500 V/mm, при комнатной температуре.

Установлено, что процесс формирования петель (в полях более 300 V/mm) сопровождается разогревом образцов (Рис. 3). Измерение температуры осуществлялось дистанционно с использованием тепловизора (Testo–875-1).

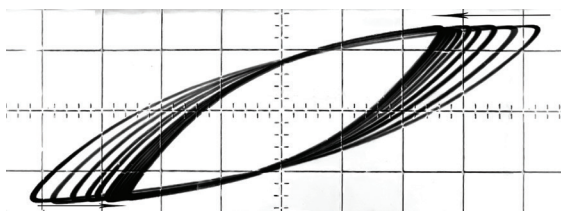


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса, полученные на образце керамики состава ЦТС-19 при выдержке в поле 900 V/mm. Стрелками указано направление изменения во времени. Масштаб по оси X: 200 V·mm⁻¹/div, Y: 0.04 C·m²/div

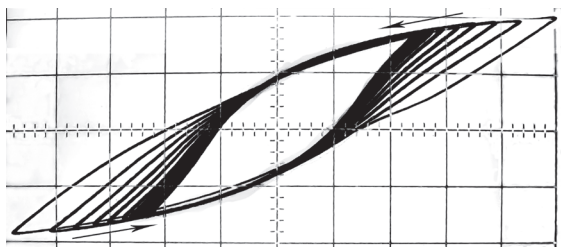


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса, полученные на образце керамики состава ЦТССт-3 при выдержке в поле 900 V/mm. Стрелками указано направление изменения во времени. Масштаб по оси X: 300 V·mm⁻¹/div, Y: 0.04 C·m²/div

При выдержке образцов во времени также наблюдается общее уменьшение электрического поля на образце (Рис. 1, 2). В процессе формирования петли в поле постоянной амплитуды 900 V/mm у пьезокерамики состава-

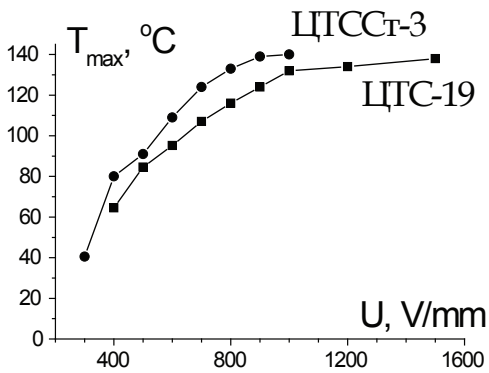


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры образцов керамики составов ЦТС-19 и ЦТССТ-3 при приложении к нему переменного поля постоянной амплитуды.

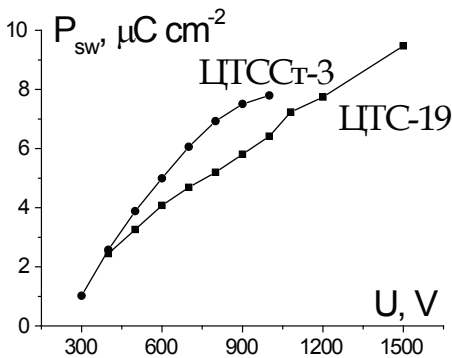


Рис. 4. Зависимость переключаемой поляризации (P_{sw}) от подаваемого на образец поля в начальный момент времени для образцов керамики составов ЦТС-19 и ЦТССТ-3

ва ЦТССТ-3 петли с течением времени эволюционируют в насыщенные, тогда как у материала ЦТС-19, остаются частными.

По полученным петлям диэлектрического гистерезиса произведен расчет переключаемой поляризации (P_{sw}) (Рис. 4). Для образца состава ЦТС-19 зависимость переключаемой поляризации является линейной и монотонно возрастает с ростом величины прикладываемого поля на всем представленном интервале полей (до 1500 V/mm), что свидетельствует о постоянном включении в процесс переполяризации новых областей. Зависимость переключаемой поляризации для образцов состава ЦТССТ-3 при полях выше 900 V выходит на насыщение, максимальная температура образца при этом также перестает увеличиваться (Рис. 3).

Таким образом, можно заключить, что разогрев образцов, наблюдаемый в процессе эволюции петель диэлектрического гистерезиса в переменном электрическом поле постоянной амплитуды, напрямую связан с процессами переключения. Об этом свидетельствует как увеличение температуры образца с ростом переключаемой поляризации (и, следовательно, увеличением суммарного переключаемого объема), так и отсутствие разогрева в постоянных электрических полях и в переменных полях амплитудой меньше 300 V/mm, когда частные петли не наблюдаются.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (АСМ)

Голицына О.М.¹, Дрождин С.Н.², Чулакова В.О.³

*Воронежский госуниверситет, Воронеж, 394006, Россия
(E-mail: ¹golitsynaom@yandex.ru, ²sndrozhdin@mail.ru, ³vchylakova@mail.ru)*

Формирование доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (ТГС) после быстрого охлаждения из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую является существенно неравновесным процессом, который был детально изучен [1,2] в температурной области устойчивости спонтанной поляризации P_s , т.е. вдали от температуры фазового перехода T_C . Интерес представляет изучение этого процесса также в непосредственной близости от T_C , где флуктуации P_s значительно влияют на кинетику формирования и развития доменной структуры. Из анализа литературных источников следует, что к настоящему времени вблизи T_C такие экспериментальные исследования не проводились. В настоящей работе вблизи T_C была исследована эволюция возникающей при фазовом переходе доменной структуры кристаллов ТГС, как номинально чистого, так и с примесью L, α -аланина.

Методом атомной силовой микроскопии (АСМ) пьезоотклика в контактном режиме (микроскоп Solver P47 Pro, кантилеверы NSG 11/TiN) проводилась визуализация доменной структуры полярного среза исследуемых кристаллов. Образцы переводились в парафазу и после 20-минутной выдержки при температуре ≈ 333 К охлаждались со скоростью 10 K/min до заданной температуры, точность стабилизации которой составляла $\pm 0,05$ К. При фиксированной температуре $T \leq T_C - 1,0$ К наблюдалась временная эволюция свежесформированной доменной структуры.

Изучение кинетики процессов формирования доменной структуры проводилось путем построения пространственно-временных корреляционных функций $C(r,t) = \langle S(r,t)S(0,t) \rangle$, где $S(r,t) = +1$ или -1 в зависимости от знака домена, в которой находится точка с координатой r . Рассчитаны следующие параметры доменной структуры:

- 1) средняя характеристическая корреляционная длина l , определяемая как расстояние, на котором корреляционная функция принимает значение $C(r=l(t),t)=1/2$ к первоначальному значению при $r=0$;
- 2) средний размер доменов для кристаллографических направлений [100] и [001];
- 3) полный периметр доменных стенок;
- 4) площадь доменов противоположного знака и коэффициент статической униполярности.

Установлено, что вблизи T_C формирование устойчивой доменной конфигурации протекает при значительном изменении всех кинетических параметров, в отличие от результатов [1,2]. Обнаружено, что процессы формирования доменной структуры в номинально чистом и примесном ТГС описываются разными кинетическими параметрами. Общей закономерностью исследуемых эволюционных процессов является замедление их кинетики как в кристаллах ТГС, так и в ТГС+ α , аланин при удалении от T_C .

1. Tomita N., Orihara H., Ishibashi Y. Journ. Phys. Soc. Jap., **58**, №4, 1190 (1989).
2. Likodimos V., Labardi V., K Allegrini M. Phys. Rev. B, **61**, №21, 14440 (2000).

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ SBN

Иванов В.В., Педько Б.Б.

*Тверской госуниверситет,
г. Тверь, Россия (E-mail: Vladimir.Ivanov@tversu.ru)*

Монокристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция (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]. Применение данных материалов в нелинейной фоторефрактивной оптике требует использования монокристаллов образцов, поляризация которых осуществляется путем приложения к кристаллу постоянного электрического поля. С другой стороны, диэлектрические свойства, процессы поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах напрямую зависят от электрической проводимости.

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния предварительной поляризации на устойчивость поляризованного состояния монокристаллов сегнетоэлектрика-релаксора SBN с примесью европия. Поляризация проводилась в электрическом поле напряженностью порядка коэрцитивного при температуре 20°C. Используется комбинированный метод наблюдения тока переключения и эффекта Баркгаузена [2]. Степень распада поляризованного состояния характеризуется коэффициентом K равным отношению числа скачков Баркгаузена, наблюдаемых при уменьшении поля от максимального значения до нуля к числу скачков Баркгаузена, наблюдаемых при увеличении поля от нуля до максимального. Температурная зависимость коэффициента K описывается экспоненциальным законом с энергией активации 0,5 – 0,6 эВ, что совпадает с энергией активации электропроводности.

1. Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И., Полозков Н.М., Панкрат Р., Велеке М. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных // Физика твердого тела. – 2000, т.42, №11, с. 2066-2074.
2. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. – М.:Наука, 248, 1986.

ПРОБОЙ ИЛИ МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ.

Кочергин И.В., Жога Л.В., Терех В.В.

Волгоградский Государственный Архитектурно-строительный Университет, Волгоград, 400074, Россия (E-mail: kocher-ivan@yandex.ru)

В работе исследовали разрушение сегнетокерамики при электрическом (см. рис.1) или при механическом нагружении (см. рис.2).

Результат эксперимента (см. рис.1) – образец разрушился после повышения электрического поля.

Разрушение образца (см. рис.2) после механического нагружения.

В статье предложена и обоснована феноменологическая модель разрушения сегнетоэлектриков, заключающаяся в развитии микротрещины и наступлении электрического пробоя. В сегнетоэлектрической керамике под действием электрического поля в течение всего времени его действия имеют место деформации трех типов. Деформация кристаллита, вызванная переориентациями не 180° -ных доменов, сопровождается пьезоэлектрическим эффектом ориентированных доменов, на что накладывается истинная электрострикция [1]. Вероятно, рассматриваемые эффекты имеют место, однако в зависимости от условий опыта (длительности, величины напряжений, температуры) один из них является преобладающим. Возможность описать с их помощью временные эффекты при электрическом разрушении, на наш взгляд, может свидетельствовать о ведущей роли механического разрушения сегнетокерамики при приложении электрического поля.

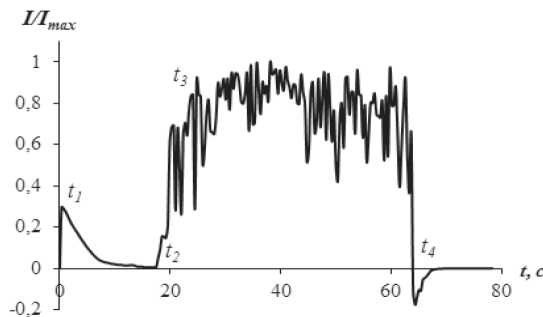


Рис. 1. Диаграмма нормированных значений переходного тока. Приложение электрического поля $E = 1$ МВ/м; через $t=2$ с наложение механической нагрузки $\sigma = 6$ МПа, с повышением через 5с до $\sigma = 11$ МПа и последующим повышением электрического поля до $E = 1,5$ МВ/м через 5с.

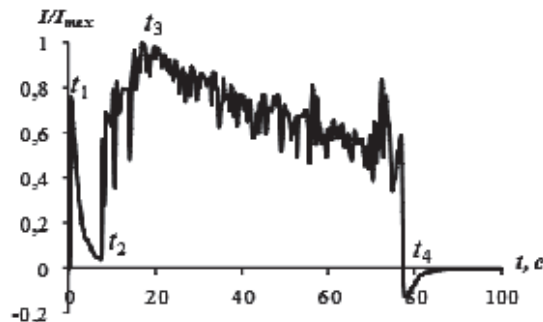


Рис. 2. Диаграмма нормированных значений переходного тока для образцов при ЭП $E=2$ МВ/м и механическом нагружении $\sigma = 16$ МПа.

Если при оценке величины активационного объема разрушения $V_{эф}^E$ в ЭП воспользоваться значением пьезоэлектрического коэффициента $e_{33}=14,9$ Кл/м² [1] (при изгибе вдоль направления **P** действует деформация сжатия), то можно получить $V_{эф}^E=4 \cdot 10^{-27}$ м³, что близко к полученной в работе величина $V_{эф}^\sigma$ при механическом нагружении. Это еще раз подтверждает предположение о возможности описания процессов электрического и механического разрушения с единых позиций.

Тогда физическую картину разрушения сегнетокерамик при одновременном действии электрического и механического полей можно представить следующим образом: после силовой и электрической нагрузок в дефектных местах сегнетокерамики начинают идти процессы релаксации напряжений и разрушения материала. При малых величинах одного из полей, в его влиянии на разрушение в поле другой природы преобладает релаксация, т.е. происходит уменьшение скорости разрушения и увеличение прочности, при больших величинах полей разрушение ускоряется и прочность снижается. Таким образом, процесс разрушения при одновременном действии электрического и механического полей может происходить быстрее или медленнее, чем при действии одного из полей, а кинетика разрушения описывается одним уравнением.

При приложении внешнего электрического поля за счет обратного пьезоэффекта и электрострикции возникает разность деформаций матрицы и кристаллита, и появляются внутренние механические напряжения в кристаллите, которые способствуют либо релаксации за счет движения доменных границ, либо появлению микротрещин на границах 90°-ных доменных стенок, приводящих к пробоям [2]. Именно такие микротрещины на 90°-ных доменных стенках наблюдались внутри отдельных кристаллитов при поляризации поликристаллического $BaTiO_3$ в полях равных примерно половине напряженности пробоя [3].

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. – М.: Мир, 1974. – С. 288.
2. Тополов В.Ю., Турик А.В. Новая моноклинная фаза и упругие эффекты в твердых растворах $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ // ФТТ. – 2001. – 43. – 8. – С. 1525-1527.
3. Shin B.-C., Kim H.-G. Grain-size dependence of electrically induced in $BaTiO_3$ ceramics // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 100, №№ 1-4. – P. 209-212.

ФОРМИРОВАНИЕ БИДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ВНЕШНЕГО ФОТОННОГО НАГРЕВА

*Кубасов И.В.¹, Малинкович М.Д.², Быков А.С.³, Жуков Р.Н.⁴,
Григорян С.Г.⁵*

*Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Москва, 119049, Россия (E-mail: ¹kubasov.ilya@gmail.com,
²malinkovich@yandex.ru, ³E-mail: xalex1349@mail.ru, ⁴E-mail: rom_zhuk@mail.ru,
⁵E-mail: tamango99@yandex.ru)*

Устройства для осуществления малых перемещений с высокой точностью находят широкое применение в различных областях науки и техники. В качестве актюаторов для микро – и наноперемещений используют биморфы – структуры, состоящие из двух соединенных пластин сегнетоэлектрика с разнонаправленными векторами электрической поляризации. Используемая для изготовления пьезобиморфов PZT-керамика не позволяет использовать манипулятор при температуре выше 150 °С, имеет большой гистерезис и нелинейность перемещений, что ограничивает применение и калибровку параметров таких актюаторов. Такими недостатками не обладают монокристаллы сегнетоэлектриков, однако из-за низких величин пьезоэлектрических модулей эти материалы пока что не нашли применения в системах позиционирования.

Ранее [1] было предложено использовать для практического применения актюатор малых перемещений, выполненный на основе бидоменной пластины монокристаллического ниобата лития (LiNbO_3). Ниобат лития обладает большими значениями пьезомодулей, высокой температурой Кюри (>1140 °С), не имеет гистерезиса и крипа.

Для создания бидоменной структуры на основе ниобата лития необходимо получить в кристаллической пластине два макроскопических домена, обеспечив равновесие их объемов, противоположность векторов электрической поляризации, залегание междоменной границы посередине образца и ее параллельность граням кристалла. Механическое соединение (например, склеивание) двух монодоменных пластин неприемлемо, так как сводит на нет преимущества использования монокристалла и ведет к низкой деградационной устойчивости изделия.

Ранее предлагалось использовать для этой цели электротермический метод с периодически меняющимся электрическим полем [1] и неоднородное электрическое поле [2], а также импульсный световой отжиг [3]. Перечисленные методы позволяют получить необходимую структуру либо только в тонких образцах (вследствие экранирования электрического поля), либо с непредсказуемым поведением междоменной границы (по причине неоднородности теплового поля).

В данной работе бидоменная структура была сформирована методом фотонного отжига в неоднородном тепловом поле с заданным распреде-

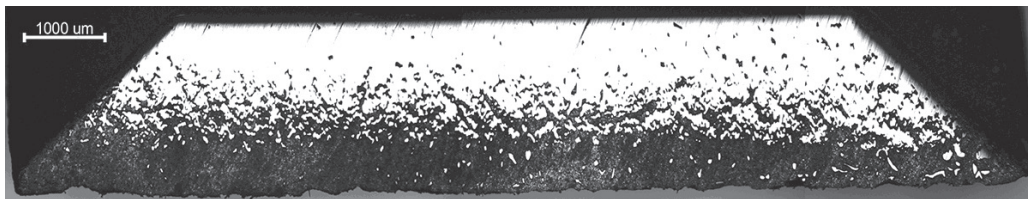


Рис. 1. Протравленный косой шлиф ниобата лития со сформированной бидоменной структурой. Исходная пластина имела ориентацию $y + 127^\circ$ и толщину 1,6 мм

лением температуры. Отжиг проводили на установке скоростного импульсного фотонного нагрева/охлаждения с параболическим отражателем, формирующим равномерный по радиальному направлению световой поток. Нагрев, в отличие от импульсного фотонного отжига, производился от нагреваемых светом кремниевых экранов. Использование такой методики позволило получить контролируемое тепловое поле практически по всему образцу, за исключением краевых областей. Таким образом, были созданы бидоменные монокристаллы кристаллографического $y + 127^\circ$ среза размерами до 15×70 мм и толщиной 1,6 мм и 0,5 мм.

Доменная структура выявлялась селективным травлением косых шлифов в смеси азотной и плавиковой кислот (см. рис. 1) и представляла собой два параллельных макродомена с размытой полидоменной областью посередине.

Биморфные актюаторы на основе бидоменных структур позволят осуществлять безгистерезисные прецизионные перемещения с субнанометровой точностью в диапазоне до десятков микрометров с лучшей воспроизводимостью и температурной стабильностью, чем у аналогов на основе PZT-керамики.

1. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D. *Ferroelectrics*, **374**, 701 (2008).
2. Антипов В. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. *ИВУЗ.МЭТ*, **3 (43)**, 18 (2008).
3. Антипов В. В., Быков А. С., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. *ИВУЗ.МЭТ*, **3 (47)**, 23 (2009).

ЭВОЛЮЦИЯ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПЕРЕД ДВИЖУЩЕЙСЯ ДОМЕННОЙ СТЕНКОЙ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРОТОННЫМ ОБМЕНОМ

Шур В.Я.¹, Долбилев М.А.¹, Шишкина Е.В.¹, Аликин Д.О.¹,
Ангудович Е.С.¹, Ушаков А.Д.¹, Нерадовский М.М.¹, Baldi P.²,
De Micheli M. P.²

¹Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук, Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, 620000 (maxim.neradovskiy@gmail.com)

²Laboratory of condensed matter physics, University of Nice Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2, France (Marc.DE-MICHELI@unice.fr)

Изучена эволюция нанодоменных структур, формирующихся перед движущейся доменной стенкой, в процессе переключения поляризации в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития (CLN) с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена (PE) [1,2].

Исследовались пластины толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Поверхностные слои толщиной 1,7 мкм были модифицированы методом PE при температуре 300°C в течении 200 минут в запаянной ампуле с бензойной кислотой, разбавленной 1% бензоата лития. Переключение поляризации проводилось с помощью жидких электродов. Для визуализации кинетики и статики доменной структуры без травления использовалась оптическая микроскопия. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР) позволяла визуализировать домены в объеме образца [3].

Эволюция доменной структуры зависит от приложенного поля. При переключении прямоугольными импульсами были выявлены три типа эволюции доменной структуры: 1) плавный рост шестиугольных доменов в «слабом поле» ($E_s = 21,0$ кВ/мм), 2) формирование и рост широкой доменной границы в «среднем поле» ($E_s = 21,5$ кВ/мм), 3) рост ансамблей микро- и нанодоменов в «сильном поле» ($E_s = 22,0$ кВ/мм).

Плавный рост доменов без взаимодействия с дефектами в «слабом поле» обусловлен формированием нанодоменов перед движущейся доменной стенкой. Наблюдающееся anomalно быстрое слияние растущих доме-

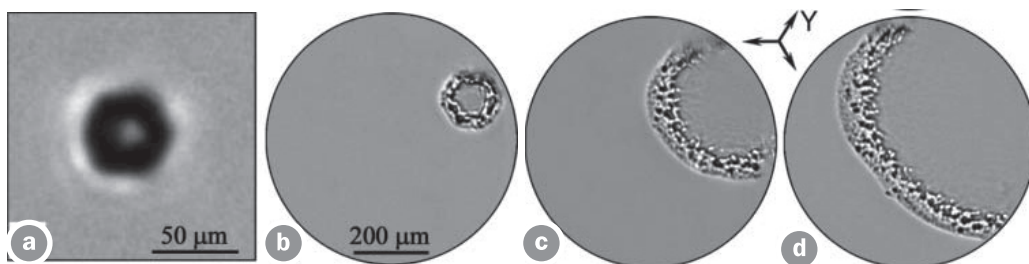


Рис. 1. Рост доменов в «среднем поле»: а) 0,007с, б) 0,34с, в) 0,82с и д) 1,20 с

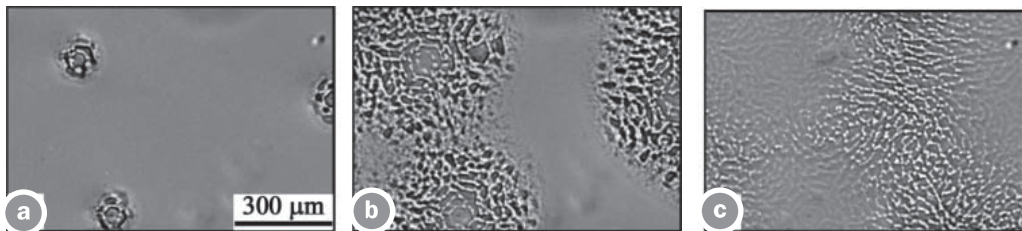


Рис. 2. Эволюция доменной структуры в «сильном поле»: а) 50мс, б) 120мс, в) 180мс.

нов (ускоренное сближение доменных стенок) вызвано ростом соединяющих нанодоменных лучей.

В «среднем поле» перед движущейся стенкой формируется широкая область, состоящая из нанодоменов – широкая доменная стенка (broad domain boundary) (Рис.1) [4]. Наблюдается изотропный рост доменов за счет слияния с нанодоменами.

В «сильном поле» формируются только изолированные домены и наблюдается рост нанодоменных ансамблей с сетчатой структурой. На завершающей стадии переключения из-за неполного слияния растущих доменов формируется лабиринтовая доменная структура (Рис. 2).

Наблюдающееся дискретное переключение отнесено за счет особенностей кинетики доменной структуры при в сильно неравновесных условиях переключения, обусловленных неэффективным внешним экранированием деполяризующего поля в сегнетоэлектрическом конденсаторе с поверхностным диэлектрическим слоем[5].

Полученные результаты представляют значительный интерес для создания периодической доменной структуры в ниобате лития с волноводами, полученными методом протонного обмена.

1. De Micheli M. P., *Ferroelectrics*, **340**, 49 (2006).
2. Dolbilov M. A., Shur V. Ya., Shishkin E. I., Sarmanova M. F., Nikolaeva E. V., Tascu S., Baldi P., De Micheli M. P., *Ferroelectrics*, **374**, 14 (2008).
3. Shur V. Ya., Zelenovskiy P. S., Nbogatikov M. S., Alikin D. O., Sarmanova M. F., Ievlev A. V., Mingaliev E. A., Kuznetsov D. K., *J. Appl. Phys.*, **110**, 052013 (2011)
4. Shur V. Ya., *Ferroelectricity and Related Phenomena series*, Ed. by C.A. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor, (1996), V.10, Ch.6, pp.153-192.
5. Dolbilov M. A., Shur V. Ya., Shishkina E. V., Angudovich E. S., Ushakov A. D., Baldi P., De Micheli M. P., *Ferroelectrics*, **442**, 82 (2013).

В работе было использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при финансовой поддержке грантов РФФИ (13-02-01391-а), РФФИ и правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а) и правительства Франции.

ВНУТРИОБЪЕМНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Пряхина В.И., Аликин Д.О., Беседина Н.А.,
Палицын И.С., Негашев С.А., Шур В.Я.

*Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: victoria.pryahina@labfer.usu.ru)*

Исследовалось формирование заряженных доменных стенок (ЗДС) в процессе переключения поляризации в монокристаллах ниобата лития (LN) с неоднородной объёмной проводимостью, полученной в результате ионно-плазменного облучения.

Исследуемые образцы представляли собой вырезанные перпендикулярно Z полярной оси пластины конгруэнтного LN (CLN) толщиной 0,5 мм и легированного магнием LN (MgO:LN) толщиной 1 мм. Модификация проводимости осуществлялась ионно-плазменным облучением Z⁺ полярной поверхности ионами Ar⁺ с энергией 2–5 кэВ в вакууме (плотность потока: $(1-6) \cdot 10^{17}$ см⁻², время облучения от 2 до 8 мин) [1]. Температура радиационного нагрева в ходе облучения достигала 500–700°C. Образец закреплялся на металлической подложке проводящей серебряной пастой для стока заряда и блокирования модификации Z – полярной поверхности.

Для определения зависимости проводимости от глубины с облучённой Z⁺ полярной поверхности последовательно удаляли слои толщиной от 10 до 100 мкм и измеряли поверхностную проводимость двухзондовым методом. Объёмное распределение электрического поля измерялось при помощи интерференционного метода [2]. Приложение электрического поля в полярном направлении приводило к неоднородному сдвигу и изменению формы интерференционных полос на YZ-срезе за счёт электрооптического эффекта. Измерение локального сдвига интерференционных полос позволяло определить локальное изменение электрического поля в объёме.

Переключение поляризации проводилось с помощью жидких электродов. Для *in situ* визуализации кинетики доменной структуры использовалась оптическая микроскопия. ЗДС визуализировалась в объёме с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния [3] и на YZ-сечении оптической микроскопией после химического травления.

Ионно-плазменное облучение приводит к существенному неоднородному повышению объёмной проводимости кристалла и, следовательно, к неоднородному распределению переключающего поля в объёме, что приводило к аномальной кинетике доменной структуры с формированием ЗДС. Анализ экспериментальных результатов позволил выявить основные стадии внутриобъёмной эволюции доменной структуры. Геометрические параметры ЗДС (глубина прорастания, средний период и апертура)

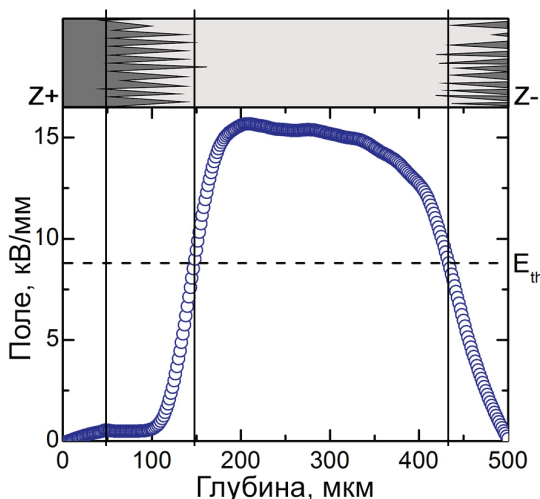


Рис. 1. Объемное распределение поля в модифицированном кристалле CLN, измеренное интерференционным методом, и соответствующая схема формирующейся доменной структуры с заряженными доменными стенками. E_{th} – пороговое поле.

определяются распределением поля в объёме кристалла (Рис. 1). Экспериментально установлено, что изменение параметров облучения позволяет изменять толщину проводящего слоя и, как следствие, геометрию доменной структуры. Показано, что обнаруженный эффект значительно усиливается в MgO:LN.

Следует отметить, указанный метод позволяет контролируемо формировать заряженные доменные стенки в объёме кристаллов LN, что может быть использовано для контролируемого изменения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.

1. Pryakhina V.I., Shur V.Ya., Alikin D.O., and Negashev S.A., *Ferroelectrics*, **439**, 20 (2012).
2. Shur V.Ya., Gruverman A.L., Korovina N.V., Orlova M.Z., and Sherstobitova L.V., *Sov. Phys. Solid State*, **30**, 299 (1988).
3. Shur V.Ya., Nebogatikov M.S., Alikin D.O., Zelenovskiy P.S., Sarmanova M.F., Ievlev A.V., Mingaliev E.A., Kuznetsov D.K., *J. Appl. Phys.*, **110**, 052013 (2011).

В работе было использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ, грантов РФФИ (13-02-01391-а), РФФИ и правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ



*Турьгин А.П.¹, Нерадовский М.М.¹, Заяц Д.В.¹, Соондоо И.²
Холкин А.Л.^{1,2}, Шур В.Я.¹*

¹Лаборатория НАНОФЕР, Институт естественных наук УрФУ,
620000, Екатеринбург, Россия

²Dept. of Materials and Ceramics Eng. & CICECO, University of Aveiro,
3810-193 Aveiro, Portugal

В связи с возросшими требованиями по защите окружающей среды от тяжелых металлов, включая свинец, актуальным является поиск бессвинцовых материалов с электромеханическими свойствами, сравнимыми с цирконатом-титанатом свинца. Среди перспективных пьезоэлектриков рассматриваются керамики на основе твердых растворов титаната и цирконата бария [1,2].

Исследовались объёмные керамические образцы толщиной 0,5 мм, изготовленные как твёрдый расплав и отожженные при 1450°C. Размер зерен в образце составил от 4 мкм до 18 мкм.

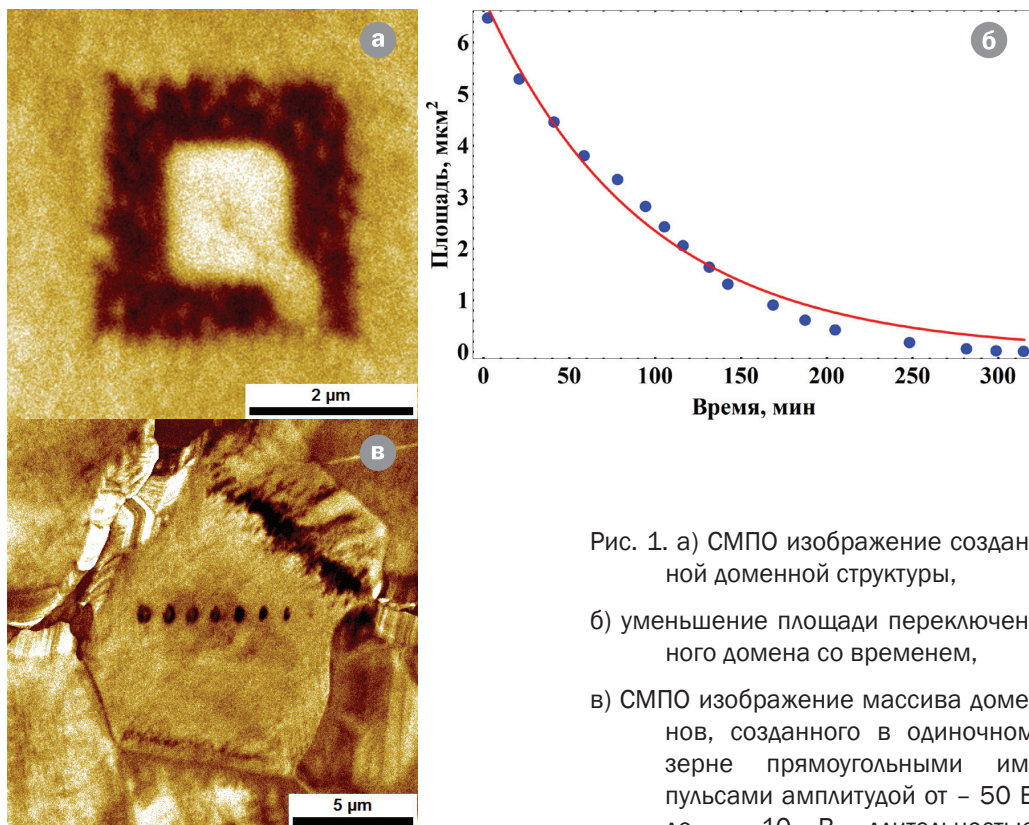


Рис. 1. а) СМПО изображение созданной доменной структуры,

б) уменьшение площади переключенного домена со временем,

в) СМПО изображение массива доменов, созданного в одиночном зерне прямоугольными импульсами амплитудой от – 50 В до – 10 В, длительностью 200 мс.

Для исследования доменной структуры использовалась силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО). Измерения проводились с помощью зондовых нанолaborаторий NTEGRA Aura и NTEGRA Thermo, NT MDT. Использовались зондовые датчики с проводящим покрытием из карбида вольфрама и титан – иридиевого сплава с радиусом закругления около 50 нм.

Приложение прямоугольных импульсов к проводящему зонду СЗМ позволяло производить обратимое локальное переключение поляризации в пределах одиночного зерна (Рис. 1в). Было проведено измерение зависимости размеров создаваемых доменов от амплитуды и длительности прикладываемых импульсов.

Для исследования стабильности доменов, полученных при локальном переключения поляризации, было проведено сканирование зондом в пределах квадратной области площадью 3×3 мкм² с приложением электрического напряжения – 20 В, затем в центре переключенной области на участке площадью 1×1 мкм² – сканирование с напряжением + 20 В (Рис. 1а). Исследовалась релаксация (уменьшение площади) созданной доменной структуры (Рис. 1б). Характерное время релаксации при комнатной температуре составляло около 90 минут.

Полученные зависимости представляют значительный интерес для выяснения механизма пьезоэлектрического эффекта и связи макроскопических и локальных параметров исследованной керамики.

1. W. F. Liu, X. B. Ren, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009).
2. I. Coondoo, N. Panwar, H. Amorín, M. Alguero, A. L. Kholkin, J. Appl. Phys, **113**, 214107 (2013).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-02-01391-а) и РФФИ и Правительства Свердловской области (грант 13-02-96041-р-Урал-а).

ФОРМИРОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В MgO:LN ПРИ ОБЛУЧЕНИИ Z⁺ ПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ

*Чезганов Д.С., Смирнов М.М., Аликин Д.О., Нерадовский М.М.,
Кузнецов Д.К., Шур В.Я.*

*Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук,
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: dmit.chezganov@gmail.com)*

Исследовано формирование доменов в результате облучения сфокусированным электронным лучом Z⁺-полярной поверхности монокристалла конгруэнтного ниобата лития, легированного 5% MgO (MgO:LN). Доменная структура визуализирована с использованием: сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КМКР). Стадии формирования доменной структуры объяснены в рамках оригинальной модели.

Облучение электронным лучом рассматривается как один из методов создания регулярной доменной структуры путем облучения Z⁻-полярной поверхности монокристаллов ниобата лития [1]. Недавно было показано формирование поверхностных доменов при облучении Z⁺-поверхности [2].

Для облучения электронным лучом использовался СЭМ (Auriga Crossbeam, Carls Zeiss) с системой электронно-лучевой литографии (Elphy Multibeam, Raith). Статическая доменная структура на поверхности была визуализирована методами СЭМ, АСМ, СМПО и оптической микроскопии. Анализ КМКР изображений доменов на различных глубинах в объеме был использован для реконструкции эволюции доменов [3].

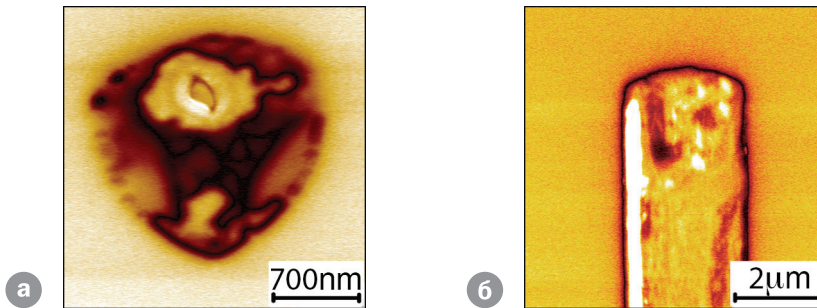


Рис. 1. СМПО изображения доменов после облучения электронным лучом: (а) в точке, (б) вдоль линии.

Формирование изолированных доменов в объеме вблизи облучаемой поверхности было выявлено после точечного облучения (Рис. 1а). Применение СМПО и КМКР позволило выявить стабильные домены шестиугольной формы с поперечными размерами до 2 мкм и глубиной до 250 мкм.

После сканирования вдоль линии формировалась внутриобъемная гребенчатая доменная структура. При ускоряющем напряжении 15 кВ и дозе облучения менее 6 мкКл/см вблизи поверхности формировались цепи дискретных доменов, а при дозе более 6 мкКл/см – сплошные доменные линии (Рис. 1б), которые на глубине более 50-100 мкм распадались на цепи изолированных доменов. С увеличением дозы увеличивалась ширина линий, глубина прорастания и глубина распада на дискретные доменные цепи. Увеличение ускоряющих напряжений приводило к нестабильности формы доменной стенки при сканировании вдоль Y-направлений и появлению «доменных пальцев».

Для объяснения полученных результатов предложен оригинальный механизм образования и роста доменов и выделены их основные стадии. Наблюдаемый эффект был отнесен за счет переключения поляризации под действием поля, образованного в результате облучения поверхности кристаллов электронным лучом, с учетом ключевой роли объемного экранирования деполяризующего поля инжектируемыми электронами и проводимости вдоль заряженных доменных стенок. Обнаруженный эффект может быть использован для формирования РДС в MgO:LN для нелинейно-оптических устройств.

1. Ito H., Takyu C., Inaba H., Electronics Lett., **27**(4), 1221 (1991).
2. Емелин Е. В., Ильин А. И., Коханчик Л. С., ФТТ **55**(3), 489 (2013).
3. Shur V. Ya., Zelenovsky P. S., et.al., J. Appl. Phys., **110**, 052013 (2011).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, при частичной поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а), РФФИ (13-02-01391-а, 14-02-01160-а, 14-02-31255-мол_а, 14-02-31864-мол_а), гранта ООО «Оптэк» и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КИНЕТИКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ MgO МОНОКРИСТАЛЛАХ КОНГРУЭНТНОГО И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Ахматханов А.Р.^{1,2}, Шур В.Я.^{1,2}, Чувакова М.А.¹, Батури И.С.^{1,2}

¹Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Россия
(E-mail: chuvakova@labfer.usu.ru)

²ООО «Лабфер», Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: shur@labfer.ru)

Исследована кинетика доменной структуры в процессе переключения поляризации в монокристаллах стехиометрического танталата лития легированного 1 мол.% MgO (MgOSLT) и конгруэнтного танталата лития легированного 8 мол.% MgO (MgOCLT). Эти монокристаллы являются наиболее перспективными материалами для создания элементов генерации второй гармоники повышенной мощности.

Исследуемые образцы были вырезаны перпендикулярно полярной оси и отполированы до оптического качества. Размеры образцов 10x15x1 мм. Для переключения поляризации использовались жидкие (насыщенный водный раствор LiCl) и металлические (хром) электроды диаметром 2-3 мм. Экспериментальная установка позволяла прикладывать импульсы внешнего электрического поля произвольной формы с одновременной *in situ* визуализацией кинетики доменной структуры и регистрацией тока переключения.

Показано, что в MgOSLT изолированные домены имеют шестиугольную форму с Y ориентированными доменными стенками, а в MgOCLT – треугольную форму с X ориентированными доменными стенками [1]. Анализ токов переключения на основе модифицированного подхода Колмогорова-Аврами [2] в сочетании с визуализацией кинетики доменной структуры позволил выявить основные стадии эволюции и параметры доменной структуры.

Показано, что при увеличении скорости нарастания внешнего поля коэрцитивное поле возрастает по степенному закону со степенью 0,18 для обоих кристаллов. Минимальная величина коэрцитивного поля для квази-стационарного переключения (при dE_{ex}/dt стремящемся к нулю) равна 1,2 кВ/мм для MgOCLT и 0,15 кВ/мм для MgOSLT.

1. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Chezganov D. S., Lobov A. I., Baturin I. S., and Smirnov M. M., Appl. Phys. Lett. **103**, 242903 (2013).
2. Shur V. Ya., Romyantsev E. L., and Makarov S. D., J. Appl. Phys. **84**, 445 (1998).

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные Нанотехнологии” УрФУ. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ и Правительства свердловской области (Грант 13-02-96041-р-Урал-а), РФФИ (гранты 13-02-01391-а, 14-02-01160-а), а также при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ПЛЕНКИ, СВЕРХРЕШЕТКИ
И НАНОСТРУКТУРЫ.
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ**

СЕКЦИЯ 8

устные доклады

СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР Si/BaTiO₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Барышников С.В.¹, Мерделина Т.А.¹, Милинский А.Ю.¹,
Чарная Е.В.², Гойхман А.Ю.³, Максимова К.Ю.³*

¹Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия (E-mail: svbar2003@list.ru)

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия (E-mail: charnaya@mail.ru)

³Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия (E-mail: AGoikhman@innopark.kantiana.ru)

Использование сегнетоэлектрических материалов в составе многослойных структур, например, в контакте с полупроводниками, существенно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут перестраиваться после воздействия импульсов поляризующего электрического поля [1,2]. Данная работа посвящена исследованию гетероструктур Si/BaTiO₃, полученных методом импульсного лазерного осаждения.

Образцы Si/BaTiO₃ формировались методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) с использованием сфокусированного излучения импульсного твердотельного лазера Nd:YAG ($E = 65 \text{ mJ}$), длина волны которого составляла 266 nm, длительность импульса – 18 ns и частота следования импульсов – 10 Hz. Подложка представляла собой пластину монокристаллического кремния КДБ-12 толщиной 380 μm с проводимостью p – типа и ориентацией (100), удельная электропроводность при комнатной температуре составляла $\sim 8.3 \cdot 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Удаление оксидного слоя с поверхности кремния осуществлялось в два этапа: сначала кремний травился плавиковой кислотой (HF 5%), а затем отжигался при температуре 970 K в сверхвысоком вакууме (10^{-7} Pa).

Поликристаллические пленки BaTiO₃ на поверхности кремния, толщиной 100 и 70 nm, были получены в кислородной среде при давлении 0.27 Pa во избежание сильного восстановления образцов. На поверхность пленки BaTiO₃ при давлении 10^{-7} Pa напылялся серебряный электрод толщиной $\sim 200 \text{ nm}$.

При росте пленок BaTiO₃ в вакууме происходит частичная потеря кислорода и они имеют синеватый оттенок. Электропроводность кристаллов титаната бария существенно зависит от степени восстановления и может меняться в широких пределах. Для исследуемых образцов удельная проводимость пленок титаната бария при комнатной температуре составляла $\sim 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Тип электропроводности в титанате бария, по крайней мере, до температуры 353 K имеет электронный характер [3].

В работе были исследованы вольтамперные и вольтфарадные характеристики при различных температурах, температурная зависимость диэлек-

трической проницаемости и коэффициента нелинейности в температурном интервале 77 – 430 К.

Для измерения диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном от 25 Нз до 1 МНз. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 77 до 700 К со скоростью 1 К/min.

Исследование нелинейных свойств осуществлялось методом генерации гармоник. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента записывались амплитуды и фазы третьей и первой гармоник.

Как показали исследования, для пленок BaTiO_3 толщиной 70 нм на кремниевой подложке наблюдается сдвиг фазовых переходов. Для верхнего фазового перехода (кубическая – тетрагональная фаза) температура составляет 395 К при нагреве и 385 К при охлаждении. Для второго перехода (тетрагональная – ромбическая фаза) температура составляет 284 К при нагреве и 250 К при охлаждении. Для третьего (ромбическая – ромбоэдрическая фаза) температуры фазового перехода при нагреве и при охлаждении совпадают и составляют 176 К.

Вольтамперные характеристики гетероперехода $\text{Si}/\text{BaTiO}_3/\text{Ag}$ с толщиной пленки BaTiO_3 100 нм и 70 нм при комнатной температуре показывают хорошие выпрямляющие свойства. Дифференциальное сопротивление в прямом направлении на линейном участке для структуры с толщиной пленки BaTiO_3 100 нм составляет 450-500 Ом, и с толщиной 70 нм составляет 300-350 Ом, что, по-видимому, обусловлено меньшим объемным сопротивлением пленки титаната бария. При температурах выше 343 К на обратных ветвях вольтамперных характеристик появляются петли гистерезиса. Последнее нельзя объяснить переполяризацией сегнетоэлектрика, так как петли не исчезают выше температуры Кюри и, по-видимому, связаны с накоплением на барьерном слое носителей зарядов с большими временами релаксации.

1. Hunter D., Lord K., Williams T. M., Zhang K., Pradhana A. K., Sahu D. R. and J.-L. Huang. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092102 (2006).
2. Guo-zhen L., Kui-juan J., Jie Q., Meng H., Hui-bin L., Jie Xing, Yue-liang Z., and Guo-zhen Y. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252110 (2007).
3. Fridkin V.M. *Ferroelectric semiconductors*. New York: Consultants Bureau, 1980. 318 p.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЭМС НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Гурин С.А.¹, Печерская Р.М.²

¹ОАО «НИИФИ», Пенза, 440026, Россия (E-mail: teslananoel@rambler.ru)

²ФГБОУ ВПО Пензенский государственный университет,
Пенза, 440026, Россия (E-mail: fenr@gmailpnzgu.ru)

Применение адаптивных смарт материалов с многообразием своих уникальных свойств, стимулирует создание принципиально новых МЭМС, способных работать в условиях повышенных перегрузок [1]. Например, использование свойств сегнетоэлектрических пленок, находящихся в контакте с полупроводником в гетерогенной структуре, существенно расширяет ее функциональные возможности и заменяет устаревшие принципы детектирования [2].

В настоящей работе исследованы возможности получения пьезоэлектрических тонких пленок ЦТС для МЭМС, изготовленных по традиционной технологии объемной микромеханики на кремниевой подложке. Эти структуры отличаются долговременной стабильностью, им не требуются источники стабилизированного напряжения: являются сенсорами генераторного типа. Имеют высокую пороговую чувствительность (до $\Delta l/l \sim 10^{-9} - 10^{-10}$), не требуют температурной компенсации в рабочем диапазоне температур. Основными проблемами для тонких сегнетоэлектрических пленок являются создание устойчивого поляризованного состояния, воспроизводимость их свойств при наноразмерном уровне, обеспечение высокой точки Кюри.

Тонкие пленки ЦТС в данной работе получены методом ВЧ магнетронного распыления в вакууме керамической мишени состава $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, что соответствует ромбоэдрическому твердому раствору, примыкающему к морфотропной границе, где пьезоэлектрические свойства достигают максимальных значений. В качестве подложки использована кремниевая пластина диаметром 60 мм с ориентацией (100), на которой последовательно формировались изолирующий слой Si_3N_4 толщиной 0.3 мкм методом CVD осаждения в газах моносилана, аммиака и аргона при температуре 250 °С и нижний электрод методом электронно-лучевого испарения платины, толщиной 0.2 мкм. В защитной пленке методами лазерной проекционной фотолитографии и плазмохимического травления формировали окна под электроды. Поляризация пленки происходит в течение 1 часа при температурах 520-540 °С. Варьированием технологических режимов при получении тонких сегнетоэлектрических пленок получены оптимальные режимы формирования гетероструктур для МЭМС с воспроизводимыми свойствами.

Установлено, что применение нитрида кремния Si_3N_4 в качестве изолирующего и защитного слоев повысило механические характери-

стики МЭМС за счет своих высоких прочностных и температурных характеристик (предел текучести – $14 \cdot 10^9$ Па, модуль Юнга – $2,8 \cdot 10^{11}$ Па, твердость – 3486 кг/мм²) [3].

Показано, что применение в качестве чувствительных элементов МЭМС функциональной электроники адаптивных смарт материалов в сочетании с материалами, имеющими высокие прочностные характеристики на базе кремниевой технологии, найдет широкое применение.

1. Воротилов К.А., Мухоротов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. Чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М: Энергоатомиздат, (2011) – С. 175.
2. Афанасьев В.П., Мосина Г.Н., Петров А.А., Пронин И.П., Сорокин Л.М., Тараканов Е.А. Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца // Письма в ЖТФ Т.27. № 11. (2001) – С.56-63.
3. Баринов И.Н., Волков В.С., Голотенков О.Н. Повышение долговременной стабильности датчиков давления, эксплуатирующихся в особо жестких условиях ракетно-космической техники // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. Спец. выпуск (2011) – С. 255-265.

ПЬЕЗОТКЛИК НАНОЧАСТИЦ ТИТАНАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Емельянов Н.А., Сизов А.С., Яковлев О.В.

*Курский государственный университет,
Курск, 305000, Россия (E-mail: nanotech@kursksu.ru)*

Сегнетоэлектрические наноструктуры в настоящее время находят активное применение в устройствах электроники и техники СВЧ. В частности, композиты на основе наночастиц титаната бария в полимерных матрицах являются перспективными материалами для изготовления конденсаторов переменной ёмкости, фотонных кристаллов и т.д. В данном случае важной характеристикой композитного материала является однородность его электрофизических свойств. Однако, наночастицы титаната бария, полученные большинством известных способов, не могут быть равномерно диспергированы в полимерной матрице. Одним из путей устранения данного недостатка является модификация поверхности наночастиц, например, гидроксильными (-ОН) группами [1]. Кроме того, квантовохимические расчеты показывают, что модификация структуры частиц данными группами способна существенным образом влиять на величину и кинетику их поляризации.

Наночастицы титаната бария были синтезированы пероксидным методом. Термическая обработка производилась в воздушной среде в течение одного часа при температуре 700 °С.

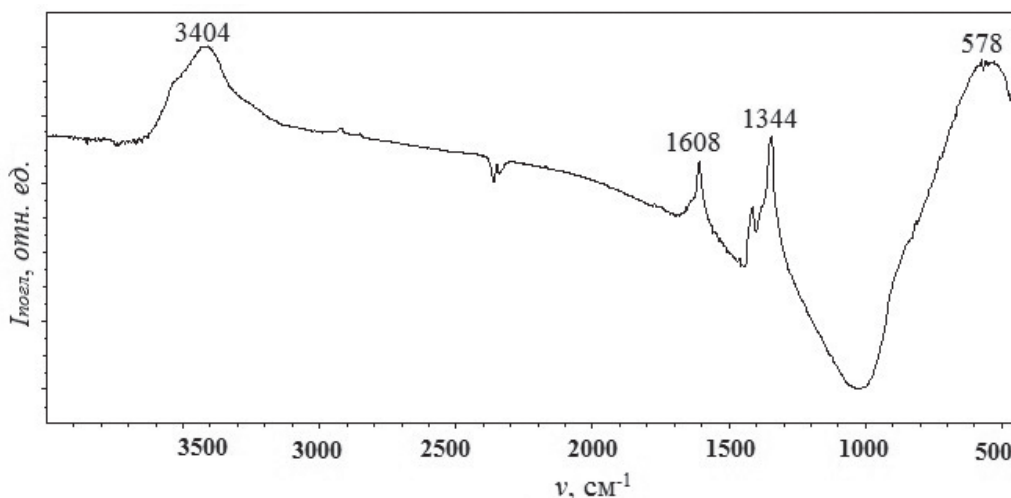


Рис. 1. ИК-спектр поглощения наночастиц титаната бария, полученных пероксидным способом

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезированные наночастицы BaTiO_3 имеют сферическую форму с диаметром 50-200 нм. Расщепление рефлекса (200/002), согласно данным рентгеноструктурного анализа (GBC ЕММА, $\text{CuK}\alpha$), свидетельствует о наличии

тетрагональной фазы, что также подтверждается наличием пика 304 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света. Анализ ИК-спектра частиц показывает наличие пиков в районах ~ 1344 , 1608 и 3404 см^{-1} , обусловленных наличием поверхностных ОН-групп (рис. 1).

Пьезоотклик наночастиц BaTiO_3 исследовался с использованием методом силовой микроскопии пьезоотклика (сканирующий зондовый микроскоп Solver Next, НТ-МДТ) по известной методике. Частицы были диспергированы в водном растворе этилового спирта (96%) и осаждались на нижний электрод, представляющий собой подслоу золота (толщина 40 нм), нанесенный на кремниевую подложку (КЭФ 7,5 [111]) методом магнетронного распыления (рис. 2 а). После осуществления сканирования в контактном режиме кантилевер (CSG-01, NT-MDT, резонансная частота $25,12 \text{ кГц}$), являющийся верхним электродом, подводился к исследуемой частице и регистрировался сигнал спектроскопии пьезоотклика при изменении внешнего напряжения с -10 до 10 В с шагом $0,04 \text{ В/сек}$ (рис. 2 б).

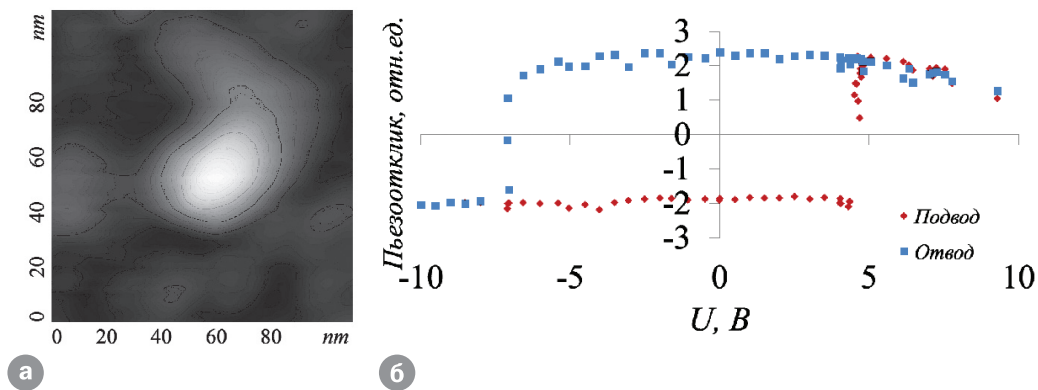


Рис. 2. а) АСМ-изображение наночастицы титаната бария, б) петля гистерезиса пьезоотклика (сигнал MagCos прибора Solver Next).

Полученные петли гистерезиса свидетельствуют о переключении поляризации наночастиц при комнатной температуре. Максимальное смещение можно оценить величиной $0,21 \text{ нм}$ при напряжении $-7,9 \text{ В}$, что дает значение пьезомодуля $d_{33}^* = 27 \text{ пм/В}$, что близко к значению полученному в работе [2] для 100 нм чашеобразных частиц BaTiO_3 .

1. Chia-Chen Li, Shinn-Jen Chang, Jyh-Tsung Lee, Wei-Sheng Liao. Colloids and Surfaces A, **361**, (2010).
2. Zhao Deng, Ying Dai, Wen Chen, Xinmei Pei, Jihong Liao. Nanoscale Res Lett **5**, (2010).

НИТРАТ КАЛИЯ В ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ: СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК.

*Набережнов А.А.¹, Королева Е.Ю.², Серегин М.С.³, Сысоева А.А.⁴,
Кумзеров Ю.А.⁵, Tovar M.⁶, Rysiakiewicz-Pasek E.⁷*

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, 194021, Россия; Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет), С.-Петербург, 195251, Россия,
(E-mail: ¹alex.nabereznov@mail.ioffe.ru, ²e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru,
³e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru, ⁴annasysoeva07@mail.ru, ⁵yu.kumzerov@mail.ioffe.ru)*

*⁶Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, D-14 109, Germany,
(E-mail: Tovar@helmholtz-berlin.de)*

*⁷Institute of Physics, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Poland
(E-mail: Ewa.Rysiakiewicz-Pasek@pwr.wroc.pl)*

Массивный KNO_3 при нормальных условиях находится в параэлектрической α -фазе, выше ~ 400 °К происходит переход в параэлектрическую β -фазу. При охлаждении β -фаза переходит в γ -фазу при 397 °К, существующую в температурном диапазоне 10-20 °К. Сегнетоэлектрическая γ -фаза метастабильна, т.е. время жизни γ - KNO_3 и температура перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ сильно зависит от температурной предыстории образца, скорости охлаждения и других факторов. При дальнейшем охлаждении метастабильная γ -фаза снова переходит в α -фазу при $\sim 373 - 383$ °К. Для тонких пленок KNO_3 сегнетоэлектрические свойства сохраняются даже при температурах ниже 0 °С [1], что, наряду с почти квадратной формой петель гистерезиса, низким потенциалом переключения (5 В) и малым временем переключения (20 ns), делает этот материал привлекательным для создания FeRAM [2]. В статье [1] было также показано, что стабилизация сегнетофазы не связана с размерным эффектом. Влияние ограниченной геометрии на стабильность γ -фазы исследовано для НКМ на основе пористых стекол со средним диаметром пор 46 и 320 нм [3,4] и МСМ-41 [5,6] методами диэлектрической спектроскопии [3,5], дифференциальной сканирующей калориметрии [4,6] и генерации 3-ей гармоники [5], и было показано, что уменьшение диаметра пор приводит к понижению температуры перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ и к общему увеличению интервала температурной стабильности γ -фазы. Однако до сих пор структурных исследований фазового состава НКМ с KNO_3 не проводилось. В данной работе приведены результаты комплексного исследования температурной эволюции структуры и диэлектрического отклика НКМ с KNO_3 на основе пористых боросиликатных стекол. В качестве матриц использовались стекла со средним диаметром пор 320 (20) нм – PG320, 46 (7) нм – PG46 и 7 (1) нм – PG7. Нитрат калия вводился в поры двумя способами: из водного раствора и из расплава. Исследования структуры проводились в диапазоне температур от 5 до 450 °К методами дифракции нейтронов и рентгеновского излучения. Диэлектрический отклик нанокомпозитных материалов исследован в частотном интервале 0.1 – 10^7 Гц при температурах от 293 до 550 °К. Все измерения проводились в режимах нагрева и охлаждения.

Основные полученные результаты:

– для НКМ PG46+KNO₃ получена диаграмма фазовых состояний при охлаждении в диапазоне температур 340 – 450 °К и показано, что в диапазоне температур 375 – 340 °К наблюдается сосуществование всех трех фаз, а ниже 340 °К сосуществуют γ – и α – фазы.

– существование сегнетофазы при комнатной температуре в «девственном» образце НКМ PG7+KNO₃ зависит от предыстории приготовления образца

– в НКМ PG7+KNO₃, переведенном в сегнетоэлектрическое состояние, γ – фаза остается стабильной вплоть до температуры 100 °К.

– в «девственном» образце НКМ PG7+KNO₃, приготовленном из водного раствора, при комнатной температуре наблюдается сосуществование γ – и α – фаз.

– показано, что уменьшение размера наночастиц KNO₃ приводит к росту диэлектрической проницаемости и «размытию» всех наблюдаемых фазовых переходов.

1. Scott J.F., Zhang Ming-sheng, Bruce Godfrey R., Araujo C., McMillan L., Phys. Rev. B, 35(8), 4044 (1987)
2. Aydino M.K., Mantese J.V., Alpay S.P., J. Phys.: Condens. Matter, 19(49): 496210 (2007)
3. Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Cižman A., Polanska J., Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 4457 (2007)
4. A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski. Ferroelectrics **402**, 60 (2010).
5. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., Shatskaya Yu.A., ChengTien, Michel D. Physica B, 405, 3299 (2010)
6. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Шацкая Ю.А., D. Michel, Физика твердого тела, 54, вып. 3, 594 (2012)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-02-00230) и гранта ДААД «Стратегическое партнерство с Санкт-Петербургским Государственным Политехническим Университетом и Leibniz Universität Hannover

ПЕРЕПОЛЗАНИЕ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В ПЛЕНКАХ ТИТАНАТА СВИНЦА И ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Сидоркин А.С.¹, Нестеренко Л.П.², Сент-Грегюар П.³, Пахомов А.Ю.⁴

¹Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия, (E-mail: ¹sidorkin@phys.vsu.ru, ²lolita122@mail.ru)

³University of Nîmes,
30021 Nîmes cedex 01, France, E-mail: pierre.saintgregoire@yahoo.fr

⁴Воронежский военный авиационный инженерный институт,
Воронеж, 394042, Россия, E-mail: alexeyrakhomovvv@gmail.com

Характер движения доменных стенок в сегнетоэлектриках меняется при переходе от объемных образцов к тонким пленкам, т.е. при изменении размерности системы. Это отражается на зависимости скорости доменной стенки от напряженности внешнего поля. Для описания указанного движения доменных стенок используют так называемую универсальную модель, в которой вместо обычной активационной зависимости в нее добавляется динамический показатель μ , зависящий от размерности системы. При этом скорость движения доменных границ описывается экспоненциальной зависимостью от внешнего поля $v \sim \exp[-C/E^\mu]$, где C – константа. Определение показателя μ и обоснование причин его изменения в этом случае является главной задачей описания закономерностей движения доменных границ в низкоразмерных сегнетоэлектрических структурах.

Традиционно скорость движения доменных стенок в сегнетоэлектрических образцах в эксперименте определяется путем наблюдения за поведением доменных границ в поле зонда атомного силового микроскопа. В данной работе для определения скорости движения доменных стенок используются экспериментальные зависимости токов переключения в пленках титаната свинца и цирконата-титаната свинца с толщиной от 0.2 мкм до 0.9 мкм, полученные с использованием методики Мерца. Амплитуда подаваемого на пленки сигнала составляла от 100 до 800 мВ, частота – 10 кГц. На основе полученных экспериментальных данных была построена зависимость логарифма максимального тока переключения от обратной величины напряженности внешнего поля $\ln I_{\max}(1/E)$, которая аппроксимировалась степенной функцией с показателем μ .

Рассчитано и проанализировано изменение значений динамического показателя μ с толщиной пленок. Полученная зависимость μ от толщины пленок объясняется изменением концентрация дефектов при переходе от объема пленки к ее поверхности, а также наличием в ней внутреннего поля, величина которого меняется по толщине пленки.

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Подгорный Ю.В., Лавров П.П., Воротилов К.А., Сигов А.С.

МГТУ МИРЭА, Москва, 119454, Россия

(E-mail: podgorny@mirea.ru, lavrov@mirea.ru, vorotilov@mirea.ru, sigov@mirea.ru)

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) тонкопленочных сегнетоэлектрических структур с низкой концентрацией носителей заряда достаточно часто содержат участки с отрицательной дифференциальной проводимостью [1]. Предложены различные модели транспорта носителей заряда в области отрицательной проводимости, например, модель межзонного туннелирования [2], диффузионная модель Добера-Скотта [3]. На наш взгляд, эти модели не в полной мере соответствуют физическому смыслу данного явления и не позволяют провести описания ВАХ за пределами этой области.

Перед измерением ВАХ сегнетоэлектрических структур осуществляется их предварительная поляризация с целью исключения из экспериментальных результатов составляющей тока реполяризации. При снятии поляризующего напряжения происходит релаксация остаточной поляризации P_r , значение релаксации может составлять десятки процентов. Поэтому, несмотря на предварительную поляризацию сегнетоэлектрической структуры, её ВАХ помимо сквозного тока утечки содержат компоненту, обусловленную восстановлением поляризации и описываемую функцией плотности вероятности Вейбулла. ВАХ в области коэрцитивного поля (от $\sim 0,7 E_c$ до $\sim 2,5 E_c$) хорошо моделируется уравнением

$$J(u) = \sigma \cdot \frac{U}{d} + \frac{k_0}{\lambda} \cdot \left(\frac{U}{\lambda}\right)^{(k_0-1)} \cdot e^{-\left(\frac{U}{\lambda}\right)^{k_0}} \cdot k_2$$

где U – действующее напряжение; σ – омическая проводимость; d – толщина пленки; k_0 и λ – параметры формы и масштаба распределения Вейбулла соответственно, k_2 – дополнительный параметр с размерностью (В·Кл)/(м²·с), пропорциональный плотности восстановленной поляризации.

От скорости изменения испытательного напряжения не зависят как значение восстанавливаемой поляризации (вычисляемое по формуле $P_{rec} = k_2 \cdot t_d / \Delta U$, где t_d – время задержки очередного ступенчатого приращения ΔU испытательного напряжения), так и значение напряжения соответствующее максимуму компоненты тока восстановления поляризации, которое вычисляется по формуле: $U_{rec} = \lambda \cdot ((k_0 - 1)/k_0)^{1/k_0}$. Оно практически равно значению коэрцитивного напряжения.

Следует отметить, что с уменьшением скорости изменения испытательного напряжения $\Delta U/t_d$ участки с отрицательной проводимостью выражаются в плато или в участки с перегибом. ВАХ сегнетоэлектрических пленок с высокой концентрацией носителей также содержат компоненту

тока, обусловленную восстановлением поляризации, но он маскируется током утечки. На рис. 1 показаны зависимости заряда восстанавливаемой поляризации и соответствующей компоненты плотности тока, полученные при исследовании тока утечки сегнетоэлектрической пленки ЦТС толщиной 341 нм, осажденной золь-гель методом на платинированной кремниевой подложке с температурой кристаллизации 650°C [4]. Результаты подтверждают предлагаемый механизм формирования кажущейся отрицательной дифференциальной проводимости. Значения восстанавливаемой поляризации превышают 4 мкКл/см², что составляет ~ 0,15 P_r.

1. Scott J. F., Melnick B. M., Cuchiaro J. D., et al. *Integr. Ferroelectr.*, **4** (1), 85 (1994).
2. Maity A.K., Lee J.Y.-M., Sen A., Maiti H.S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7155 (2004).
3. Dawber M., Scott J.F. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16**, L515-L521 (2004).
4. Vorotilov K., Sigov A., Seregin D., et al. *Phase Transitions*, **86** (11), 1152 (2013).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ

Сидоркин А.С.¹, Даринский Б.М.², Сент-Грегюар П.³

*Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия, (E-mail: ¹sidorkin@phys.vsu.ru)*

*Воронежский госуниверситет,
Воронеж, 394006, Россия, (E-mail: ²darinskii@mail.ru)*

*University of Nîmes, 30021 Nîmes cedex 01, France,
(E-mail: ³pierre.saintgregoire@yahoo.fr)*

Экспериментально установлено, что в сегнетоэлектрических композитах регистрируется сдвиг точки Кюри как в сторону высоких, так и в сторону низких температур, величина которого зависит от материала и процентного соотношения компонент, пространственной структуры и размеров пор. Причины изменения фазовых превращений в сегнетоэлектрических нанокompозитах связываются с размерными эффектами и приконтактными взаимодействиями.

В настоящей работе рассматривается влияние неоднородности распределения параметра порядка и деполяризующего поля зарядов спонтанной поляризации на температуру Кюри в изолированных сегнетоэлектрических наночастицах. Показано, что в рамках теории потери устойчивости исходной фазы изменение температуры перехода частицы в сегнетоэлектрическое состояние за счет корреляционных эффектов:

$$T_c = T_{c\infty} - C \frac{a^2}{R^2},$$

где C – константа Кюри – Вейсса, a – решеточная постоянная, R – радиус частицы. В соответствии с полученным выражением смещение точки Кюри за счет корреляционных эффектов в изолированной сегнетоэлектрической частице по сравнению с объемным образцом увеличивается по мере уменьшения радиуса гранулы и выходит на критическое значение, соответствующее исчезновению сегнетоэлектричества при $R \sim a$.

Понижение температуры перехода в сегнетоэлектрической частице за счет опрокидывающего действия деполяризующего поля связанных зарядов на поверхности частицы при достаточно малой длине экранирования λ :

$$\Delta T_c = 4C\lambda/R.$$

В случае достаточно больших λ влияние деполяризующего поля понижается за счет образования доменной структуры.

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ПЛЕНКИ, СВЕРХРЕШЕТКИ
И НАНОСТРУКТУРЫ.
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ**

СЕКЦИЯ 8

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

О РАСЧЕТЕ МОЩНОСТИ, ВЫДЕЛЯЕМОЙ ПРИ ПОСТУПАТЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ ПОЛЯРОНА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НАНОНИТИ.

Городнов К.В.¹, Мastroнас З.П.²

*Южный федеральный университет
344082, Россия (E-mail: ¹alhimik_kg@mail.ru, ²mastrozin@mail.ru)*

Наличие поляризационных колебаний среды приводит к возникновению в ней осциллирующего электрического поля, при условии, например, что внешнее поле вносится быстро движущимся поляроном. Экспериментально подобный эффект был обнаружен Фейнманом и Торнбером при исследовании потерь энергии заряда, движущегося в пленке Al_2O_3 покрытия холодных катодов [1], и обсуждался в работах [2,3]. Одна из моделей генератора электрических волн терагерцевых частот была предложена и описана нами в [4,5]. В рамках этой модели получено соотношение для расчета мощности, выделяемой на генерацию осциллирующего электрического поля на поверхности диэлектрической нанонити при поступательном движении полярона вдоль ее оси. При таком движении выделяемая мощность может быть измерена экспериментально, что позволяет делать выводы об адекватности предлагаемой модели.

Рассмотрим поступательное движение локализованного заряда q вдоль оси цилиндрической диэлектрической нанонити радиуса R с характерными поперечными ω_{\perp} и продольными ω_{\parallel} частотами поляризационных колебаний материала. Для описания движения заряда зададим декартову систему координат таким образом, чтобы ось Oz совпадала с осью нанонити и была сонаправлена с вектором скорости заряда. Вид потенциала электрического поля, генерируемого поляроном, движущимся со скоростью V , значительно превосходящей скорость распространения поляризационных колебаний в материале нанонити, определен в [4]:

$$\varphi(z) = \frac{q\omega_{\parallel}(\omega_{\parallel}^2 - \omega_{\perp}^2)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\infty}v\omega_{\parallel}} \int_0^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\omega_{\parallel}}{v}z'\right) dz'}{\sqrt{R^2 + (z-z')^2}}. \quad (1)$$

Учитывая, что $E = -\text{grad } \varphi$, из соотношения (1) может быть получена напряженность электрического поля:

$$E(z) = \frac{q\omega_{\parallel}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\infty}v} \frac{(\omega_{\parallel}^2 - \omega_{\perp}^2)}{\omega_{\parallel}^2} \int_0^{\infty} \frac{(z-z')\sin\left(\frac{\omega_{\parallel}}{v}z'\right) dz'}{\sqrt{(R^2 + (z-z')^2)^3}}. \quad (2)$$

Тогда мощность генерируемых поляроном электрических волн окончательно получим в виде:

$$P = E \cdot q \cdot v = P = \frac{q^2 \omega_{\parallel}}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}} \frac{(\omega_{\parallel}^2 - \omega_{\perp}^2)}{\omega_{\parallel}^2} \int_0^{\infty} \frac{(z - z') \sin\left(\frac{\omega_{\parallel}}{v} z'\right) dz'}{\sqrt{(R^2 + (z - z')^2)^3}}. \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет произвести оценку путем численного интегрирования значения мощности при выбранной скорости движения заряда. Определим мощность, например, для $v = 10^3$ м/с. Из соотношения Лиддена-Сакса-Теллера $\frac{\omega_{\parallel}^2}{\omega_{\perp}^2} \gg 1$ [6] для частот поперечных и продольных поляризационных колебаний следует, что ω_{\parallel}^2 значительно превосходит ω_{\perp}^2 , т.е. параметр среды $\frac{\omega_{\parallel}^2 - \omega_{\perp}^2}{\omega_{\parallel}^2}$ в формуле (3) можно положить равным 0,1. Учитывая, что $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, и полагая $\varepsilon_{\infty} = 10$, $R = 1$ нм, $\omega_{\parallel} = 2\pi\nu$ (где $\nu = 10^{12}$ Гц), $\frac{\omega_{\parallel}^2 - \omega_{\perp}^2}{\omega_{\parallel}^2}$ получим значение мощности $P = 0,3$ МэВ/с.

1. К.К. Thornber, R.P. Feynman. Phys. Rev. B1, 4099 (1970).
2. Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова, З.П. Мастропас. ЖЭТФ 129, 3, 548 (2006).
3. Э.Н. Мясников, З.П. Мастропас. ФТТ 51, 966 (2009).
4. К.В. Городнов. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте» 8, 56 (2011).
5. К.В. Городнов. Труды VII Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах» 2, 24 (2010).
6. А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 640с.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt/Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{Pt}$ ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Делимова Л.А.¹, Гущина Е.В.¹, Юферов В.С.¹, Грехов И.В.¹,
Серегин Д.С.², Воротилов К.А.², Сигов А.С.²*

¹ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург, 194021, Россия (E-mail: ladel@mail.ioffe.ru, katgushch@yandex.ru, valyuf@ammp3.ioffe.ru, grekhov@mail.ioffe.ru)

²МИРЭА, Москва, 119454, Россия
(E-mail: d_seregin@mirea.ru, vorotilov@mirea.ru sigov@mirea.ru)

В работе исследуются два типа тонкопленочных гетероструктур на основе цирконата-титаната свинца, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT), полученного методом химического осаждения из раствора с избыточным, на 15 мол.% относительно стехиометрического, содержанием свинца в исходном пленкообразующем растворе. В образцах первого типа (PZT-Si) в качестве подложки использовалась структура $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$, и формирующий перовскитную структуру отжиг при температуре 650°C осуществлялся на воздухе. В образцах второго типа (PZT-Si-S) в качестве подложки использовался кремний на сапфире, и отжиг проходил в атмосфере азота. Толщина PZT пленок составляла 210 и 150 nm, соответственно. Верхние полупрозрачные Pt электроды толщиной ~ 10 nm и площадью $0.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ формировались магнетронным распылением через Si маски. Пленки PZT текстурированы в направлении (111), колоннообразные перовскитные зерна прорастают через всю толщину пленки.

В работе исследованы сегнетоэлектрические (СЭ) и транспортные характеристики структур: гистерезисные петли спонтанной поляризации, вольтамперные зависимости переходного тока и фототок, возникающий при облучении короткозамкнутой структуры светом с энергией кванта 2.7 eV. Принципиальным моментом проводимых измерений является контроль состояния предварительной поляризации пленки. Перед каждым измерением структура деполяризовалась по методу Сойлера-Тауэра путем приложения внешнего длительного затухающего синусоидального напряжения. Затем пленка поляризовалась в определенном направлении.

Методом микроскопии растекания тока показано, что в исследуемых PZT пленках ток течет внутри зерен, и границы зерен являются непроводящими. В PZT-Si пленках обнаружено три устойчивых состояния СЭ петель в условиях деполяризации. В исходных структурах PZT-Si с затуханием деполяризующего смещения остаточная поляризация стремится не к нулевому значению, а к устойчивой отрицательной величине $P_{\text{dep}} \sim -16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. При этом поляризационный заряд почти полностью, до $\sim 3 \text{ nC}/\text{cm}^2$, скомпенсирован носителями электродов пленки, так что напряженность поля в пленке положительна и очень мала, $\sim 3 \text{ kV}/\text{cm}$. Это со-

стояние можно перевести в состояние с положительной или нулевой P_{dep} либо при освещении отрицательно поляризованной пленки, либо при деполяризации с приложением к структуре кроме синусоидального напряжения еще и постоянной положительной составляющей ~ 2 V. Соответственно, приложение отрицательной составляющей -2 V, возвращает структуру в прежнее состояние. Структуры PZT-Si-S в исходном состоянии показывают симметричные узкие СЭ петли, при деполяризации которых остаточная поляризация стремится к нулю. Однако освещение отрицательно поляризованных пленок также переводит их в состояние с положительным значением P_{dep} , а последующее освещение положительно поляризованных пленок возвращает их в состояние с симметричной петлей.

Переходные токи измерялись в диапазоне напряжений ± 5 V, смещение прикладывалось в виде последовательности ступенек с амплитудой 0.1 V длительностью 0.2 s. Все исследуемые структуры показывают максимумы тока вблизи значений коэрцитивной силы. При этом величина тока в максимумах намного больше, если направления смещения и поляризации совпадают, чем в случае, когда эти направления противоположны. Этот результат полностью совпадает с поляризационной зависимостью переходного тока в эпитаксиальных PZT пленках [1] и противоположен поведению переходного тока в поликристаллических PZT пленках с проводящими границами, где ток максимален, если направления смещения и поляризации противоположны [2]. Все измеренные структуры показывают сильную отрицательную релаксационную компоненту фототока короткого замыкания, однако стационарный фототок зависит от направления поляризации. Причины возникновения внутренних полей, ответственных за наблюдаемые эффекты, обсуждаются.

1. L. A. Delimova, E. V. Gushchina, V. S. Yuferev, I. V. Grekhov. MRS Fall Meeting 2013, Symposium P, paper P1.09 (2013).
2. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, A. V. Ankudinov, E. V. Gushchina, I. V. Grekhov. MRS Proc. **1292**, mrsf10-1292-k03-31 (2011).

Работа выполнена при частичной поддержке Программы РАН №24.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК LiNbO_3 МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Жуков Р.Н., Ксенич С.В., Быков А.С., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049, Россия (E-mail: rom_zhuk@mail.ru, dm.kiselev@gmail.com)

Тонкие ориентированные поликристаллические пленки ниобата лития (LiNbO_3) представляют практический интерес для различных электрооптических и акустооптических приложений, в числе которых интегрированные приборные структуры, содержащие микро – и оптоэлектронные компоненты.

В работе представлены результаты исследований морфологии и доменной структуры пленок ниобата лития, выращенных методом высокочастотного магнетронного распыления мишени на подложки кремния кристаллографической ориентации (100) и (111). Локальные сегнетоэлектрические свойства пленок изучались на сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Установлено, что на поверхности кремния формируются наноструктурированные пленки LiNbO_3 толщиной 80-100 нм с произвольной ориентацией зерен. Средний размер зерен составляет 50 нм. Методом силовой микроскопии пьезоотклика показано, что степень текстурированности пленок составляет примерно 60%. По измеренным зависимостям амплитуды сигнала пьезоотклика от величины приложенного переменного напряжения вычислены значения пьезоэлектрических модулей d_{zz} гетероструктур на основе ниобата лития. При приложении постоянного электрического поля на систему «зонд-образец» формировались нано – и микродоменные индуцированные состояния поляризации, исследовались их динамические и релаксационные характеристики, получены экспериментальные данные о движении 180° доменной стенки в пленках LiNbO_3 . В режиме остаточного пьезоотклика получены петли пьезоэлектрического гистерезиса. Локальная проводимость тонких пленок ниобата лития исследовалась методом электростатической силовой микроскопии.

Полученные результаты указывают на то, что одна из проблем, решение которой необходимо при создании тонких электрооптических пленок LiNbO_3 на диэлектрических слоях, а именно – высокая кристаллографическая ориентация структуры, может быть решена при помощи технологии высокочастотного распыления мишени.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 14-02-31039 мол_а).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД В ПЕРЕКЛЮЧАЕМОЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК

Блинов Л.М., Лазарев В.В., Палто С.П., Юдин С.Г.

Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова,
119333, Москва, Россия (E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru)

В работе предложен новый метод исследования напряженности переменных макроскопических полей в каждом из элементов тонкопленочной гетероструктуры сегнетоэлектрик-диэлектрик при их электрическом переключении [1]. Исследуемая гетероструктура показана на Рис. 1.

Оба функциональных слоя получены по технологии Ленгмюра-Блоджетт. При этом диэлектрик имеет характерную, очень узкую молекулярную полосу поглощения, которая и используется в качестве зонда электрического поля [2,3]. К электродам прилагается переменное поле, что приводит к возникновению локального поля в окрестности молекул ТРР-Pd. Локальное поле вызывает спектральный сдвиг характерной полосы и, благодаря достаточно прозрачным электродам, этот сдвиг измеряется методом электропоглощения. Этот сдвиг и позволяет рассчитать локальное поле E_d^{loc} . В дальнейшем, с учетом фактора Лоренца E_d^{loc} легко пересчитывается в макроскопическое поле в диэлектрике E_F^l , а затем и в сегнетоэлектрике E_F^l .

Независимо, методом Сойера-Тауэра были проведены измерения электрической индукции D_z и поляризации P_z при различных напряжениях на электродах гетероструктуры U_t . Затем были вычислены значения макроскопических полей E_d и E_F с использованием известных значений диэлектрических проницаемостей ϵ_d и ϵ_F и формул

$$\epsilon_0 \epsilon_F E_F + P_z = \epsilon_0 \epsilon_d E_d \text{ и } U_t = E_F d_F + E_d d_d.$$

Эти формулы соответствуют, так называемой, «конденсаторной модели» [4,5], которая не учитывает наличие свободных поверхностных зарядов σ в гетероструктуре.

Рис. 2. Зависимости макроскопических полей в элементах гетеро-

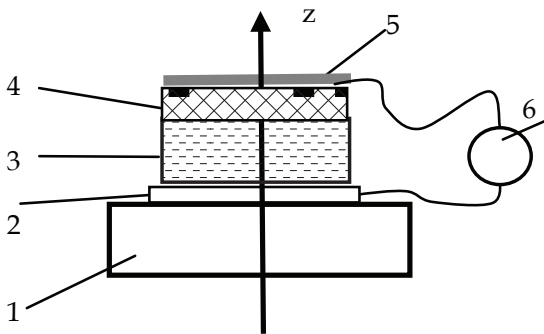


Рис. 1. Геометрия образца:

стеклянная подложка (1),
прозрачный электрод ИТО (2),
слой полимерного сегнетоэлектрика ПВДФ-ТрФЭ толщиной $d_F=170$ нм (3),
зондирующий диэлектрический слой тетрафенил-порфирина палладия (ТРР-Pd) толщиной $d_d=40$ нм (4),
полупрозрачный электрод из Al (5),
источник напряжения (6).

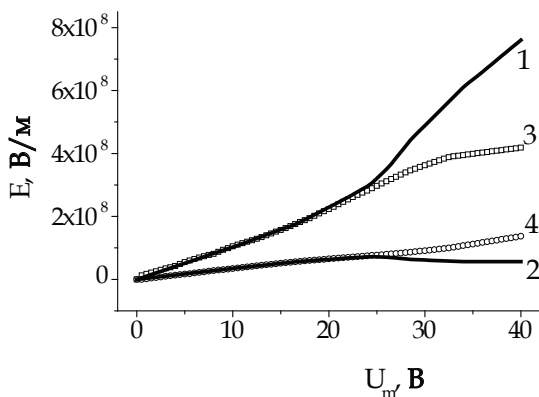


Рис. 2. Зависимости макроскопических полей в элементах гетероструктуры от амплитуды внешнего напряжения U_m .

Кривые 1 и 2 соответствуют полям в диэлектрике E_d и сегнетоэлектрике E_F , при условии $\sigma=0$. Кривые 3 и 4 соответствуют полям в диэлектрике E_d^l и сегнетоэлектрике E_F^l , полученным непосредственно с помощью зонда локального поля.

структуры от амплитуды внешнего напряжения U_m . Кривые 1 и 2 соответствуют полям в диэлектрике E_d и сегнетоэлектрике E_F , при условии $s=0$. Кривые 3 и 4 соответствуют полям в диэлектрике E_d^l и сегнетоэлектрике E_F^l , полученным непосредственно с помощью зонда локального поля.

Оказалось, что найденные в «конденсаторной модели» поля E_d и E_F совпадают с полями, полученными спектральным методом, только при малой амплитуде внешнего напряжения U_p , см. Рис. 2. При $U_t > 20$ В поля E_d и E_F гораздо сильнее расходятся друг с другом, чем поля E_d^l и E_F^l , найденные напрямую спектральным методом, который автоматически включает полевую добавку от свободных зарядов s . Эту добавку удалось вычислить впервые благодаря использованию зондового метода штарк-спектроскопии.

1. Vlinov L. M., Lazarev V. V., Yudin S. G. et al., JETP Lett. **95**, 175 (2012).
2. Блинов Л. М., Лазарев В. В., Семейкин А. С. и др., Кристаллография **58**, 311 (2013).
3. Блинов Л. М., Лазарев В. В., Юдин С. Г., Оптика и Спектр. **116**, 105 (2014)
4. Larsen P. K., Dormans J. M., Taylor D. J. et al., J. Appl. Phys. **76**, 2406 (1994).
5. Bratkovsky A. M. Levanyuk A. P., Phys. Rev. B **63**, 132103 (2002).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00214а). Авторы благодарны к.х.н. А. С. Семейкину и д.х.н. Н. В. Усольцевой (Ивановский Государственный университет) за предоставление образцов мезо-TRP-Pd.

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКСИДНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

Лебедев А.И.

*Физический факультет МГУ, Москва, 119991, Россия
(E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru)*

Одним из интересных направлений применения сегнетоэлектриков, обсуждаемых в настоящее время, является использование наблюдаемого в них фотогальванического эффекта для создания преобразователей солнечной энергии. Недостатком большинства оксидных сегнетоэлектриков является их сравнительно большая ширина запрещенной зоны, в результате чего кристаллом поглощается лишь малая доля солнечного излучения. Поэтому поиск путей эффективного уменьшения ширины запрещенной зоны сегнетоэлектрических материалов является в настоящее время актуальной задачей.

В настоящей работе проанализирована возможность использования диагональных оптических переходов в сегнетоэлектрических сверхрешетках (между состояниями валентной зоны одного слоя сверхрешетки и зоной проводимости другого слоя) для согласования спектров поглощения сверхрешеток со спектром солнечного излучения. Если гетеропереход между компонентами сверхрешетки имеет энергетическую диаграмму типа II, то энергия диагональных оптических переходов может оказаться меньше ширины запрещенной зоны обоих используемых материалов.

Для выявления гетеропереходов II типа предварительно были рассчитаны энергетические диаграммы гетеропереходов для девяти различных систем, образованных кубическими кристаллами титанатов, цирконатов и ниобатов со структурой перовскита [1]. Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности в приближении LDA. Примерно половина изученных систем имела энергетическую диаграмму типа II.

Для выбранных гетеропереходных систем рассчитывалось энергетическое положение краев зон в сверхрешетках как функция толщины слоев, которая менялась от 1 до 4 элементарных ячеек. Эти энергии сравнивались с энергетическим положением краев зон в исходных соединениях, деформация которых соответствовала деформации слоев в сверхрешетках. Оказалось, что в разных системах, характеризующихся приблизительно одинаковой величиной разрыва в валентной зоне на гетерогранице, величины квантово-размерных сдвигов в сверхрешетках существенно различаются. В частности, наиболее сильный квантово-размерный эффект (до 0.3 eV) наблюдался в сверхрешетках $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$ и $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ для состояний валентной зоны. Для состояний зоны проводимости квантово-размерные эффекты были существенно слабее (<0.05 eV).

Для объяснения наблюдаемых эффектов были проведены расчеты энергетического спектра электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне. Они показали, что наиболее сильный квантово-размерный

эффект в валентной зоне характерен для сверхрешеток, в которых экстремумы валентных зон в контактирующих материалах расположены в разных точках зоны Бриллюэна. Такое соотношение дисперсионных кривых способствует сильному квантовомеханическому отражению от гетерограницы и локализации дырок в квантовой яме, что и приводит к сильному квантово-размерному эффекту.

Проведенные расчеты показывают, что квантово-размерный эффект, вызывающий увеличение энергии оптических переходов, отрицательно влияет на возможность использования диагональных оптических переходов для уменьшения эффективной ширины запрещенной зоны в сверхрешетках. Для успешной реализации предложенной идеи компоненты сверхрешетки должны иметь достаточно близкую структуру валентной зоны. Единственной из исследованных сверхрешеток, в которой удалось наблюдать небольшое уменьшение энергии оптических переходов по сравнению с шириной запрещенной зоны в исходных компонентах, является сверхрешетка $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$.

1. Лебедев А. И. ФТТ, **56**, 1000 (2014).

ВНУТРЕННЕЕ ПОЛЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С РАЗНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Даринский Б.М.¹, Сидоркин А.С.², Нестеренко Л.П.³, Сидоркин А.А.⁴

Воронежский госуниверситет,

Воронеж, 394006, Россия, (E-mail: ¹darinskii@mail.ru, ²E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru, ³E-mail: lolita122@mail.ru, ⁴E-mail: dfcv@bk.ru)

Проведен расчет электрического поля в системе металл-сегнетоэлектрик-металл с разными металлическими электродами. Показано, что вследствие различия энергии связи электронов с электродами в объеме сегнетоэлектрической пленки возникает электрическое поле, которое можно трактовать как одну из разновидностей внутреннего поля смещения. В случае достаточно толстых пленок, для которых их толщина больше радиуса экранирования, указанное поле локализуется около электродов.

Для экспериментальной проверки проведенных расчетов в настоящей работе исследовались пленки PbTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ толщиной от 100 нм до 1000 нм, синтезированные с помощью золь-гель технологии на подложках из монокристаллического кремния с подслоем платины Pt в качестве нижнего электрода и с нанесенными термическим напылением через маску верхними золотыми Au электродами.

Проведенные эксперименты на указанных пленках в переменных синусоидальных полях и прямоугольных импульсных полях показали наличие внутреннего поля смещения E_{bs} . Для пленок цирконата – титаната свинца толщиной 1000 нм, $E_{bs} = 50$ кВ/см. Работа выхода электрона из платины составляет 5,30 эВ, из золота – 4,8 эВ. Их разница составляет 0,5 эВ, т.е. обеспечивает разность потенциалов между поверхностями сегнетоэлектрической пластины 0,5 В, деля которую на толщину пленки 1000 нм мы получим то внутреннее поле, которое наблюдается в эксперименте. Дополнительным аргументом в пользу рассматриваемого механизма является наблюдаемая в эксперименте обратно пропорциональная зависимость внутреннего поля от толщины пленки, которая при постоянной разности потенциалов между поверхностями сегнетоэлектрической пластины также очевидным образом следует из проводимых оценок.

Рассмотрен процесс реполяризации пленок под воздействием переменного внешнего электрического поля. Найдены характеристики асимметрии гистерезисной петли. Показано, что даже в случае толстых пленок различные металлы электродов приводят к асимметрии петли гистерезиса, зависящей от материала электродов.

ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ.

Командин Г.А.¹, Породинков О.Е.², Спектор И.Е.³, Волков А.А.⁴,
Воротилов К.А.⁵, Серегин Д.С.⁶, Сигов А.С.⁷

ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, 119991, Россия (E-mail: ¹komandin@ran.gpi.ru, ²oporodinkov@ran.gpi.ru,
³spektor@ran.gpi.ru, ⁴aavolkov@ran.gpi.ru)

Московский государственный технический университет радиотехники
электроники и автоматики (МИРЭА),
Москва, Россия (E-mail: ⁵vorotilov@mirea.ru, ⁶d_seregin@mirea.ru, ⁷sigov@mirea.ru)

Терагерцовый (ТГц) диапазон частот является областью дисперсии сегнетоэлектрических мягких мод, которые определяют как температурную эволюцию, так и доминирующую часть статической (низкочастотной) диэлектрической проницаемости. Твердые растворы титаната-цирконата свинца (PZT) являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований с целью применения их в интегральных сегнетоэлектрических устройствах, в том числе быстродействующих процессорах и элементах энергонезависимой электронной памяти [1, 2]. В нашей работе мы определили электродинамические характеристики тонких пленок PZT, используя экспериментальные методы монохроматической субмиллиметровой ЛОВ спектроскопии [3, 4] и инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии. Данные методы в сочетании с дисперсионным анализом по аддитивной трехпараметрической модели

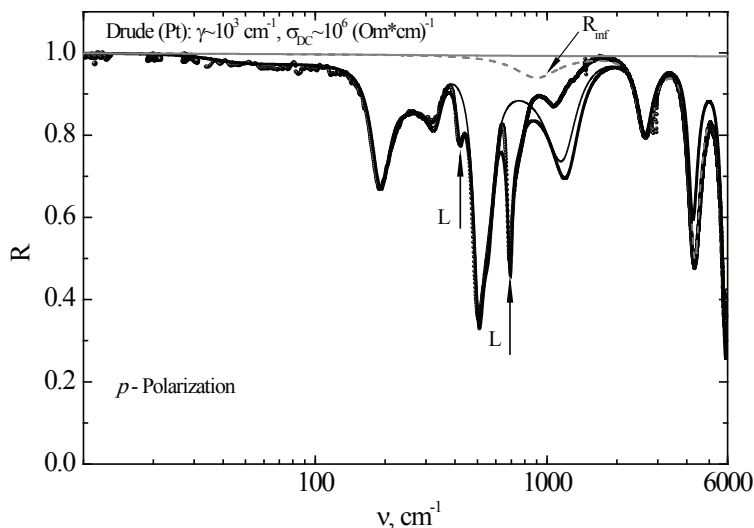


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры отражения гетероструктуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в ТГц и ИК диапазонах для **p** поляризации. Пунктир – расчет коэффициента отражения по интерференции в высокочастотном участке спектра, толстая линия – расчет по трехпараметрической аддитивной модели дисперсии, тонкая линия – расчетный спектр без продольных (L) колебаний.

дисперсии позволил определить диэлектрические параметры дипольных колебаний тонких пленок и на их основе рассчитать спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости в ТГц-ИК диапазоне. Исходные для анализа экспериментальные спектры отражения многослойной гетероструктуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ показаны на рис. 1.

В нашей конфигурации эксперимента измерены спектры для s и p поляризаций, определены продольные и поперечные частоты. Выявлено существенное расхождение между экспериментальным и расчетным спектром в области $1000\text{-}2000\text{ см}^{-1}$. Данное расхождение вызвано ограниченностью гармонической модели дисперсии в предположении постоянного (не зависящего от частоты) затухания колебаний. Установлено, что данная погрешность не влияет на точность расчета спектров и определения параметров диэлектрического отклика в ТГц диапазоне.

1. С.Н. Ahn, et. al., Science, 2004, **303**, p. 488.
2. Воротилов К.А., Сигов А.С. **54**, 843 (2012).
3. А.А. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Infrared Physics, **25**, 369 (1985).
4. G.V. Kozlov, A.A. Volkov, Coherent Source Submillimeter Wave Spectroscopy. Topics in Applied Physics, **74**, 51 (1998).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда Фундаментальных Исследований грант N 12-02-00203-а.

РОЛЬ ПОДЛОЖЕК ИЗ СИТАЛЛА И КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА В ПЛЕНКАХ ЦТС

*Сергеева О.Н.¹, Шумилова Е.И.¹, Богомолов А.А.¹, Солнышкин А.В.¹,
Пронин И.П.²*

¹Тверской государственный университет,
Тверь, 170002, Россия (E-mail: o_n_sergeeva@mail.ru)

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

В работе представлены результаты исследований частотных зависимостей формы и величин пироэлектрического отклика пленок, сформированных на подложках из ситалла и кремния. Пленки получены методом магнетронного распыления керамической мишени PZT(54/46), содержащей дополнительно 10% мол. РbO [1]. Толщина сегнетоэлектрического слоя составляла 0,7-1,1 мкм. Измерение пироэлектрического отклика пленок PZT проводились динамическим методом с применением модуляции тепловых потоков импульсами прямоугольной формы. В качестве источника теплового излучения использовался лазерный блок с длиной волны 980 нм и мощностью излучения 220 мВт. Модуляция ИК-излучения осуществлялась с помощью генератора импульсов ГСС-112, что позволяло варьировать ее частоту в широких пределах. Возникающий на металлизированных поверхностях пленки сигнал в результате ее нагрева/охлаждения усиливался операционным усилителем и подавался на один из входов платы сбора данных Ла-н150-14РСІ. На другой вход подавался опорный сигнал, который позволял осуществлять контроль за фазой сигнала. На рис.1 представлены осциллограммы откликов пленок PZT, сформированных на кремниевой и ситалловой подложках на частоте 1 кГц.

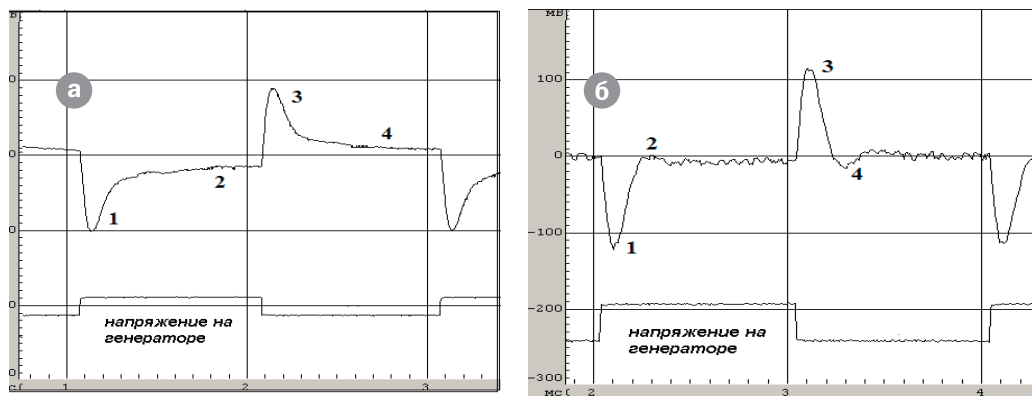


Рис.1. Формы пироэлектрических откликов пленки PZT, сформированных:

а – на ситалловой; б – кремниевой подложках на частоте 1 кГц.

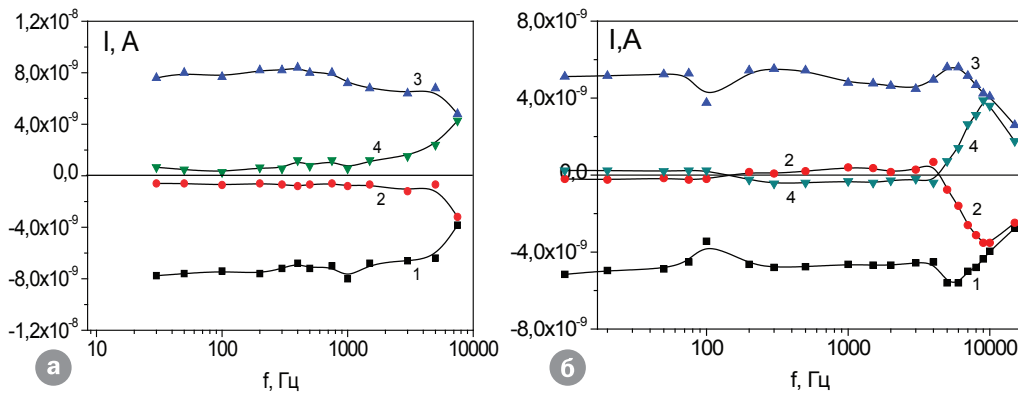


Рис. 2 . Частотные зависимости пиротока пленок PZT, сформированных: а – на ситалловой, б – кремниевой подложках. 1, 3 – для пикового значения пиротока; 2, 4 – для «полки».

Как видно из приведенных осциллограмм формы и величины откликов, измеренных в одинаковых условиях, отличаются. В пленке, сформированной на ситалловой подложке, в начальный момент воздействия теплового импульса наблюдается резкое возрастание отклика («пичок – 1») с последующей релаксацией до некоторой величины (2 – «полка»), отвечающей пиротоку при постоянном нагреве подложки, рис.1, а. Импульсы, связанные с охлаждением пленки, обозначены соответственно 3 и 4. Для пленки, сформированной на кремниевой подложке (рис.1,б), пиротоки могут менять направление на противоположное. По результатам измерения пиротоков на разных частотах построены зависимости, представленные на рис. 2. Как видно, начиная с 4 кГц и выше, величины откликов пленки на ситалловой подложке (1) и (3) уменьшаются, а (2) и (4) – увеличиваются (рис.2, а). Отклики, полученные с пленки, сформированной на кремниевой подложке, проходят через максимумы (рис.2,б). Причем обращает на себя внимание факт несовпадения частот этих максимумов.

В работе обсуждаются возможные механизмы поведения пиротока с учетом последних экспериментальных и теоретических данных, представленных в работах [2-4].

1. I. P. Pronin, E. Yu. Kaptelov, S. V. Senkevich, O. N. Sergeeva, A. A. Bogomolov and A. L. Kholkin *Integr. Ferroelectrics* 106, 81 (2009).
2. Igor Lubomirsky and Oscar Stafsudd *Review of scientific instruments* 83, 051101 (2012).
3. M. T. Kesim, J. Zhang, S. Troler-McKinstry, J. V. Mantese, R. W. Whatmore, and S. P. Alpay *Journal of Applied Physics* 114, 204101 (2013).
4. M. Botea, A. Iuga, and L. Pintilie *Applied Physics Letters* 103, 232902 (2013).

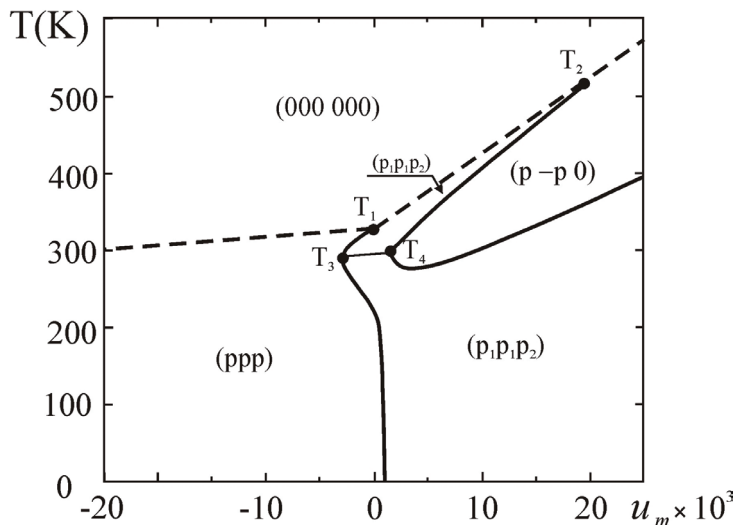
ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК BST НА (111) ПОВЕРХНОСТИ КУБИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ

Широков В.Б.^{1,2}, Юзюк Ю.И.²

¹Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, 344061, Россия (E-mail: shirokov-vb@rambler.ru)

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

Особые свойства сегнетоэлектрических тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) привлекают исследователей и разработчиков микроэлектронных устройств. Свойства пленок в первую очередь зависят от характера и величины вынужденной деформации, вызываемой подложкой. Действие вынужденной деформации на кубических подложках среза (001) описано в [1]. Различные фазовые состояния, описанные в [1] для разных областей концентрации компонент, характеризуются различным направлением поляризации и разным характером антифазных вращений октаэдров в пленочной структуре BST. Пленки в разных фазовых состояниях обладают различными физическими свойствами.



Вынужденная деформация на подложке среза (111) имеет ромбоэдрическую симметрию. Для концентраций Ba выше 0.2 на фазовых диаграммах присутствуют только полярные фазы, поэтому в этих областях можно не учитывать антифазные вращения. Здесь термодинамический потенциал можно рассматривать только от поляризации. Топология фазовых диаграмм для различных концентраций подобна. Все линии на диаграмме смещаются в область низких температур при уменьшении концентрации Ba. На рисунке приведена фазовая диаграмма для BST с концентрацией Ba $x=0.8$.

1. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., and Lemanov V. V., Phys. Rev. B **79**, 144118 (2009).

**ПРАКТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
И РОДСТВЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ (ПИРО –
И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ,
ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО
– ОПТИЧЕСКИЕ, СВЧ)**

СЕКЦИЯ 9

устные доклады

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВЧ-ПОГЛОЩЕНИЕ В КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ (Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃, МОДИФИЦИРОВАННОЙ (Bi₂O₃+Fe₂O₃).

*Абубакаров А.Г.¹, Вербенко И.А.¹, Нойкин Ю.М.²,
Мануилов М.Б.², Кузнецов Д.С.², Садыков Х.А.¹*

¹НИИ физики ЮФУ,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: ilich001@yandex.ru)

²Физический факультет ЮФУ,
Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: nose40@bk.ru)

Свинецсодержащая пьезоэлектрическая керамика на базе известной бинарной системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, ЦТС, в течение последних десятилетий является основой подавляющего большинства промышленно выпускаемых высокотехнологичных устройств. Однако, в связи с формированием Евро-союзом новой законодательной базы, направленной на защиту окружающей среды и исключение токсичных элементов, таких, как свинец, актуальной становится разработка новых экологически безопасных материалов и технологий их получения.

В ходе наших предварительных исследований установлена высокая пьезоэлектрическая активность сегнетокерамик на основе системы $(Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$, модифицированной $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$, позволяющая их использовать в низкочастотных приёмных устройствах. Кроме того, возможная близость к морфотропной области (МО) позволяет надеяться на перспективность этих материалов в качестве СВЧ-поглощающих сред. С этой целью в настоящей работе устанавливаются корреляционные связи между составом (содержанием комбинированного модификатора) и свойствами (электрофизическими и диссипативными характеристиками) ТР.

Объектами исследования стали керамики ТР системы $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-\alpha}Li_{\alpha}](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$ ($\alpha = 0.02$, $y = 0.1$, $z = 0.02$), модифицированные $(Bi_2O_3 + Fe_2O_3)$. Добавки вводили сверх стехиометрии в количествах (x) (0.5; 1.0; 1.5) масс. %.

На рисунке показаны зависимости основных электрофизических характеристик изученных ТР от содержания $(Bi_2O_3 + Fe_2O_3)$. Анализ рисунка показывает, что динамика изменения электрофизических характеристик практически полностью соответствует классической картине изменения свойств сегнетоактивных материалов в окрестности МО (пьезоэлектрические характеристики – коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), пьезомодули ($|d_{31}|, d_{33}$), проходят через максимум, механическая добротность (Q_m), испытывает минимум). Изменение СВЧ-поглощения показывает, что наибольшие значения поглощения СВЧ-мощности (L) достигаются в ТР с 1 масс. % модификатора, что коррелирует с изменением Q_m и, вероятно, связано с фазовой нестабильностью керамик внутри МО.

Высокие значения $K_p \sim 0.5$, $d_{33} \sim 160$ пКл/Н позволяют рассматривать указанные ТР как перспективные для создания пьезоматериалов – основ

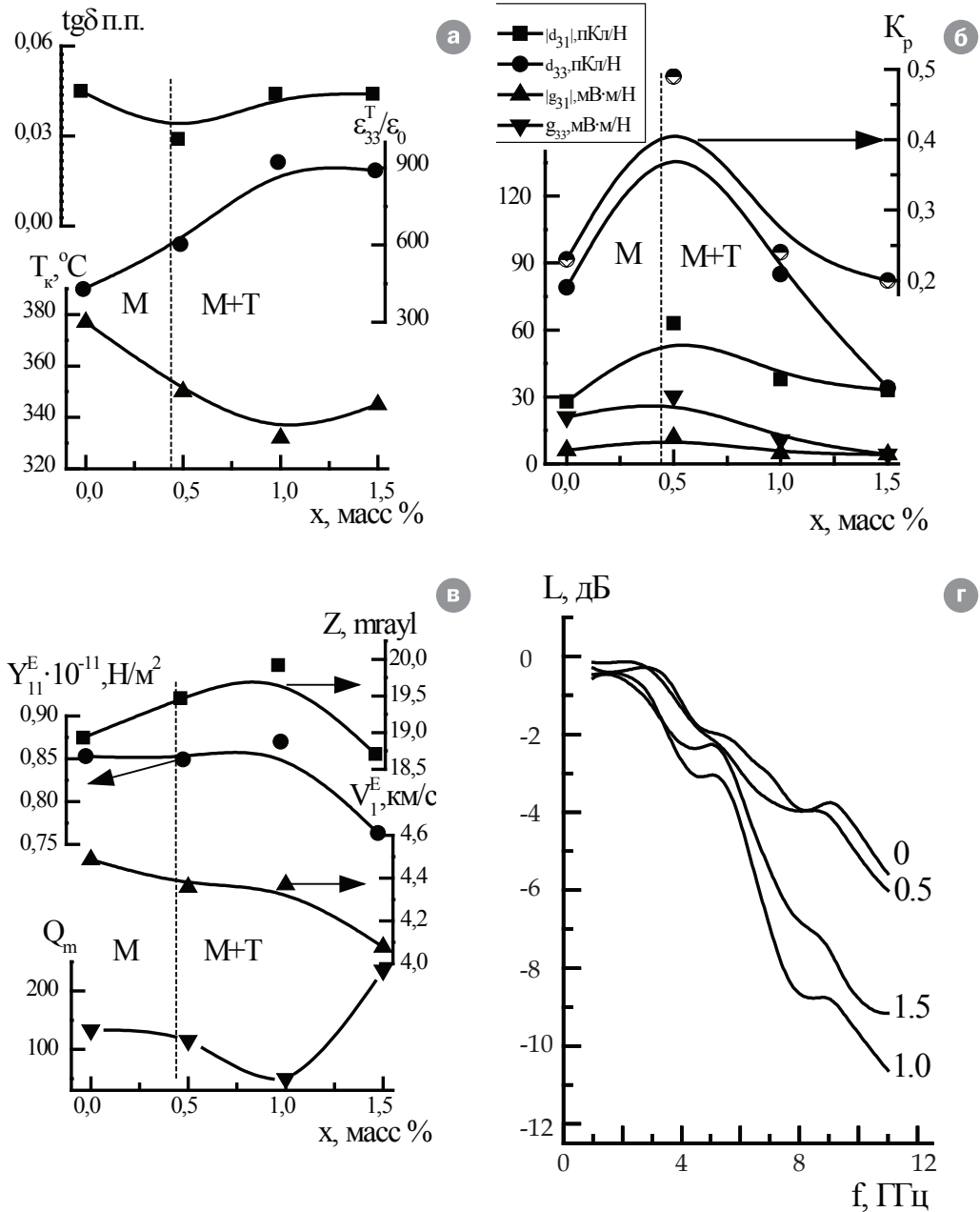


Рисунок. Зависимости диэлектрических (а), пьезоэлектрических (б), сегнетоэластических (в) и диссипативных (г) характеристик ТР.

высокоэффективных электромеханических преобразователей, работающих в режиме приёма (звукосниматели, датчики перемещения), Высокие же диссипативные характеристики делают их перспективными компонентами для экранов, используемых при экологической защите окружающей среды и человека от негативного воздействия источников высокочастотного ЭМ-излучения

СВЕРХНЕКРИТИЧЕСКОЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В ДВОЙНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ ТЕТРАБОРАТА СТРОНЦИЯ

Александровский А.С.^{1,2}, Вьюнышев А.М.^{1,2}, Зайцев А.И.^{1,2}

¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: alexandrovsky@kirensky.ru)

²Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, 660041, Россия

Существование доменных структур, состоящих из чередующихся противоположно поляризованных доменов, хорошо известно в ряде сегнетоэлектрических кристаллов. Как сообщается в докладе А. И. Зайцева [1], тетраборат стронция (α -SBO) является первым несегнетоэлектрическим кристаллом, где были обнаружены ростовые двойниковые структуры, во многом аналогичные таким доменным структурам в сегнетоэлектриках. Край фундаментального поглощения α -SBO расположен наиболее глубоко в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне (ВУФ) спектра среди всех нелинейно-оптических кристаллов. Ввиду отсутствия углового синхронизма, данные двойниковые структуры являются единственным доступным в настоящее время средством повышения эффективности преобразования излучения в α -SBO. При распространении излучения накачки в направлении, перпендикулярном двойниковым стенкам, имеет место так называемый случайный (стохастический) фазовый квазисинхронизм (RQPM), а при распространении в плоскости двойниковых стенок – нелинейная дифракция. При распространении волны накачки в произвольном направлении в принципе возможны оба этих процесса. Образцы двойниковых структур α -SBO, полученные к настоящему времени, отличаются сильной рандомизацией, что снижает фактор увеличения эффективности нелинейно-оптического преобразования для конкретного процесса, но позволяет реализовать увеличение эффективности для широкого круга таких процессов на одном и том же образце в отсутствии какой-либо настройки.

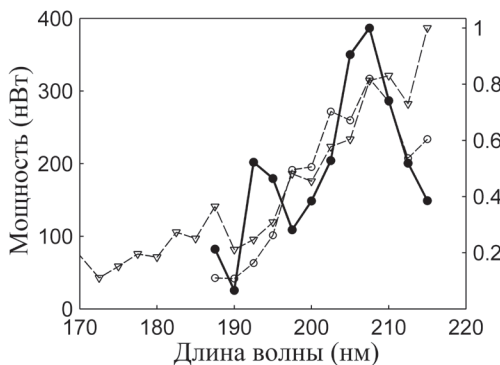


Рис. 1. Зависимость мощности от длины волны излучения, генерируемого в SBO при удвоении частоты второй гармоники фемтосекундного лазера на титан-сапфире. Сплошная кривая - экспериментальные данные, откорректированные с учетом потерь генерируемого излучения в системе регистрации. Штриховая линия - расчётная зависимость. Штриховая линия с треугольниками - расчётная зависимость вклада двойниковой структуры без учёта перестроечной кривой источника накачки.

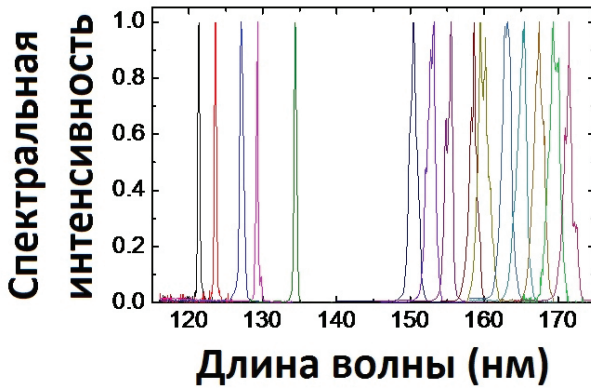


Рис. 2. Спектры ВУФ излучения, полученного в образце α -SBO, содержащем двойниковую структуру. Спектры для каждого значения центральной частоты накачки нормированы.

В частности, реализована непрерывная перестройка излучения, генерируемого в дальней ультрафиолетовой (ДУФ) области спектра при преобразовании второй гармоники излучения фемтосекундного лазера на титан-сапфире в кристалле α -SBO, содержащем рандомизированную доменную структуру. Перестроечная кривая излучения, генерируемого в режиме RQPM в одном из образцов двойниковой структуры α -SBO приведена на рис.1.

Максимальная средняя мощность, полученная в ДУФ диапазоне при использовании маломощного лазерного источника основного излучения, составляет порядка 1 мкВт. Фактор увеличения за счёт эффекта RQPM составляет порядка 300. Перестроечная кривая получена при фиксированном положении образца в процессе перестройки длины волны накачки, что свидетельствует о спектральной нечувствительности процесса RQPM в сильно рандомизированных структурах. Исследовано преобразование излучения фемтосекундного суперконтинуума из видимой области спектра в ультрафиолетовую область. Спектр генерируемого излучения в условиях оптимизации по мощности имеет пиковую структуру, однако при использовании жёсткой фокусировки принимает вид непрерывного спектра в диапазоне 265 – 295 нм. В условиях RQPM получено ВУФ излучение, непрерывно перестраиваемое в области 170 – 121 нм (рис.2) [2]. Эффективность преобразования была измерена на длине волны 160 нм и составила величину порядка $5 \cdot 10^{-5}$, что является типичным значением, характерным для сильно рандомизированных НФК α -SBO.

1. Зайцев А.И. Тезисы доклада ВКС-20. (2014).
2. Trabs P., Noack F., Aleksandrovsky A.S., Vyunishev A.M., Zaitsev A.I., Radionov N.V., and Petrov V. 9th International Conference “UFO 2013”, Davos. 4 – 8.03.2013, P.34, Fr2.4.

МЕТОД ОХЛАЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Бондарев В.С.^{1,2}, Горев М.В.^{1,2}, Михалева Е.А.¹, Флёров И.Н.^{1,2}

*¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, 660036, Россия*

*²Сибирский Федеральный Университет,
Красноярск, 660036, Россия (E-mail: vbondarev@yandex.ru)*

Научным и инженерным сообществами признано, что одним из перспективных направлений поиска и разработки новых методов охлаждения является развитие исследований, связанных с интенсивным и экстенсивным электрокалорическими эффектами (ЭКЭ) в твердых телах, испытывающих фазовые переходы. Эффект охлаждения при этом возникает за счет взаимодействия электрического поля с микроструктурными составляющими твердого тела. Благодаря высокой плотности твердых тел, охлаждающие устройства на их основе могут быть компактными по сравнению с традиционными холодильными установками. Таким образом, использование твердых тел в качестве хладагента в криогенных устройствах становится не только целесообразным, но и предпочтительным.

Не менее перспективным является направление, связанное со значительным усилением калорического эффекта в периодически меняющихся полях, приложенных к твердым телам, находящимся в неравновесных тепловых условиях. Теоретически такая задача была недавно решена для материалов сегнетоэлектрической природы обладающих высокими значениями диэлектрической восприимчивостью χ и сильной нелинейной зависимостью $\partial\chi/\partial T$ [1,2]. В рассмотренной модели, в образце образуется градиент температуры ∇T , который приводит к появлению динамической поляризации и теплового потока. Авторы [1,2] пришли к выводу, что периодическое изменение температуры, обусловленное ЭКЭ при гармоническом воздействии поля и при выборе оптимальной рабочей точки на нелинейной зависимости $\partial\chi/\partial T(T)$ приводит к тому, что количество поглощенного и выделенного тепла в образце различно, и это является причиной охлаждения образца в неравновесных тепловых условиях. Однако попытки экспериментального подтверждения теоретических расчетов до сих пор не предпринимались.

В работе представлены результаты исследований в адиабатических и неравновесных тепловых условиях электрокалорического эффекта в одноосном сегнетоэлектрике – триглицинсульфате (ТГС). Исследования интенсивного ЭКЭ были выполнены в адиабатическом калориметре в режиме включения и выключения электрического поля. Изменение температуры после включения поля в пределах погрешности определения совпало с величиной, наблюдавшейся в процессе выключения поля. Эти результаты свидетельствуют о высокой степени обратимости интенсивного ЭКЭ

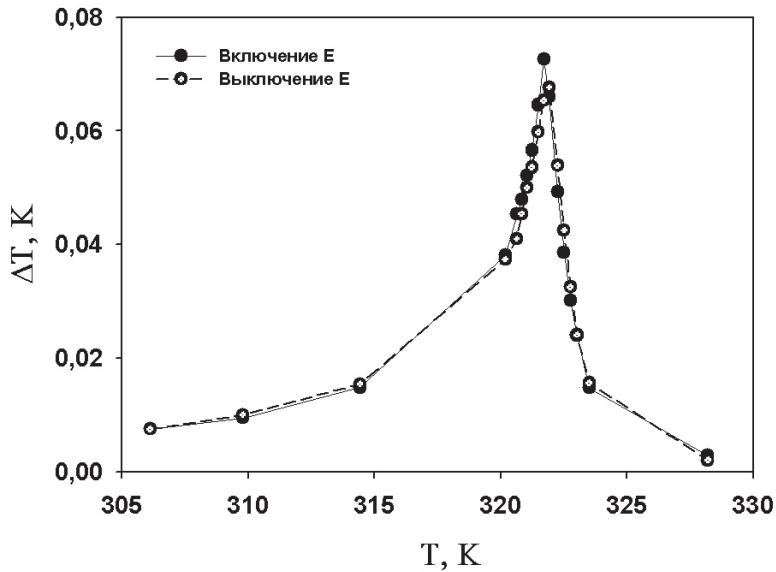


Рис. 1. Зависимость величины интенсивного ЭКЭ от температуры в режиме включения и выключения электрического поля напряженностью 2кВ/см.

в ТГС. Однако исследования ЭКЭ в неравновесных тепловых условиях в режиме включения и выключения электрического поля свидетельствуют о неполной обратимости интенсивного ЭКЭ (см. рис. 1.).

Различие максимальных значений $\Delta T^{\text{вкл.}}$ и $\Delta T^{\text{выкл.}}$ составило $\sim 0,007\text{K}$, что превышает погрешность определения интенсивного ЭКЭ.

Более того, периодически меняющееся электрическое поле различной частоты приводило к появлению градиента температуры ∇T в образе, что, в свою очередь, способствовало появлению, как динамической поляризации, так и теплового потока.

Экспериментально установлено, что в неравновесных температурных условиях, при некоторых условиях выбора температуры стабилизации основания образца, количества выделенного и поглощенного тепла образцом ТГС не одинаковы. Показано, что переменное электрическое поле в реализованных в эксперименте условиях способствует незначительному охлаждению образца.

1. Старков, А.С., С.Ф. Карманенко С.Ф. и др. ФТТ, **51**, 7 (2009) – Р. 1422
2. Khodayari A. and Mohammadi S. IEEE transactions on ultrasonic, ferroelectrics, and frequency control, **58** (3), 303 (2011).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-924.2014.2.)

ГЕНЕРАЦИЯ ФЕМТОЛИТРОВЫХ КАПЕЛЬ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Зорихин Д.В., Мингалиев Е.А., Лобов А.И., Макаев А.В., Шур В.Я.

*Институт естественных наук, Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, 620000, Россия (E-mail: zorikhin@labfer.usu.ru)*

В данной работе исследован процесс генерации капель жидкости пико – и фемтолитрового объема путем их отделения от макро капли под действием пироэлектрического поля, создаваемого с помощью контролируемого нагрева монокристаллической пластины танталата лития (LT). Этот процесс позволяет прецизионно дозировать жидкость [1].

Исследование генерации капель силиконового масла под действием пироэлектрического поля производилось для локального и однородного нагрева пластины LT толщиной 0.4 мм, вырезанной перпендикулярно полярной оси. Локальный нагрев поверхности осуществлялся импульсным облучением излучением CO₂ лазера с длиной волны 10,6 мкм, а однородный нагрев – пропусканием тока через металлический электрод на поверхности. Система скоростной видеосъемки позволяла регистрировать кинетику процесса с высоким разрешением по времени.

Вследствие электрогидродинамического эффекта макрокапля жидкости, помещённая в пироэлектрическое поле, приобретает коническую форму. При достижении критического поля на вершине капли образуется микроструя, с конца которой отделяется микрокапля (Рис. 1).

В случае локального нагрева определена зависимость критического расстояния между подложкой и пластиной, при котором начинается генерация капель, от мощности лазерного излучения. Локальный нагрев характеризуется «фокусирующим» эффектом, позволяющим локализовать место осаждения микрокапель.

При помощи компьютерного моделирования была проведена оценка величины и пространственного распределения пироэлектрического поля, возникающего при охлаждении участка сегнетоэлектрика, нагретого импульсом лазерного излучения. Установлено, что уменьшение расстояния между поверхностью сегнетоэлектрика и подложкой приводит к увеличению величины поля и «фокусирующего» эффекта.

При однородном нагреве были измерены зависимости объема микрокапель и частоты их генерации от расстояния между подложкой и пластиной LT при одних и тех же параметрах нагрева. Минимальный объем микрокапель масла составил 10 пиколитров.

Особый интерес для реализации эффекта гигантского комбинационного рассеяния представляет нанесение с помощью прецизионного дозирования наночастиц благородных металлов [2]. Нами было проведено микродозирование стабильного коллоидного раствора наночастиц серебра размерами около 30 нм с концентрацией 0,5 г/л, полученного методом ла-

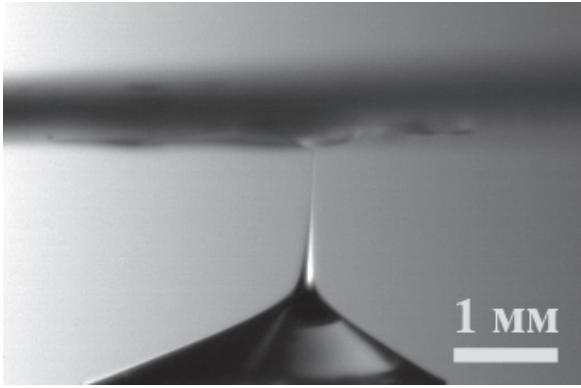


Рис. 1. Мгновенное изображение капли силиконо-вого масла в момент генерации микро-капель

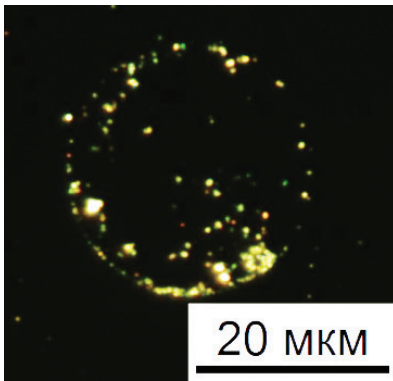


Рис. 2. Оптические изображения распределения кластеров наночастиц серебра на поверхности покровного стекла после высыхания микро-капли.

зерной абляции в жидкости [3]. Минимальный диаметр осаждённых микрокапель раствора достигал 10 мкм (Рис.2), что соответствует объёму около 300 фемтолитров.

1. Ferraro P., Coppola S., Grilli S. et al, Nature Nanotechnology, 5, 429 (2010).
2. Semenova A.A., Goodilin E.A., Brazhe N.A. et al, Journal of Materials Chemistry, 22, 24530 (2012).
3. Tyurnina, A. E., Shur, V. Y., Kozin, R. V., Kuznetsov, D. K., and Mingaliev, E. A., Fundamentals of Laser-Assisted Micro – and Nanotechnologies, 90650D (2013).

Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и правительства Свердловской области (13-02-96041-р-Урал-а) и гранта РФФИ (13-02-01391-а).

ЦИФРОВЫЕ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Макарьев Д.И., Рыбьянец А.Н.

НИИ Физики ЮФУ,

Ростов-на-Дону, 344090, Россия

(E-mail: dmakarev@rambler.ru, arybyanets@gmail.com)

В настоящем докладе рассмотрены возможности использования существующих технологий 3d-печати для создания на их основе технологии объемной печати пьезоэлементов, в т.ч., путем создания необходимых для этого цифровых пьезоматериалов. Появление 3d-принтеров обещает произвести революцию во многих отраслях производства, таких как электроника, строительство, металлообработка, медицина и др. 3-d принтеры уже изготавливают масштабные макеты сложных конструкций, строят дома, создают металлические изделия и даже печатают внутренние органы человека и животных. Дальнейшее развитие этой технологии — 3d-сборка позволяет создавать сложные объекты, состоящие из нескольких материалов совершенно разной природы. Пьезоэлементы с точки зрения форм и размеров являются удобными объектами для 3d-технологий, в связи с этим возникает вопрос: можно ли напечатать пьезоэлемент на 3-d принтере или собрать при помощи 3d – сборщика? Какие технологии 3d – печати и 3d – сборки при этом применимы, и какие при этом следует предъявить требования к пьезоматериалам? Очевидно, что данные технологии предъявляют дополнительные особые требования к материалам. В связи с их особыми свойствами, материалы, предназначенные для 3d-печати и 3d-сборки, принято называть цифровыми материалами (соответственно пьезо-материалы для 3d-печати можно назвать цифровыми пьезоматериалами), однако данный термин пока ещё не устоялся и существует две точки зрения на то, что следует называть цифровыми материалами. С одной точки зрения цифровые материалы — это все материалы, предназначенные для 3d-технологий, с другой — цифровые материалы должны обладать цифровыми свойствами, т.е. повышенной защитой от ошибки сборщика. Такими свойствами обладают, например, детали конструктора ЛЕГО, кирпичи или части бревенчатого дома – они позволяют нивелировать несовершенство сборочных манипуляций.

Технологии 3d-печати и 3d-сборки можно условно разделить на 3 части: 3d-печать изделий на полимерной основе, селективное лазерное спекание порошковых материалов (Selective Laser Sintering (SLS-технология)) и 3d – сборка.

3d-печать изделий на полимерной основе — это наиболее развитый и разнообразный сектор 3d-технологий [1]. Он включает в себя: Стереолитографию (SLA-технология); послойную печать расплавленной полимерной нитью, (Fused Deposition Modeling или FDM — технология) — печать расплавленным до полужидкого состояния пластиком; технология струй-

ного моделирования (Ink Jet Modelling); технология склеивания порошков (Binding powder by adhesives) — клей наносится на слой порошка; ламинирование листовых материалов (Laminated Object Manufacturing или LOM) (на данный момент не применяется); облучение ультрафиолетом через фотомаску (Solid Ground Curing или SGC) (не применяется) и др.

В принципе, при помощи всех этих технологий можно создать низкоэффективные смесевые композиты пьезоэлектрик-полимер системы 0-3, вопрос преодоления порога перколяции и возможности создания высокоэффективных смесевых композитов системы 3-0 требует дальнейшего изучения, наиболее перспективной в этом смысле представляется технология склеивания порошков.

Селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering (SLS-технология)) — единственная известная на сегодняшний день технология, позволяющая создать керамический материал на 3d-принтере. По данной технологии на рабочий стол (эlevator) наносятся последовательно слои полимерного, металлического или керамического порошка, которые спекаются в нужных областях лазером. В России были попытки создать пьезокерамику системы ЦТС методом селективного лазерного спекания, существует патент 1999 г. [2] (не действующий), однако, судя по характеристикам полученного материала, он не мог быть материалом системы ЦТС [3].

3d-сборка. При помощи данной технологии можно собирать сложные системы, состоящие из нескольких материалов. Наиболее удобными объектами для такой сборки являются 1-3 или 2-2 пьезокомпозиты – высокоэффективные пьезоматериалы, состоящие из пьезоэлектрических стержней (1-3) или пластин (2-2) помещённых в полимерный массив.

Вывод: все 3 технологии в принципе пригодны для разработки на их основе технологий 3d-печати или сборки пьезоэлементов, однако практически во всех случаях требуется серьезная доработка технологий, основную часть которой должна составить разработка цифровых пьезоматериалов. Наиболее перспективными представляются технологии 3d-сборки, селективного лазерного спекания и технология склеивания порошков.

1. Петров А.Г., Семченков С.И. Вестник ИМСИ №1-2,(2011)
2. Патент РФ 2214316
3. Гуреев Д.М., Ружечко Р.В., Шишковский И.В. Письма в ФТТ, 26, вып. 6, с 84-90 (2000)

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BSPT И KNN

*Политова Е.Д.¹, Калева Г.М.¹, Мосунов А.В.¹, Стефанович С.Ю.¹,
Сегалла А.Г.²*

¹Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6, 105064, Москва, Россия (politova@cc.nifhi.ac.ru)

²ОАО “НИИ “Элпа”,

Панфиловский просп., д.10, 124460, Зеленоград, Москва (piezomatel@mail.ru)

В настоящее время в большинстве устройств используют пьезоэлектрические керамические материалы на основе оксидов системы цирконата-титаната свинца (ЦТС). Однако, применения этих материалов ограничены температурой < 500 К. Это определяет актуальность разработки новых пьезоэлектрических материалов с более высокими значениями температуры Кюри, перспективных для применений в металлургии, авиакосмической технике и других областях. Кроме того, токсичность производства свинец-содержащих керамик является проблемой, диктующей необходимость разработки материалов, не содержащих свинец.

К наиболее интенсивно изучаемым в последнее десятилетие перспективным составам относятся оксиды со структурой перовскита на основе твердых растворов системы $\text{BiMe}^{3+}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN). Эти оксиды имеют высокие значения температуры Кюри ~ 700 К, а также – высокие пьезоэлектрические свойства составов из области морфотропной фазовой границы (МФГ). Оптимизация функциональных свойств этих керамик остается актуальной задачей, так как высокие температуры спекания определяют плохо контролируемые потери оксидов свинца, висмута, калия и натрия и, следовательно, – отклонения от стехиометрии оксидов. Соответственно, одной из задач, требующей решения, является разработка методов получения составов на основе BSPT и KNN, имеющих более низкие температуры спекания. Актуальность этой задачи подчеркивается и тем, что согласно расчетам *ab initio* возможно формирование более высоких значений пьезокоэффициентов в сравнении с уже достигнутыми [1].

В данной работе изучены фазообразование, структурные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамик составов из области МФГ системы $(1-x)\text{BiScO}_3 - x\text{PbTiO}_3$, с $x=0.63 - 0.65$ и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN), модифицированных добавками, способствующими понижению температуры спекания керамик (оксидами Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$, MnO_2 , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , хлоридами KCl , NaCl , CaCl_2 и фторидом LiF). Фазовый состав, параметры структуры, микроструктура, диэлектрические, сегнетоэлектрические (СЭ) и пьезоэлектрические свойства керамик изучали с использованием комплекса современных физико-химических методов.

Доказано влияние добавок на параметры структуры и микроструктуры твердых растворов, представляющих смесь фаз с различными структурами. В результате диэлектрических измерений выявлены СЭ фазовые переходы 1-го рода вблизи 700 – 800 К. Обсуждаются перспективы улучшения пьезоэлектрических свойств в мелкозернистых керамиках путем регулирования размера и подвижности СЭ доменов, возможности использования других подходов (текстурирования керамик, создания композитов и др.)

1. Iniguez, D. Vanderbilt, L. Bellaiche, First-principles study of $(\text{BiScO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ piezoelectric alloys, Phys. Rev. B, **67**, 224107 (2003).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00388).

**ПРАКТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
И РОДСТВЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ (ПИРО –
И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ,
ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО
– ОПТИЧЕСКИЕ, СВЧ)**

СЕКЦИЯ 9

стендовые доклады

АКТЮАТОР МАЛЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИДОМЕННОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБАТА ЛИТИЯ

*Кубасов И.В.¹, Малинкович М.Д.², Быков А.С.³, Жуков Р.Н.⁴,
Ксенич С.В.⁵, Киселев Д.А.⁶*

*Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Москва, 119049, Россия (E-mail: ¹kubasov.ilya@gmail.com,
²malinkovich@yandex.ru, ³xalex1349@mail.ru,
⁴rom_zhuk@mail.ru, ⁵sssr007_@mail.ru, ⁶dm.kiselev@gmail.com)*

Одной из важнейших составляющих современного зондового микроскопа является система точного позиционирования. В настоящее время для перемещения зонда используются пьезосканеры на основе различных пьезокерамик. Наличие у этих материалов таких недостатков, как гистерезис, крип и нелинейная зависимость деформации от приложенного напряжения, заставляет использовать различные дополнительные системы и датчики для повышения точности позиционирования. Кроме того, вследствие сильной температурной зависимости пьезоэлектрических модулей керамики от температуры, а также невысокого значения точки Кюри, требуется периодическая калибровка микроскопа, что также увеличивает трудоемкость исследования. Перечисленных недостатков не обнаруживается у монокристаллических сегнетоэлектриков.

В данной работе исследуется возможность применения в устройствах точного позиционирования устройств на основе бидоменных монокристаллов ниобата лития, полученных методом внешнего фотонного нагрева. Высокое значение деформации таких структур достигается в первую очередь за счет реализации биморфной схемы, при этом согласно [1] перемещения должны зависеть от напряжения линейно.

Исходные образцы для исследования представляли собой монокристаллические пластины ниобата лития кристаллографического $y + 127^\circ$ среза шириной 15 мм, длиной до 70 мм и толщиной 1,6 мм со сформированной методом внешнего фотонного нагрева бидоменной структурой. Для создания актюатора методом магнетронного распыления на образцы наносили медные электроды (рис. 1).

Для исследования деформаций под действием электрического поля использовались две различные методики – с использованием оптического и атомно-силового микроскопов, что позволило измерить перемещения от единиц нанометров до десятков микрометров. Измерения производились в диапазоне напряжений ± 300 В, использовалось консольное закрепление актюаторов. Обобщенные данные измерений деформаций с помощью оптического и атомно-силового микроскопа приведены на рис. 2.

Экспериментально показана линейная зависимость деформации от напряжения и отсутствие гистерезиса для монокристаллической би-

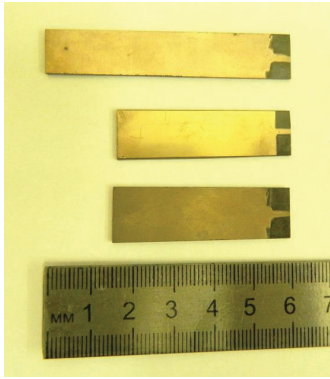
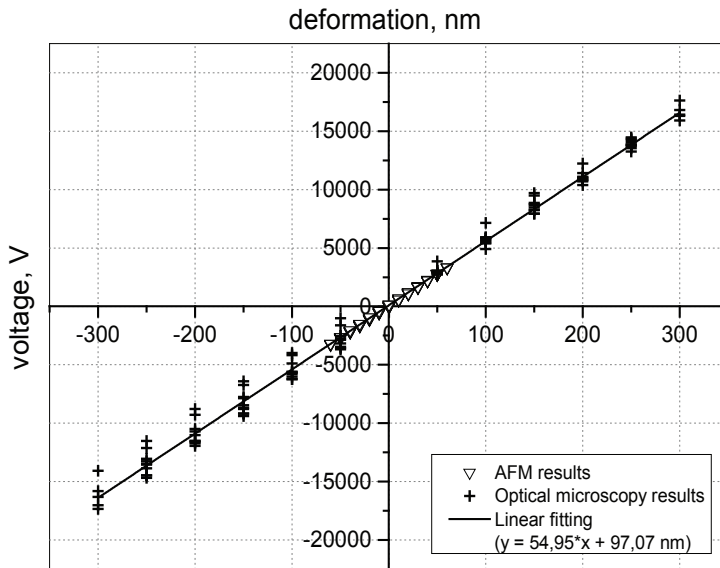


Рис. 1. Актюаторы на основе бидоменных структур ниобата лития.

Рис. 2. Обобщенные данные исследования деформации бидоменной структуры длиной 70 мм при помощи АСМ и оптической микроскопии



доменной структуры, достигнутые перемещения составили около 17 мкм при приложенном постоянном напряжении до 300 В. Подобные актюаторы могут найти применение в устройствах зондовой микроскопии, а также в других областях, где требуются безгистерезисные системы перемещений, например, термостабильных устройствах пьезокоррекции лазерных гироскопов и квантовых оптических резонаторов.

1. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D. *Ferroelectrics*, **374**, 701 (2008).

УПРУГИЕ ПОТЕРИ И ДИСПЕРСИЯ В КЕРАМОМАТРИЧНЫХ ПЬЕЗОКОМПОЗИТАХ

*Рыбьянец А.Н., Науменко А.А., Константинов Г.М., Швецова Н.А.,
Луговая М.А.*

НИИ Физики ЮФУ,

*Ростов-на-Дону, 344090, Россия (E-mail: arybyanets@gmail.com,
charliekorablik@gmail.com, georgy.konstantinov@yandex.ru, yfnfif_71@bk.ru)*

Многофазные керамоматричные пьезокомпозиционные материалы являются сложными объектами для теоретического анализа, моделирования и ультразвуковых измерений. Изменения химического состава на фазовых границах, а также появление микропористости в процессе спекания компонентов композита влияет на упругие, электрические и механические свойства композитов. Пространственная дисперсия упругих свойств искажает характеристики ультразвуковых импульсов и может сделать ультразвуковые измерения неоднозначными.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование различных пьезокомпозиционных структур (пористые пьезокерамики, композиты керамика/керамика и керамика/кристалл) включающее компьютерное трехмерное моделирование, импедансную спектроскопию и ультразвуковые измерения.

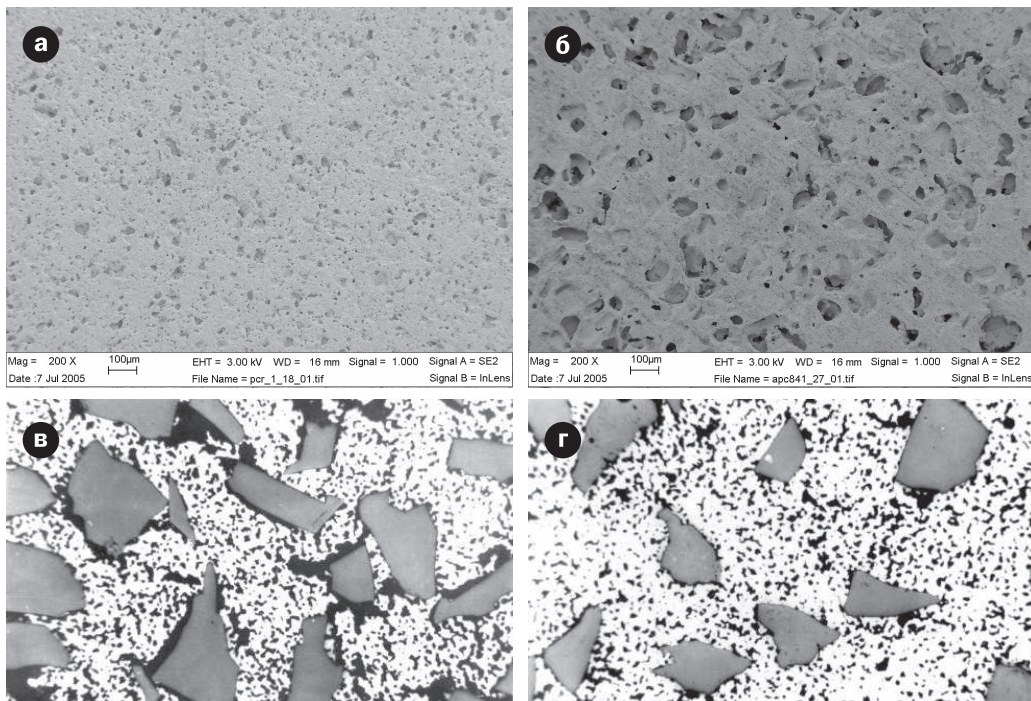


Рис.1. Оптические и электронные микрофотографии поверхности пористых ЦТС пьезокерамик (а,б) и керамоматричных композитов ЦТС/ α - Al_2O_3 (в,г).

Конечно-разностный пакет Wave 3000 Pro, был использован для полного решения трехмерных вязкоупругих волновых уравнений во временной области. Трехмерные композиционные объекты для моделирования генерировались с помощью встроенной внутренней процедуры пакета, а также по данным послойных срезов реальных композиционных элементов, полученных с помощью оптического и электронного микроскопов. Полные наборы комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамоматричных пьезокомпозитов определялись с помощью компьютерной программы анализа резонансных спектров импеданса (PRAP). Скорость звука и затухание продольных и сдвиговых волн в пьезокомпозитах измерялись ультразвуковым методом.

В результате выполненных исследований обнаружены аномалии скорости звука и затухания в окрестности соответствующих порогов упругой перколяции. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными. Рассмотрены микроструктурные и физические механизмы упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических потерь, а также пространственной дисперсии в керамоматричных пьезокомпозитах. Показано, что эхо-импульсные измерения частотных зависимостей упругих свойств керамоматричных композитов, характеризуемых высокими потерями и сильной дисперсией, являются неточными и неоднозначными. В свою очередь, анализ импедансных спектров (PRAP) позволяет получить точные и воспроизводимые результаты, которые хорошо согласуются с результатами трехмерного моделирования, выполненного методом конечных разностей.

АЦЕНТРИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ: СИСТЕМА НИТРАТОВ БАРИЯ – КАЛИЯ, СТРУКТУРА – СВОЙСТВА

*Кидяров Б.И.¹, Ковалевский В.И.², Малиновский В.К.²,
Первухина Н.В.³, Пугачев А.М.², Рожков А.Ф.⁴*

¹*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru)*

²*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, 660090, Россия (E-mail: arg@iae.nsk.su)*

³*Институт неорганической химии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, 630090, Россия (E-mail: revukh@niic.nsc.ru)*

⁴*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, 6300906, Россия (E-mail: rozhkov@igm.nsc.ru)*

Известно, что 1-1, 2-1 нитраты образуют несколько стабильных, или метастабильных нецентросимметричных (НЦС) фаз [1-4]. В частности, при исследовании Р-Т – диаграммы KNO_3 выявлены ацентричные фазы C_{3v} и C_{2v} [1]. В водно-солевой системе KNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O образуются ацентричные фазы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Т, Р23) [3], KNO_3 [4], и ромбические кристаллы двойного нитрата $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (KBN) [5], которые по нашим данным являются ацентричными [4]. Поскольку при температурах $20 \div 50^\circ\text{C}$ сростки этих кристаллов являются непрозрачными, мы провели их синтез при повышенных температурах $50 \div 80^\circ\text{C}$ и получили прозрачные образцы НЦС кристаллов $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с неполярной тетрагональной структурой D_{2d} ($\overline{14}2m$). Оцененная лазерно – порошковым методом Куртца – Перри НЛО – восприимчивость кристаллов KBN составляет $\sim 3 \text{ pm/V}$.

В водно-солевой системе KNO_3 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – H_2O выращены прозрачные кристаллы KNO_3 (D_{2h}). Изучена температурная зависимость интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) в различных порошках этих кристаллов при возбуждении лазерным излучением 1.064 мкм, как при нагреве от 20°C (\rightarrow), так и при охлаждении (\leftarrow) от 160°C , Рис. При нагреве ГВГ наблюдается только в эвтоническом осадке, содержащем $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (кривая 7, \rightarrow). Это соединение распадается на компоненты при 155 - 160°C , и сигнал ГВГ исчезает. При обратном охлаждении этой пробы при температуре ниже 108°C наблюдается образование сегнетоэлектрической фазы KNO_3 (C_{3v}), и сигнал ГВГ снова возникает (кривая 7, \leftarrow). То же самое наблюдается при охлаждении образцов KNO_3 при температурах $138 \div 108^\circ\text{C}$ вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода ($\text{D}_{3d} \rightarrow \text{C}_{3v}$), а затем сигнал ГВГ исчезает при температурах $20 \div 40^\circ\text{C}$ (переход $\text{C}_{3v} \rightarrow \text{D}_{2h}$).

Отметим, что новые кристаллы KBN перспективны для использования в нелинейной оптике, и для создания ВКР – лазеров [3].

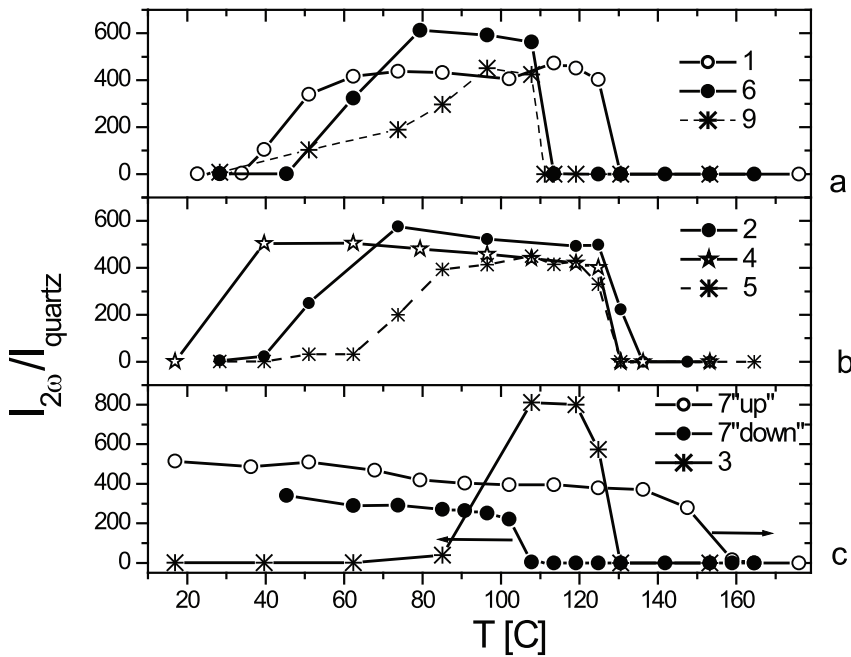


Рис. Температурные зависимости сигнала ГВГ кристаллов KNO_3 , нормированные на сигнал ГВГ от порошка кристаллического кварца.

- 1- исходный реактив особо чистого KNO_3 ,
- 2- KNO_3 кристалл, выращенный из раствора с добавкой 0.1% $\text{Ba}(\text{Cl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 3- KNO_3 кристалл из раствора с добавкой 0.1% $\text{Ba}(\text{Cl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.1% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,
- 4 - KNO_3 кристалл из раствора с добавкой 0.1% $\text{Ba}(\text{Cl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.2% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,
- 5 - KNO_3 кристалл из раствора с добавкой 0.1% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,
- 6 - KNO_3 ,
- 7- эвтоника,
- 8- исходный $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ реактив,
- 9- дефектный кристалл KNO_3 из чистого раствора,

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. *Беспорядок в кристаллах*. Т.1. М.: МИР. (1982). – 434 с.
2. Binages–Vilau R., Calvet T. and Civevas–Diartre M.A. *Crystallographic Review*. **20**, № 1, 25 (2014).
3. Zvereva P.G., Basiev T.T., Osiko V.V., Kulkov A.M., Voitsekhovskii V.N., Yakobson V.E. *Optical Materials*. **11**, № 4, 315 (1999).
4. Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н.* Новосибирск. (2011) – 40 с.
5. Невинчан О.М. Технология получения калия нитрата особой чистоты для оптических сред. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н.* М.: (2013) – 25 с.
6. Кидяров Б.И., Ковалевский В. И., Малиновский В.К., Пугачев А.М.,
7. Рожков А.Ф.. *Автометрия*. **49**, №3, 96 (2013).

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛНОЧНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РОСТА ПЛНОК

*Тумаркин А.В., Разумов С.В., Гайдуков М.М., Гагарин А.Г.,
Козырев А.Б., Алтынников А.Г.*

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», 197376, Россия (E-mail: avtumarkin@yandex.ru)*

Полупроводниковые и ферритовые устройства, используемые в настоящее время в сверхвысокочастотных (СВЧ) системах, обладают рядом существенных недостатков, важнейшими из которых являются их высокая стоимость, большие токи в цепях управления и малое быстродействие ферритовых устройств; большие СВЧ потери на частотах свыше 10 ГГц и малые рабочие мощности полупроводниковых приборов.

Для создания СВЧ устройств, свободных от вышеперечисленных недостатков, представляется перспективным использование сегнетоэлектрических (СЭ) пленочных материалов [1].

Характеристики электронных устройств, принцип действия которых основан на использовании сегнетоэлектрических пленочных материалов, в значительной мере зависят от состава и свойств СЭ пленки. Изменение компонентного состава сегнетоэлектрических материалов, таких как титанат бария-стронция (BST), позволяет управлять уровнем диэлектрической проницаемости, СВЧ потерь и температурными свойствами пленки [2].

Использование в СВЧ устройствах BST пленок с малым содержанием Ва (температура фазового перехода которых лежит в диапазоне 150÷200 К) позволяет достигать сочетания высокой диэлектрической нелинейности и низких СВЧ потерь [3,4].

Исследуемые в работе пленки BST были получены методом ВЧ магнетронного распыления стехиометрической мишени $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ диаметром 76 мм на подложках r-среза сапфира. Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методами рентгеноструктурного анализа и Резерфордского обратного рассеяния. Электрофизические характеристики плоскопараллельных емкостных структур Pt/BST/Si исследовались на частоте 1,5 ГГц.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, выращенные в данном температурном диапазоне пленки являются поликристаллическими. Параметр ячейки BST пленок, как на сапфире, так и на платиновом подслое, уменьшается с 3,98 Å до 3,92 Å при увеличении температуры осаждения пленок с 600 до 880°C.

В поликристаллических пленках, где присутствуют кристаллиты, по разному ориентированные относительно поверхности подложки, механические напряжения, обусловленные несоответствием решеток и температурных коэффициентов пленки и подложки, релаксируют на

границах кристаллитов, приводя к интегральному отсутствию напряжений в образце. Следовательно, можно сделать вывод о том, что на изменение параметра ячейки в поликристаллической BST пленке, в основном, влияет изменение компонентного состава (соотношение бария и стронция).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в зависимости от температуры осаждения пленки, перераспределение бария и стронция между BST и вторичными полититанатами приводит к изменению компонентного состава BST фазы и параметра элементарной ячейки сегнетоэлектрика, что, в свою очередь, может сказываться на электрофизических свойствах материала. При температуре осаждения менее 700°C бинарные оксиды и полититанаты бария и стронция формируются на подложке наряду с BST фазой. Уход стронция из BST в полититанаты может объяснить увеличение содержания Ba в фазе BST при низких температурах осаждения. С увеличением температуры осаждения создаются предпочтительные условия для формирования BST фазы, параметр решетки BST уменьшается, приближаясь к значению решетки материала мишени (в нашем случае 3,946 Å, для $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ пленки при температуре осаждения 730°C). При высоких температурах летучесть соединений бария возрастает, а BST пленка становится обедненной Ba, что, в свою очередь, вызовет соответствующее уменьшение диэлектрической проницаемости материала.

В итоге проведенных исследований экспериментально установлена тенденция уменьшения параметра решетки BST пленки в результате изменения компонентного ее состава с увеличением температуры осаждения; определены температурные границы образования перовскитной BST фазы и вторичных фаз полититанатов бария и стронция на проводящей (Pt) и диэлектрической (сапфир) подложках. Это позволяет управлять структурными и электрофизическими свойствами сегнетоэлектрических тонких пленок, варьируя температуру их осаждения.

1. Вендик О.Г. // ФТТ **51**, вып 7, 1441 (2009).
2. Вендик О.Г. *Сегнетоэлектрики в технике СВЧ*. М.: Сов. радио, (1979) с. 34.
3. Тумаркин А.В., Тепина Е.Р., Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф., Козырев А.Б. // ЖТФ **82**. вып 6, 53 (2012).
4. Тумаркин А.В., Гайдуков М.М., Разумов С.В., Гагарин А.Г., Алтынников А.Г. // ФТТ **54**, вып. 5, 911 (2012).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, в рамках научного проекта № 13-02-12096 офи_м и Минобрнауки РФ.

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИФРАКЦИЯ РАМАНА-НАТА В РЕГУЛЯРНЫХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУРАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

*Вьюнышев А.М.^{1,2}, Шереметьева Ю.А.², Батулин И.С.^{3,4},
Ахматханов А.Р.^{3,4}, Шур В.Я.^{3,4}*

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия
(E-mail: vyunishev@iph.krasn.ru)

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, Россия

³Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Россия
(E-mail: vladimir.shur@urfu.ru)

⁴ООО «Лабфер», Екатеринбург, 620014, Россия

Изучен процесс удвоения частоты фемтосекундного лазера на титан-сапфире в условиях нелинейной дифракции Рамана-Ната в регулярных доменных структурах ниобата лития. При распространении основного излучения в плоскости доменных стенок, наблюдалась группа пучков второй гармоники (ВГ), соответствующая первым пяти порядкам квазисинхронизма (Рис. 1). Угловые положения пучков ВГ находятся в хорошем согласии с расчетными значениями, полученными с помощью скалярного условия нелинейной дифракции Рамана-Ната.

Для описания спектрально-угловых характеристик генерируемого излучения использована модель нелинейной дифракции Черенкова [1]. Указанная модель позволяет рассчитать угловую диаграмму спектраль-

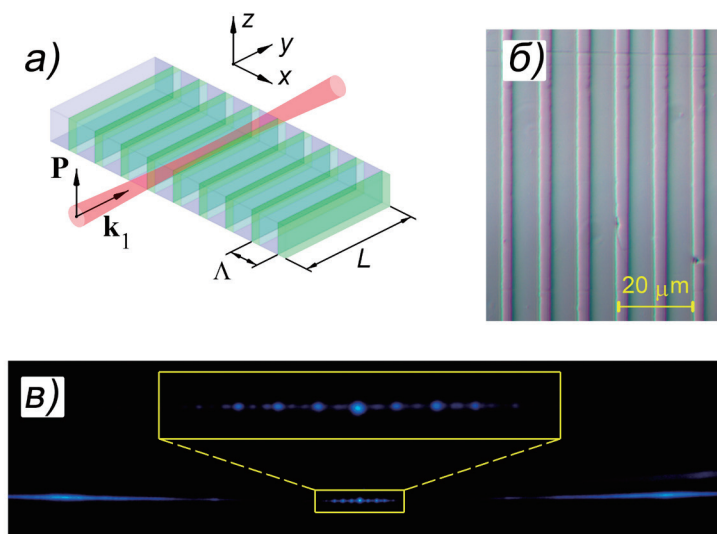


Рис. 1. а) геометрия эксперимента; б) доменная структура в исследуемом образце; в) картина нелинейно-оптического взаимодействия в регулярных доменных структурах ниобата лития. Центральная группа пятен представляет собой нелинейную дифракцию Рамана-Ната, в то время как боковые пятна соответствуют нелинейной дифракции Черенкова.

ной плотности второй гармоники для низких порядков квазисинхронизма. Усреднение данной зависимости по спектру дает угловую зависимость средней мощности второй гармоники. В расчетах использовались параметры, соответствующие условиям эксперимента. В результате наблюдалось хорошее согласие расчетных угловых положений пучков второй гармоники, их угловых и спектральных ширин, а также их амплитуд. Максимальная средняя мощность излучения второй гармоники в одном пучке достигала 1 мкВт, что соответствует эффективности преобразования 10^{-6} . Изучено влияние параметра скважности на спектрально-угловые характеристики генерируемого излучения.

Нелинейно-оптическое преобразование в условиях нелинейной дифракции Рамана-Ната является несогласованным процессом ввиду отсутствия согласования продольных компонент волновых векторов взаимодействующих волн. Наличие фазового рассогласования приводит к осцилляции сигнала ВГ вдоль нелинейной среды. Это проявляется в пиковой структуре спектров второй гармоники при широкополосной накачке. Другими словами, спектры второй гармоники представляют собой спектральные гребенки, состоящие из набора узких эквидистантных пучков. Указанное явление имеет одну природу со спектральными осцилляциями Мэйкера, наблюдающимися в тонкой кристаллической пластинке из нелинейного материала в отсутствие углового синхронизма. Установлено, что расстройка обратных групповых скоростей взаимодействующих фемтосекундных импульсов приводит к сужению спектральных пучков, а также к сокращению расстояния между ними. Относительно большая толщина исследуемого образца не позволила наблюдать спектральные пучки в эксперименте. Условия неколлинеарного квазисинхронизма обуславливают наличие углового чирпа в пределах генерируемых пучков ВГ. Величина углового чирпа растет с увеличением порядка квазисинхронизма, но существенно уступает таковой, соответствующей случаю нелинейной дифракции Черенкова [2].

Изученное явление может быть положено в основу методики неразрушающей диагностики доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах.

1. Шутов И. В., Ожередов И. А., Шумицкий А. В., Чиркин А. С. Опт. и спектр., 105, вып. 1, 89 (2008).
2. Vyunishev A. M., Aleksandrovsky A. S., Zaitsev A. I., Slabko V. V. Appl. Phys. Lett., 101, 211114 (2012).

СПОНСОРЫ



Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК», ГХК) - Федеральное государственное унитарное предприятие в составе Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом». Это уникальное предприятие с подземным расположением основных ядерных производств, не имеющее аналогов в мире. Основное назначение ГХК до 1995 года - выполнение государственного оборонного заказа по производству плутония для ядерного оружия. С 1995 года оборонный заказ на производство плутония был снят, началась конверсия предприятия.

ГХК - ведущее в России предприятие по созданию полного технологического комплекса в области цивилизованного обращения с отработанным ядерным топливом энергетических реакторов и замыканию ядерного топливного цикла.



ОАО «Информационные спутниковые системы» им. академика М.Ф. Решетнёва» (ОАО «ИСС») – одно из ведущих предприятий российской космической отрасли, владеющее технологиями полного цикла создания космических комплексов от проектирования до управления космическими аппаратами. За время своей деятельности предприятие принимало участие в реализации более чем 30 космических программ в областях связи, ретрансляции телевидения, навигации, геодезии и научных исследований. Было спроектировано, изготовлено и запущено порядка 50 различных типов космических аппаратов для использования на низкой круговой, круговой, высокоэллиптической и геостационарных орбитах. Многолетний опыт создания КА, квалифицированный персонал, высокие технологии и современное производство позволяют ОАО «ИСС» занимать позицию российского лидера спутникостроения.



Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнёва» (СибГАУ) - ведущий аэрокосмический университет страны, где готовят специалистов для космической отрасли, машиностроения, IT-специалистов, а также экономистов, финансистов, менеджеров.

СибГАУ имеет лицензию Роскосмоса на осуществление космической деятельности, обладает самой современной научно-исследовательской базой. Совместно с базовыми предприятиями (ОАО «Красмаш», ОАО «ИСС», «ОАО ЦКБ «Геофизика») и Красноярским научным центром СО РАН, университет участвует в выполнении научно-технических работ по федеральным программам. С момента основания и до сегодняшнего дня в вузе поддержи-

ваются традиции интегрированной подготовки студентов — сочетание теории с практикой, известной как система «завод-вуз». Среди преподавателей университета — руководители и ведущие специалисты крупнейших предприятий ракетно-космической отрасли.



ОАО «Научно-производственное предприятие «Радиосвязь» (ОАО «НПП «Радиосвязь») - признанный лидер в области создания систем и аппаратных комплексов передачи данных, тропосферной, спутниковой связи и навигации в интересах обеспечения обороны и безопасности страны. На предприятии имеются разрабатывающие подразделения, тесно связанные с производством. Основными направлениями деятельности предприятия являются разработка и производство станций тропосферной связи, аппаратуры спутниковой навигации ГЛОНАСС/GPS, систем фазовой навигации.

Продукция с маркой предприятия ОАО «НПП «Радиосвязь» известна далеко за пределами России. Это приводные, аэродромные радиостанции, мощные радиомаяки, станции УКВ-ЧМ вещания, телевизионные передатчики, радиостанции тропосферной и спутниковой связи, навигационная аппаратура.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Adamczyk M. 253

B

Baldi P. 326
Bormanis K. 232

C

Chen H. 246
Chou C.-C. 246
Coondoo I. 330

D

Dec J. 262
De Micheli M. P. 326

G

Guillemet-Fritsch S. 96

I

Isakov D. 45, 309

K

Kholkin A.L. 45, 53, 204, 309
Kozielski L. 253

R

Rojac T. 293
Rysiakiewicz-Pasek E. 343
Rysiakiewicz-Pasek E. 100

S

Schmidt H. 239
Smeltere I. 232
Sorrell C.C. 293

T

Tovar M. 343

V

Valanoor N. 293

W

Walker J.B. 293
Weihnacht M. 239

Y

Ye Z.-G. 87

A

A.A. Яничев 224
Абалмасов В.А. 71
Абдулвахидов К. 213
Абдулвахидов К.Г. 260

Абубакаров А.Г. 267, 369
Аввакумов Е.Г. 155, 292
Агаларов А.Ш. 247
Акбаева Г.М. 197
Акбаева Г.М. 199
Александровский А.С. 129,
371

Алёшин В.А. 67
Алиева С.М. 247
Аликин Д.О. 293, 297, 326,
328, 332

Алтынников А.Г. 389
Ангудович Е.С. 326
Андроникова Д.А. 17, 153
Андрюшина И.Н. 73, 110
Андрюшин К.П. 73, 110
Анохин А.С. 163
Антонов А.А. 108
Антонова М. 75, 77
Анфимов И.А. 214
Ахматханов А.Р. 299, 301,
305, 334, 391

B

Бак В. 77
Бакмаев А.Г. 269
Барабанова Е.В. 81
Барабанова Е.В. 317
Барышников С.В. 337
Батурин И.С. 299, 301, 305,
334, 391

Бегунов А.И. 281
Безматерных Л.Н. 285
Белугина Н.В. 85, 125, 312
Белявский П.Ю. 288

Беляков В.А. 272
Беседина Н.А. 297, 328

Бибикова О.А. 164
Блажевич А.В. 246
Блинов Л.М. 41, 356
Богачев Ю.В. 288
Богданов Е.В. 43
Богомолов А.А. 272, 277,
363

Боднарчук Я.В. 31, 303
Болдырев Н.А. 177
Бондарев В.С. 96, 373
Бондаренко П.В. 255
Борманис К. 75, 77
Бородин В.З. 179, 199

Босак А. 153
Босак А.А. 17, 87
Ботвич А.Н. 149
Бочаров А.И. 201, 235
Бронвальд Ю.А. 17, 87
Брославский М.В. 277
Будзиак А. 77
Бузанов О. 239
Бузанов О.А. 214, 216
Бурковский Р. 153
Бурковский Р.Г. 17, 87
Бурханов А.И. 75, 79, 232,
255

Буряков А.М. 35
Быков А.С. 324, 355, 383

B

Вайл М. 191
Васильев С.Г. 45, 204, 309
Вахромеев П.С. 211
Вахрушев С.Б. 17, 87, 153
Вдович А.С. 55
Вендик О.Г. 209
Вербенко И.А. 67, 177, 267,
369

Верин И.А. 222
Войнов Ю.П. 47
Волков А.А. 361
Волков Н.В. 279, 281, 285
Волк Т.Р. 31, 307

Волк Т.Р. 303
Волнянский М.Д. 164

Воронкова В.И. 127
Воронкова В.И. 222
Воронов В.Н. 157
Воротилов К.А. 114, 346,
353, 361

Воротников Е.В. 117, 226
Втюрин А.Н. 157, 168, 253,
287

Вьюнышев А.М. 371, 391

G

Гагарин А.Г. 389
Гайдуков М.М. 389
Гайнутдинов Р.В. 31, 85,
125, 303, 307, 312
Гарбарз-Глос Б. 77
Герасимова Ю.В. 168
Гойхман А.Ю. 337
Головко Ю.И. 163

Голубко Н.В. 191
Горев М.В. 373
Горев М.В. 9, 43, 96, 189, 206
Горелик В.С. 47, 50
Городнов К.В. 351
Граби З.Х. 91
Грабовский С.В. 49
Грехов И.В. 353
Григорян С.Г. 324
Гриднев С.А. 91, 93, 201,
235, 283
Гуда А.А. 260
Гудим И.А. 279, 281, 287
Гужаковская К.П. 79
Гурин С.А. 339
Гуртовой В.Г. 166
Гусев А.А. 155, 292
Гущина Е.В. 353

Д

Давыдов А. 53
Даринский Б.М. 52, 126,
348
Дедьк А.И. 288
Делимова Л.А. 353
Демидов А.А. 281
Диденко И.С. 216
Дикушина Е.А. 309
Долбилов М.А. 326
Доценко И.И. 100
Драгинда Ю.А. 22
Дрождин С.Н. 319
Дудкина С.И. 267

Е

Елисеев А.Ю. 317
Емельянов А.С. 179
Емельянов Н.А. 341
Еремин Е.В. 279, 281, 285
Ершов А.А. 168
Есин А.А. 305
Ефремова П.В. 81, 83

Ж

Жандун В.С. 135, 145
Жога Л.В. 322
Жуков Р.Н. 324, 355, 383

З

Забелина Е.В. 216
Зайцев А.И. 33, 100, 129,
170, 371
Зайцев К.И. 47

Замков А.В. 33
Замкова Н.Г. 135, 145
Захаров Ю.Н. 179, 246
Захарченко И.Н. 131, 246
Заяц Д.В. 330
Зверев П.Г. 251
Зеленовский П.С. 45, 53,
204, 309
Зиненко В.И. 135, 145, 159,
172
Злобина Л.И. 47
Зорихин Д.В. 375
Зубкова Е.Н. 114
Зубко С.П. 209

И

Иваненко А.А. 168
Иванова А.И. 197
Иванова Е.С. 85, 307
Иванов В.В. 321
Иванов С.А. 191
Ивлева Л.И. 79, 251, 262
Ивлиев М.П. 89
Искачев С.А. 309
Исупов В.П. 155
Исупов В.П. 292

К

Казаков В.В. 57, 146, 211
Кайтох Ц. 77
Калгин А.В. 91, 93
Калева Г.М. 379
Каллаев С.Н. 77, 213, 247,
269
Калугина О.Н. 186
Камынин А.А. 283
Карпенков Д.Ю. 272
Карташев А.В. 96, 189
Каширин М.А. 91
Квятковский О.Е. 24, 98
Керимова Э.М. 166
Кидяров Б.И. 119, 387
Киселев Д.А. 311, 355, 383
Кислова И.Л. 272
Князев М.Н. 288
Ковалевский В.И. 244, 387
Козин Р.В. 262
Козлова А.П. 214, 216
Козлова Н.С. 214, 216
Козловский В.Ф. 230
Козырев А.Б. 389
Колесникова Е.М. 285
Командин Г.А. 361

Константинова Я.Б. 181,
243
Константинов Г.М. 181,
184, 193, 243, 263, 385
Королева Е.Ю. 343
Королева М.С. 237
Короткова Т.Н. 55, 100
Коротков Л.Н. 55, 100
Котова Н.М. 114
Коханчик Л.С. 31
Кочарова А.Г. 43
Кочергин И.В. 322
Крузина Т.В. 258
Крук А.А. 182, 224
Крылов А.С. 287
Крылов А.С. 157, 170, 253
Крылова С.Н. 253
Крылова С.Н. 157
Ксенич С.В. 355, 383
Кубасов И.В. 311, 324, 383
Кубрин С.П. 116, 292
Кузнецова Ю.В. 81
Кузнецов В.Г. 179
Кузнецов Д.К. 332
Кузнецов Д.С. 369
Кумзеров Ю.А. 343
Куприянов М.Ф. 271
Кхабири Г. 163

Л

Лавров П.П. 346
Лавров С.Д. 31
Лазарев А.П. 52
Лазарев В.В. 22, 41, 356
Лалетин Р.А. 255
Лапташ Н.М. 43, 59, 61, 106
Лебедев А.И. 230, 358
Левицкий 55
Лександровский А.С. 170
Леонов В.А. 283
Леонтьев И.Н. 153
Леонтьев Н.Г. 153
Лиховая Д.В. 55
Лобов А.И. 299, 375
Луговая М.А. 184, 193, 385
Лутохин А.Г. 179, 246
Льву Тхи Ньян 75

М

Макаев А.В. 375
Макарова И.П. 27
Макарьев Д.И. 184, 193,
263, 377

Максимов А.В. 57, 146, 211
Максимова К.Ю. 337
Максимова О.Г. 57, 146, 211
Малинкович М.Д. 383
Малинкович М.Д. 311, 324,
355

Малиновский В.К. 244, 387
Малицкая М.А. 179, 244
Малышкина О.В. 197
Малышкина О.В. 186, 237,
317

Малышкин Ю.А. 186
Мамин Р.Ф. 137, 257
Мануилов М.Б. 369
Марков А.В. 290
Марков Ю.Ф. 102, 139

Маслова О.А. 131
Мастропас З.П. 104, 351
Медведева Н.Ю. 209
Медников С.В. 75
Мельникова С.В. 43, 59, 106
Меределина Т.А. 337
Мигачев С.А. 257
Мишинский А.Ю. 108, 337
Миловидова С.Д. 117, 218,
220, 226, 228

Мингалиев Е.А. 375
Мировицкий В.Ю. 102
Мисюль С.В. 61, 65, 89, 246
Митаров Р.Г. 77, 269
Михалева Е.А. 373
Михалёва Е.А. 9, 189
Михашенок Н.В. 189
Мишина Е.Д. 31, 35
Молокеев М.С. 43, 61, 65,
89, 246

Мосунов А.В. 191, 379
Мустафаева С.Н. 166
Мухортов В.М. 163
Мыльников И.Л. 288
Мэттью Р. 191
Мясников Э.Н. 104

Н

Набережнов А.А. 343
Настулявичус А.А. 57
Н.А. Теплякова 224
Науменко А.А. 184, 193, 385
Нгуен Хоай Тхьонг 117
Нгуен Х.Т. 218, 220, 226
Негашев С.А. 297, 328
Нерадовский М.М. 326,

330, 332

Нестеренко Л.П. 345, 360
Нойкин Ю.М. 369
Нордблад П. 191
Нураева А.С. 45, 204, 309

О

О.В. Макарова 224
Овчинникова Г.И. 85
Олехнович Н.М. 116
олицына О.М. 319
Омаров З.М. 77, 213, 269
Орешонков А.С. 157, 168,
253
Орлова Е.И. 127, 222
орманис К. 247

П

Павелко А.А. 110
Павленко А.В. 177, 290
Павлова Ю.В. 288
Павлов С.В. 63, 112
Павловский М.С. 159, 172
Палатников М.Н. 182, 224
Палицын И.С. 297, 328
Палто С.П. 22, 41, 356
Пархоменко Ю.Н. 355
Пахомов А.Ю. 345
Пахомов О.В. 288
Педько Б.Б. 81, 83, 321
Пелегов Д.В. 262
Первухина Н.В. 387
Петржик Е.А. 307
Петухова Д.С. 45, 204, 309
Печерская Р.М. 339
Пийр И.В. 237
Пикуль О.Ю. 182, 224
Пинегина О.А. 262
Писарев Р. В. 12
Погорельцев Е.И. 43, 61, 96
Подгорный Ю.В. 114, 346
Пожидаев Е.П. 37
Позднякова Т.А. 149
Политова Е.Д. 191, 379
Полякова И.Ю. 85
Попов А.Н. 220
Попов С.А. 258
Поправко Н.Г. 228
Породинков О.Е. 361
Посадова Е. 197
Пронин И.П. 363
Протасов К.И. 293
Пряхина В.И. 297, 328

Пугачев А.М. 244, 387
Пугачев С.И. 317
Пушкарёв А.В. 116
Пятаков А.П. 11

Р

Радионон Н.В. 33
Радюш Ю.В. 116
Раевская С.И. 116, 179, 244,
246, 255, 292
Раевский И.П. 20, 116, 155,
179, 244, 246, 255, 277,
292
Разумная А.Г. 131
Разумов С.В. 389
Разумовская О.Н. 267
Резниченко Л.А. 67, 73, 121,
123, 269, 290
ринский Б.М. 360
Риттер С. 191
Рогазинская О.В. 117, 218,
220, 226, 228
Рогинский Е.М. 102, 139
Рожков А.Ф. 119, 387
Рудская А.Г. 271
Рыбьянец А.Н. 181, 184, 193,
243, 263, 377, 385

С

Саблина К.А. 189
Садыков М.Ф. 257
Садыков С.А. 77, 213, 247
Садыков Х.А. 121, 369
Санникова М.С. 311
Сафонов И.Н. 65
Сахаров С. 239
Сахненко В.П. 89
Свербиль П.П. 47
Сегалла А.Г. 379
Семенов А.А. 288
Сент-Грегуар П. 345, 348
Сергеева О.Н. 363
Серегин Д.С. 114, 353, 361
Серегин М.С. 343
Сигов А.С. 52, 114, 346, 353,
361
Сидак В.М. 258
Сидоркин А.А. 360
Сидоркин А.С. 117, 218,
220, 226, 228, 345, 348,
360
Сидоров Н.В. 182, 224
Сизов А.С. 341

Симинел Н.А. 216
Ситало Е.И. 246
Ситников А.В. 91
Слущинская И.А. 230
Смирнова Е.П. 239
Смирнов М.Б. 139
Смирнов М.М. 299, 332
Смоленцев Н.Ю. 260
Солдатов А.В. 260
Солнышкин А.В. 272, 277,
363
Сопит А.В. 232, 255
Сорокина К.Л. 125
Сорокина Н.И. 222
Сороков С.И. 55
Сотников А. 239
Софронова С.Н. 287
Спектор И.Е. 361
Сташенко В.В. 116, 292
Стефанович С.Ю. 379
Стрикина Е.А. 170
Струков Б.А. 49
Суровцев Н.В. 26, 244
Суханич Я. 258
Сухарина Г.Б. 260
Сысоева А.А. 343

Т
Таганцев А.К. 15, 17
Таланов М.В. 264
Таланов М.В. 123
Теллгрэн Р. 191
Темеров В.Л. 279
Теплякова Н.А. 182
Терех В.В. 322
Титов В.В. 179, 246, 292
Титов С.В. 67
Тихонов Ю.А. 131
Толстихина А.Л. 85, 125,
312
Толстых Н.А. 201, 235
Трубицын М.П. 164, 258
Тумаркин А.В. 389
Турик А.В. 290
Турьгин А.П. 293, 330
Тюрнина А.Е. 262

У
Ушаков А.Д. 326

Ф
Ферзилаев Р.М. 213
Филимонов А.В. 87, 153

Флёров И.Н. 9, 43, 61, 96,
100, 189, 373
Флягина Е.М. 126
Фокин А.В. 100

Х
Хазамов Т.А. 45, 53
Харитоновна Е. П. 127
Хасбулатов С.В. 67
Холкин А.Л. 293, 330

Ч
Чарная Е.В. 337
Чезганов Д.С. 299, 305, 332
Черепяхин А.В. 33, 170
Чернышов Д. 153
Чернышов Д.Ю. 17, 87
Чувакова М.А. 334
Чулакова В.О. 319
Чумак В.А. 166

Ш
Шабанов А.В. 253
Шабанов В.М. 67
Шахура И.Е. 129
Шацкая Ю.А. 108
Шашков М.С. 237
Швецова Н.А. 193
Швецова Н.А. 181, 184, 243,
263, 385
Шейкин О.П. 232
Шелег А.У. 166
Шереметьева Ю.А. 391
Шерстюк Н.Э. 35
Шилкина Л.А. 67, 73, 110,
123, 177, 267
Шилова Г.В. 251
Шинкоренко А.С. 172
Широков В.Б. 264, 365
Шихова В.А. 262
Шишкина Е.В. 204, 326
Шнайдштейн И.В. 49
Шонов В.Ю. 246
Шумилова Е.И. 363
Шур В.Я. 29, 45, 53, 204,
262, 293, 297, 299, 301,
305, 309, 326, 328, 330,
332, 334, 375, 391

Ю
Юдин С.Г. 22, 41, 356
Юзюк Ю.И. 19, 131, 163, 365
Юрков А.С. 141

Юрченко С.О. 47
Юсупов Р.В. 257
Юферев В.С. 353

Я
Яковлев О.В. 341
Яничев А.А. 182

XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков
ВКС - XX

Сборник трудов конференции

Компьютерная верстка: Шайхутдинова А.В.

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения
Российской Академии Наук - ИФ СО РАН, 2014 г.

Типография ИФ СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок 50, строение 38

Подписано в печать 16.07.2014 г. Тираж 150 экз.